H. W. VAN DER MAREL

BIJDRAGE TOT DE KENNIS VAN DE KATIONEN- EN ANIONEN-ADSORPTIE VAN TROPISCHE EN NEDERLANDSCHE GRONDEN

A STUDY ON THE CATION- AND ANION-ADSORPTION OF TROPICAL AND DUTCH SOILS

08201.86

BIJDRAGE TOT DE KENNIS VAN DE KATIONEN- EN ANIONEN-ADSORPTIE VAN TROPISCHE EN NEDERLANDSCHE GRONDEN

A STUDY ON THE CATION- AND ANION-ADSORPTION OF TROPICAL AND DUTCH SOILS

PROEFSCHRIFT

TER VERKRIJGING VAN DEN GRAAD VAN

DOCTOR IN DE LANDBOUWKUNDE

OP GEZAG VAN DEN RECTOR-MAGNIFICUS DR D. L. BAKKER, TE VERDEDIGEN TEGEN DE BEDENKINGEN VAN EENE COMMISSIE UIT DEN SENAAT DER LANDBOUWHOOGESCHOOL TE WAGENINGEN OP

DONDERDAG 11 APRIL 1935 TE 15 UUR

DOOR

H. W. VAN DER MAREL

H. VEENMAN & ZONEN — WAGENINGEN — 1935

Dit proefschrift met stellingen van

HERMAN WILLEM VAN DER MAREL

landbouwkundig ingenieur, geboren te Tjitjoeroeg (Java) den 24sten October 1904, is goedgekeurd door den promotor Ir J. HUDIG, hoogleeraar in de scheikunde en de bemestingsleer.

De Rector-magnificus der Landbouwhoogeschool,

DR D. L. BAKKER.

Wageningen, 21 Februari 1935.

Het is mij een genoegen, op deze plaats aan allen die tot mijn wetenschappelijke en praktische vorming hebben bijgedragen, mijn hartelijken dank te betuigen. Dit geldt in het bijzonder,

U hooggeachte Promotor, U die dadelijk bereid waart om mij werkgelegenheid in Uw laboratorium af te staan, nadat mijn pas begonnen loopbaan in de suikerindustrie op Java, door de crisis plotseling werd afgebroken. Uw rijke ervaring, Uw scherpe kritische opmerkingen en Uw vooruitzienden geest, waren mij tot grooten steun bij dit onderzoek betreffende het nog zoo weinig bekende terrein van de Bodemscheikunde.

U hooggeachte ABERSON, die mij de beginselen bijbracht van de Bodemscheikunde en mijn belangstelling voor deze wetenschap wist op te wekken.

Veel dank ben ik verschuldigd aan den Heer F. SIEWERTZ VAN REESEMA, Landbouwkundig Adviseur van de N.V. Cultuur-Maatschappij der Vorstenlanden, voor de waardevolle collectie Java-grondsoorten, die aan het Landbouwscheikundig Laboratorium werd afgestaan.

Ook mijn oom Dr J. P. VAN DER MAREL, die mij behulpzaam was bij het op schrift stellen van de verschillende gegevens, betuig ik hierbij mijn erkentelijkheid.

Rest mij nog een woord van dank aan het personeel van het Landbouwscheikundig Laboratorium.

INHOUD

Blz.

INLEIDING 1

KATIONENADSORPTIE

I. De gevolgde methodiek bij de percolatieproeven 8

II. Kationenadsorptie bij percolatie van den grond met neutraal en zwak zuur reageerende chloriden en nitraten 12

III. Kationenadsorptie bij percolatie van den grond met zwak alkalisch reageerende acetaten 20

IV. Kationenadsorptie na voorafgaande behandeling van den grond met Barium- en Calciumhydroxyde 38

V. Kationenadsorptie na voorafgaande percolatie van den grond met 1/20 N. HCl („H klei") 47

VI. Kationenadsorptie bij percolatie van den grond met Mangaan-, Aluminium, en IJzer- (ferri-ferro) chloride 60

VII. Het begrip „Kationenwaarde" gezien in verband met het totaal oppervlak van de anorganische deeltjes in den grond 72

VIII. Kationenadsorptie na aantasting van den grond met zoutzuur (s.g. 1,035) volgens VAN BEMMELEN 81

IX. Onderzoek naar de mogelijkheid, om de complex-bezetting volgens de vlug te behandelen schudmethode van VAGELER te bepalen 88

X. Enkele gegevens omtrent het adsorptievermogen van den humus in de onderzochte gronden 95

ANIONENADSORPTIE

XI. Adsorptie van het Cl- en SO_4-ion. 97

XII. Adsorptie van het PO_4-ion. 103

BIJLAGE

Omschrijving van de onderzochte gronden benevens enkele gegevens over de physische en chemische samenstelling..... 129

SUMMARY 142

STELLINGEN

I

De „Kationenwaarde" van den humus vrij gemaakten grond houdt nauw verband met het actieve oppervlak van de anorganische deeltjes.

II

Om het gehalte aan geadsorbeerde „basen" in het adsorptie-complex aan te geven, moet de hoeveelheid geadsorbeerde „basen" uitgedrukt worden in procenten van de „kationenwaarde".

III

Bij gebruik van alkalisch reageerende reagentia voor de bepaling van de „adsorptiecapaciteit" van den grond, wordt behalve het kation ook alkali geadsorbeerd („alkalische adsorptie").

IV

De methode VAGELER, voor het vaststellen van de totale hoeveelheid door een verdringingsvloeistof te vervangen kation, is onbruikbaar.

V

Indien de anionen Cl, SO_4 en PO_4 door den grond vastgelegd worden, berust zulks grootendeels op chemische binding.

VI

Vooral in Bodemscheikundige verhandelingen is het verloop van een chemische reactie in een heterogeen systeem, vaak op onjuiste wijze geïnterpreteerd.

VII

Alvorens tot den aanleg van een vakkenproef met superfosfaat wordt overgegaan, is het gewenscht een onderzoek in te stellen naar de hoeveelheid en vorm, waarin ijzer- en aluminium in den grond voorkomen.

VIII

Indien bij de verdringing van het waterstof-ion uit het adsorptiecomplex de „zoutschok" optreedt, dan kan deze een belangrijke rol spelen in het verweeringsproces van den grond.

IX

In humeuse gronden komt fosforzuur voor de plant hoofdzakelijk beschikbaar ten gevolge van microbiologische processen.

X

Voor streken die in klimaat sterk afwijken van Pasoeroean (o.a. Banjoemas), dient de selectie van alle zaailingen uit bepaalde suikerrietkruisingen, in die streek zelve te geschieden.

XI

Toepassing van de Toelanggan-methode heeft voor groote suikerfabrieken geen zin; hier zal de refractometrische tuinbemonsteringsmethode (LEVERT c.s.) stellig uitkomst brengen.

INLEIDING

Het scheikundig bodemonderzoek heeft zich in den aanvang bepaald tot het extraheeren van den grond met sterke zuren. Men ging daarbij uit van de gedachte, dat de hoeveelheid plantenvoedende stoffen, welke door aantasting van den grond met sterke zuren in oplossing wordt gebracht, een aanwijzing zou zijn voor de mate waarin de grond in de behoefte van de plant kon voorzien.

Reeds in 1850 toonde THOMAS WAY [1]) aan, dat goede vruchtbare klei de kationen NH_4, Na, K, Mg en Ca op een eigenaardige wijze heeft gebonden. Deze zijn nl. niet vast gebonden, zooals bij onoplosbare verbindingen het geval is, doch ze worden door het kation van een zoutoplossing gemakkelijk verdrongen. Het merkwaardigste is, dat de omwisseling van de kationen in aequivalente hoeveelheden geschiedt. Wordt nl. klei gepercoleerd met een oplossing van $CaCl_2$, dan wordt het daarin aanwezige geadsorbeerde NH_4-, Na-, K- en Mg-kation verdrongen en wordt juist zooveel calcium-ion door de klei vastgelegd, als overeenkomt met de som der verdrongen kationen in aequivalenten uitgedrukt. Het opmerkelijke van dit verschijnsel is ook, dat de reactie momentaan verloopt en dat de snelheid onafhankelijk blijkt te zijn van de temperatuur. Deze gang van zaken was niet in overeenstemming met het verloop van de toenmaals bekende chemische reacties, die in oplossingen bestudeerd werden. In dien tijd hechtte men dan ook weinig waarde aan de door WAY beschreven omwisselingsverschijnselen, daar zij in geen enkel verband stonden met de toenmaals bekende chemische reacties, ja, zelfs hield LIEBIG de door WAY beschreven omwisselingsverschijnselen voor „*bedenkelijke fantasieën*". [2])

Ruim twintig jaren later [3]) bestudeerde VAN BEMMELEN [4]) de omwisselingsverschijnselen van den grond. Hij kwam tot de conclusie, dat de oorzaak ervan gelegen is in een kolloidale aluminium-kiezelzuur-verbinding, welke in verdunde zuren oplosbaar is en waaraan hij de benaming silicaat A gaf. Doch ook aan het onderzoek van VAN BEMMELEN werd toenmaals weinig beteekenis gehecht. Men ging rustig voort met het extraheeren van den grond in zijn geheel met sterke zuren.

Tenslotte begon men echter meer en meer in te zien, dat door behandeling van den grond met sterke zuren ook plantenvoedende stoffen werden ontsloten, die bij de natuurlijke verweering van den grond voor de plant grootendeels on-

---

[1]) WAY, J. TH., Journ. Royal Agricult. Soc. England, **11**, 313 (1850); **13**, 123 (1852); **15**, 491 (1854).

[2]) Door G. WIEGNER wordt een en ander uitvoerig behandeld in Journ. of the Soc. of Chemical Industry, 1931.

[3]) In dezen tusschentijd werd o.a. door RAUTENBERG de omwisselingsverschijnselen bestudeerd van de verbinding, die verkregen werd door samenvoeging van kiezelzuur, alkaliën, aluminiumchloride en calciumchloride.

[4]) BEMMELEN, J. M. VAN, „Das Absorptionsvermögen der Ackererde". Landw. Versuchsstat., **21**, 135–184 (1878).

bereikbaar bleven. Toen volgde een tijd, dat getracht werd de hoeveelheid in den grond aanwezige plantenvoedende stoffen te bepalen met zwakke zuren (citroenzuur-DEYER; koolzuur-MITSCHERLICH) dus met middelen, welke naar men dacht meer overeenkwamen met die, welke bij de natuurlijke verweering van den grond hun invloed doen gelden, of die, welke door de wortelwerkzaamheid worden gevormd. Deze extractieperiode met verdunde zuren sloot af met een groote hoeveelheid statistische gegevens, waarbij voor een bepaalde streek en voor een bepaalde voedingsstof, minimum werkingsgrenzen werden vastgesteld.

Aangezien slechts een beperkt aantal gronden, te weten de extrême gevallen, door de extractiemethoden met verdunde zuren konden worden omvat, en men juist overwegend tusschengevallen ter beoordeeling krijgt, verloor ook deze methode veel aan waarde. In de laatste twintig jaren geraakte dan ook de ontdekking van THOMAS WAY weer meer op den voorgrond, want men zag in, dat juist de kennis van het adsorptiecomplex van den grond, waarin gemakkelijk te verdringen plantenvoedende stoffen aanwezig zijn, van het grootste belang was. Immers men heeft leeren begrijpen, dat juist dat deel van den grond, hetwelk uitwisselingsverschijnselen vertoont, als plantenvoedingsstofbuffer dient tusschen, éénerzijds de oplossing waaruit de plant haar behoefte aan een voedingsstof dekt en anderzijds de bij de natuurlijke verweering van den grond plantenvoedingsstoffen leverende mineralen. Meerdere kennis omtrent het wezen van het adsorptiecomplex en de wetten die bij de omwisselingsreactie optreden, is dan ook een eerste vereischte om gebreken van den grond te kunnen opsporen.

Bij dit onderzoek kon de landbouwscheikunde in ruime mate gebruik maken van de verschillende onderzoekingen op kolloidchemisch gebied, waarvan de grondslagen o.a. door FREUNDLICH [1]) zijn gelegd.

Standaardwerken over het adsorptiecomplex in den grond verschenen van de hand van GEDROIZ [2]) en WIEGNER [3]), die beiden levendig aan het onderzoek deelnamen. Uitgebreide literatuuropgaven komen daarin voor, o.a. van de Amerikaansche school. In het „Lehrbuch der allgemeinen Bodenkunde" van A. STEBUTT, wordt hetgeen voor de fundamenteele kennis van den grond van belang is, goed behandeld.

Daarnaast werden door een reeks onderzoekers methoden aangegeven om de kationenbezetting van het adsorptiecomplex te onderzoeken en quantitatief te bepalen. Voorzoover die voor het hier behandelde van belang zijn, zullen ze in den loop van deze verhandeling aangehaald worden.

Zooals immer bij een jonge wetenschap het geval is, worden vele feiten genoemd en bestaat er weinig overeenstemming tusschen de verschillende methoden. Een kort overzicht van de verschillende beginselen, die gebruikt worden bij de methoden om een inzicht te verkrijgen in de kationenbezetting van het adsorptionscomplex, volgt hieronder.

---

[1]) FREUNDLICH, D. H., „Die Kapillarchemie", Leipzig, 1909.
[2]) GEDROIZ, K. K., „Der adsorbierende Bodencomplex", 1929.
[3]) WIEGNER, G., „Boden und Bodenbildung", 1931.

1e Bij de bepaling van de geadsorbeerde kationen afzonderlijk of hun som, met uitzondering van het waterstof-ion, geschiedt de verdringing van die ionen met een oplossing van NH_4Cl, $BaCl_2$ of NaCl, meestal ter sterkte van 1 Normaal.

2e De geadsorbeerde waterstof-ionen worden bepaald door behandeling van den grond met oplossingen van zouten, die aanleiding geven tot een zwak alkalische reactie als gevolg van hydrolyse; dit zijn zouten van zwakke zuren. Meestal gebruikt men een oplossing van Na- of Ca-acetaat ter sterkte van 1 Normaal. Bij de omwisseling komt dan o.a. het zwak gedissocieerde azijnzuur vrij, hetwelk met loog wordt getitreerd.

3e De som van de kationen, met inbegrip van het waterstof-ion, wordt meestal uitgedrukt door de zoogenaamde „Adsorptiecapaciteit" van den grond. Door HISSINK [1]), GEHRING-WEHRMAN [2]) e.a. werden verschillende methoden uitgewerkt om de totale hoeveelheid te verdringen kation, inclusief het H-ion, te kunnen bepalen. De aldus bepaalde „adsorptiecapaciteit" zou dan een constante grootheid van den grond aangeven, welke gebruikt kon worden om verschillende gronden met elkaar te vergelijken.

Wat betreft de gevolgde methodiek bij de omwisseling van de kationen, kunnen duidelijk twee principes onderscheiden worden, t.w. het schud- en het percolatieprincipe. Aan beide zijn bezwaren verbonden, welke hieronder nader worden uiteengezet.

Schudprincipe. Hierbij wordt een zekere hoeveelheid grond met verschillende hoeveelheden verdringingsmiddel geschud en wordt uit de verschillende evenwichtsinstellingen berekend, hetgeen door een oneindige hoeveelheid van het gebruikte verdringingsmiddel uit den grond kan worden verdrongen (zie de formule van VAGELER [3]) en de constante titratiefactor van DAIKUHARA [4])).

Voor de omwisselingsreactie zijn door verschillende onderzoekers formules opgesteld, o.a. door FREUNDLICH [5]), ROTHMUND-KORNFELD [6]), WIEGNER [7]) en VAGELER [3]), welke echter onderling geheel van elkaar afwijken. De genoemde formules zijn alle, met uitzondering van die van ROTHMUND-KORNFELD, experimenteel gevonden.

De formule van FREUNDLICH is als volgt:

$$x = Kc^{\frac{1}{p}}$$

x = de hoeveelheid ingewisseld kation in aequivalenten per gram materiaal.
c = de hoeveelheid kation in de eindconcentratie, in aequivalenten per 1000 cc oplossing.
K en $\frac{1}{p}$ zijn constanten.

---

[1]) HISSINK, D. J., Transact. of the Faraday Soc., **20**, 551–565 (1924/1925).

[2]) GEHRING, H. und WEHRMANN, O., Zeitschr. f. Pflanzenernährung Düng. und Bodenk. A, **8**, 321 (1927).

[3]) VAGELER, P. W. E. und WOLTERSDORF, J., Zeitschr. f. Pflanzenernährung Düng. und Bodenk. A, **15**, 329 (1930); A, **16**, 184 (1930).

[4]) DAIKUHARA, G., Bullet. Imp. Centr. Agr. Exper. Station, Japan, **2**, 18 (1914).

[5]) FREUNDLICH, D. H., „Die Kapillarchemie", Leipzig, 1909.

[6]) ROTHMUND, V. und KORNFELD, G., Zeitschr. f. anorgan. u. Allg. Chem., **103**, 129–163 (1918).

[7]) WIEGNER, G. und JENNY, H., Kolloid Chem. Beihefte, **23**, 428–472 (1927).

De formule van ROTHMUND-KORNFELD [1]) is als volgt:

$$\frac{x}{U-x} = K\left(\frac{c}{x}\right)^{\frac{1}{p}}$$

U = de maximaal hoeveelheid uitwisselbaar kation in aeq.val. per gram materiaal.
(Zie voor de beteekenis van x, c, K en $\frac{1}{p}$ hetgeen bij de formule van FREUNDLICH is vermeld.)

De formule van WIEGNER is als volgt:

$$x = a - c = K\left(\frac{c}{a-c}\right)^{\frac{1}{p}}$$

a = de beginconcentratie in aeq.val. per 1000 cc oplossing.
(Zie voor de beteekenis van x, c, K en $\frac{1}{p}$ hetgeen bij de formule van FREUNDLICH is vermeld.)

De formule van VAGELER is als volgt:

$$x = \frac{Sa}{a + qS}$$

S = de maximale hoeveelheid uitwisselbaar kation in aeq.val. per gram materiaal.
q = een voor elken grond typischen modulus.
(Zie voor de beteekenis van x hetgeen bij de formule van FREUNDLICH is vermeld en voor a, hetgeen bij de formule van WIEGNER is aangegeven.)

Kortgeleden is de toepasbaarheid van de verschillende formules bij de omwisselingsreactie onderworpen aan een kritisch onderzoek door WEISZ. [2]) Uit dat onderzoek bleek, dat de geheele omwisselingsreactie eigenlijk door geen enkele formule kan worden omvat.

WEISZ merkt daaromtrent het volgende op (zie blz. 95–96):

„Die bisher vorgeschlagenen Formeln (speziell geprüft wurden die Formeln von FREUNDLICH, WIEGNER, ROTHMUND–KORNFELD und VAGELER) können innerhalb bestimmter Bereiche, die abgegrenzt werden, mit Erfolg benutzt werden. Die Formel von ROTHMUND–KORNFELD hat das weiteste Gültigkeitsgebiet; denn sie beschreibt sowohl Versuche mit reinen Permutiten, als auch solche mit gemischten. Ihre numerische Anpassung ist allerdings nur mittelmässig; ihr Hauptfehler ist, dass der Verdünnungseinfluss durch Wasserzusatz beim Umtausch verschiedenwertiger Ionen nicht richtig wiedergegeben wird.

Die Formel von FREUNDLICH, die nicht speziell für den Basenumtausch aufgestellt ist, gestattet meistens numerisch bessere Anpassung als die Formel von ROTHMUND–KORNFELD. Sie ist einfach und übersichtlich; aber sie beschreibt den Einfluss des Wasserzusatzes bei der Verdünnung nicht richtig, ferner hat sie kein endliches Maximum des Umtausches. Ihr Anwendungsgebiet ist kleiner als das der Formel von ROTHMUND–KORNFELD.

Die Formel von WIEGNER ist funktionell identisch mit der von FREUNDLICH. Sie gibt den Einfluss beim Verdünnen der Gleichgewichtslösung richtig wieder, damit ist ihr Anwendungsbereich grösser als das der FREUNDLICHschen Formel; aber es ist kleiner als das der Formel von ROTHMUND–KORNFELD; denn die WIEGNERsche Formel enthält — wie die von FREUNDLICH — keine Aussage über das Ionenverhältnis am Permutit. Ihre numerische Anpassung an die Versuchsdaten ist schlechter als bei der FREUNDLICHschen Formel, aber etwas besser als bei der ROTHMUNDschen. Sie hat — wie die FREUNDLICHsche Formel — kein endliches Maximum.

---

[1]) Door ROTHMUND–KORNFELD afgeleid uit de formule van GANS (zie GANS, R., Centralblatt f. mineralog. Geolog. und Paläontolog., 1913, blz., 699– 728.)

[2]) WEISZ, L., „Der Kationenumtausch an Permutiten und seine Formulierung", Proefschrift Zürich, 1932.

Die Formel von VAGELER, die die Anpassung an die Versuchsdaten in Form einer gleichseitigen Hyperbel, ähnlich wie die alte Formel von WOLFF, zu erreichen versucht, sagt zunächst nichts über die Gleichgewichtskonzentration — im Gegensatz zu den drei anderen Formeln — aus; sie sucht nur einen Zusammenhang zwischen Anfangskonzentration, Sättigung und eingetauschter Ionenmenge herzustellen. Die Formel ist für bestimmte Versuchszwecke sehr praktisch, sie gestattet im Rahmen einer begrenzten Versuchsreihe die beste numerische Anpassung; aber sie versagt in der Deutung des sog. Sättigungsmaximums, das, wie neuere Versuche ergeben, bei wechselnder Anfangskonzentration nicht konstant ist und sie besagt nichts über wechselnde Ionenmengen im Permutit. Sie hat ein endliches Maximum."

Percolatieprincipe. Dit principe heeft het groote voordeel, dat men met een afloopende reactie te doen heeft. Bij gebruik van een dikke laag grond doet zich echter het geval voor, dat de verdringingsvloeistof, welke boven op den grond druppelt, door de optredende omwisselingsreactie spoedig een andere samenstelling verkrijgt; derhalve wordt de daaronder liggende grond met een mengsel van verdringingsvloeistof en omwisselingsproduct gepercoleerd. Doel van dit onderzoek was dan ook o.a. na te gaan, of deze schijnbaar heterogene reactie tenslotte tot een eindtoestand kon leiden, die onveranderlijk hetzelfde resultaat oplevert.

Dit te onderzoeken is daarom van belang, omdat men dan eventueel alle bezwaren aan de evenwichtsreacties verbonden, kan uitschakelen en vooral ook den duur van de analyse bekorten.

Algemeen wordt aangenomen, dat de zetel van het adsorptievermogen van den grond in het adsorptiecomplex ligt, dat weer een uitvloksel is van kiezelzuur en aluminiumhydroxyde in verschillende verhoudingen. Zonder nu op deze plaats te beslissen of de aangegeven oorzaak de juiste is, dan wel dat de kleine mineraalfragmenten in den grond reeds adsorptievermogen bezitten, kan worden in twijfel getrokken dat tropische gronden, welke in lateritischen zin verweerd zijn, d.w.z. gronden welke door verweering kiezelzuur en metaalkationen in sterke mate hebben verloren, nog voldoende adsorptievermogen bezitten. Ook heeft bij tropische gronden, welke in lateritischen zin verweerd zijn, ophooping plaats gehad van de positieve kolloiden ijzer en aluminiumhydroxyde, zoodat dan ook denkbaar is, dat bij deze gronden de *anionen*-adsorptie meer op den voorgrond zou treden. De anionen-adsorptie is voor den landbouwkundige van groot belang, vooral wat betreft het PO_4- en het Cl-ion [1]) en wel om het volgende: Indien anionen in omwisselbaren vorm in den grond aanwezig zijn, kunnen ze gemakkelijk door de plant worden opgenomen, daarentegen is zulks in mindere mate het geval met de anionen, welke door den grond chemisch zijn gebonden.

Aanvankelijk bestond het plan om de proeven op deze wijze op te zetten, dat de qualitatieve en quantitatieve eigenschappen der adsorptiecomplexen direct konden worden vergeleken. Daartoe was noodig, dat de hoeveelheid actief materiaal (fractie $< 2\ \mu$ of $< 10\ \mu$) in den grond, nauwkeurig kon worden bepaald. Zulks was echter niet mogelijk, aangezien sterk verweerde gronden in de fijnere fracties veel inactief materiaal bevatten en wel in den vorm van ijzer- en aluminium-

---

[1]) Het Cl-ion speciaal voor de tabakscultuur, omdat de brand van de tabak o.a. afhankelijk is van het chloorgehalte.

hydroxyde. Derhalve werd bij het onderzoek van de adsorptiecomplexen uitgegaan van een bepaalde hoeveelheid grond en niet van een bepaalde hoeveelheid actief materiaal.

Het was noodig goede grondtypen uit te zoeken en vooral gronden te nemen waarvan productieresultaten bekend waren. Een korte beschrijving van de vier tropische (afkomstig uit Java) en de twee Nederlandsche gronden, welke voornamelijk werden gebezigd, gaat hier vooraf (zie voor enkele gegevens omtrent de physische en chemische samenstelling van deze grondsoorten de Bijlage; blz. 129 e.v.).

Java-gronden.

Afkomstig van het areaal, behoorende tot de suikerfabriek Rewoeloe, Gouvernement Djokjakarta, Java.

Soember bovengrond (analyse nos 1/2).

Zeer vruchtbare, lichte vulkanische aschgrond, op het oog weinig verweerd. Kleur grijs. Structuur los. Diepte gestoken monster 0–60 cm.

Soember ondergrond (analyse nos 3/4).

Lichte vulkanische aschgrond met veel grint (> 2 mm). Op het oog weinig verweerd. Kleur grijs. Structuur los. Diepte gestoken monster 60–100 cm.

Koenden bovengrond (analyse nos 5/6).

Zware, middelmatig vruchtbare kleigrond. Op het oog verweerd. Kleur bruin. Structuur compact. Diepte gestoken monster 0–50 cm.

Koenden ondergrond (analyse nos 7/8).

Zware kleigrond met concreties; op het oog sterk verweerd. Kleur lichtbruin. Structuur compact. Diepte van het gestoken monster 50–100 cm. De concreties hadden een grillig gevormd uiterlijk en vielen bij samendrukken gemakkelijk uitéén in een fijn poeder, waarin verschillende witte en donkere punten voorkwamen. Bij onderzoek bleek (zie blz. 137), dat in de concreties ophoopingen voorkomen van ijzerhydroxyde, mangaanhydroxyde en kiezelzuur.

Het is de vraag of hier van concreties in eigenlijken zin mag worden gesproken. De mogelijkheid bestaat nl., dat we hier te maken hebben met doorverweerde gesteenteresten (het soort gesteente kon niet meer worden vastgesteld), waarin sterke dislocaties voorkomen; ja, zelfs ophoopingen van bepaalde constituenten.

Nederlandsche gronden.

Etten (analyse nos 9/10).

Zware onvruchtbare kleigrond, afkomstig uit de omgeving van Etten bij Ter-Borg (Gelderland). Oude IJsselformatie, op het oog verweerd. Kleur bruin. Structuur los. Diepte van het gestoken monster 0–25 cm.

Rha (analyse nos 11/12).

Lichte middelmatig vruchtbare kleigrond, afkomstig uit de omgeving van Rha bij Steenderen (Gelderland). Vermoedelijk betrekkelijk Nieuwe IJsselformatie, nl. door recente overstroomingen vernieuwd; echter zijn hierover geen bijzondere gegevens te verkrijgen. Op het oog weinig verweerd. Kleur bruin. Structuur los. Diepte gestoken monster 0–25 cm.

Calciumcarbonaat werd in de onderzochte gronden alléén aangetroffen bij den grond Analyse nos 11/12, welke daarvan slechts sporen bevatte.

Het humusgehalte, dat volgens de methode ISCHTSCHEREKOW [1]) werd bepaald, bedroeg het volgende:

Analyse Nos 1/2	0,5%	Analyse Nos 7/8	0,3%
„ Nos 3/4	0,4%	„ Nos 9/10	2,6%
„ Nos 5/6	0,4%	„ Nos 11/12	1,5%

Door opeénvolgend vochtig maken en drogen, werden de gronden eerst met de hand verkruimeld en daarna gezeefd (maaswijdte zeef 2 mm). Alléén de gezeefde grond werd voor de analyses gebruikt.

---

[1]) GEDROIZ, K. K., „Chem. Bodenanalyse", blz. 28.

KATIONENADSORPTIE

I. DE GEVOLGDE METHODIEK BIJ DE PERCOLATIEPROEVEN

In het kort komt de percolatiemethode, zooals deze door Prof. HUDIG (Wageningen) wordt aangegeven, op het volgende neer:

Een zekere hoeveelheid grond wordt in een mortier met kwartszand vermengd, waarbij „fijnwrijven" van den grond zooveel mogelijk wordt vermeden. Dit mengsel brengt men in een van onderen uitgetrokken percolatiebuis, die met glaswol los verstopt is en waarop een laag kwartszand is gelegd van ± 3 cm. Bij de vulling mag het mengsel niet ontmengen. Deze menglaag wordt afgedekt door een laag kwartszand van ± 2 cm. Hierop volgt weer een propje glaswol. Wanneer de percolatiebuis gevuld is, wordt ze in een statief geplaatst en van boven afgesloten met een doorboorde gummistop, waardoorheen een uitgetrokken buisje is gestoken. Dit wordt aan de bovenzijde door een gummislang verbonden met een voorraadflesch, waarin zich de percolatievloeistof bevindt. De verdunning met kwartszand dient om het contact tusschen de gronddeeltjes en het verdringingsmiddel te bevorderen en verstopping of de vorming van „gangen" te verhinderen; tevens om een regelmatige afvoer van de percolatievloeistof mogelijk te maken.

Aangezien de percolatievloeistof bij de zware tropische gronden te langzaam doorliep, werd al spoedig afgestapt van de gebruikelijke verhouding grond: kwartszand = 10 g : 30 cc. Deze werd gebracht op 10 g : 50 cc. Dientengevolge moesten dan ook langere percolatiebuizen gebruikt worden (lengte 38 cm, diameter 2 cm). Het kwartszand zgn. glaszand, werd door opslibben in stroomend water zooveel mogelijk van fijne deelen ontdaan, waarna, om de eventueel in het zand aanwezige sporen organische stof te vernietigen, enkele uren bij ± 600° C werd gegloeid. Het op deze wijze bereide glaszand vertoonde geen adsorptievermogen.

Steeds werd bij de percolatieproeven uitgegaan van een zoodanige hoeveelheid grond, als overeenkomt met 10 g vochtvrijen grond (gedroogd bij 105° C). Om deze hoeveelheid af te wegen, moet het vochtgehalte bekend zijn. Dit werd als volgt bepaald: een nauwkeurig afgewogen hoeveelheid grond werd in een droogstoof bij 105° C gedroogd totdat het gewicht bij verder drogen gedurende drie uren constant bleef. Bij de tropische gronden duurde het soms enkele dagen voordat het gewicht bij drie uren verder drogen, niet noemenswaard meer veranderde. Uit het gewichtsverlies werd het vochtgehalte van den grond berekend.

Steeds werd zóólang gepercoleerd, totdat 250 cc percolaat was verkregen. De in den grond achtergebleven percolatievloeistof werd uitgewasschen met ± 250 cc water, indien de percolatievloeistof een tweewaardig kation bevatte, of met alcohol van 80%, zoo daarin een éénwaardig kation voorkwam. Uitwasschen van de overtollige percolatievloeistof met water gaf nl., indien de percolatievloeistof een 1-waardig kation bevatte, een troebel filtraat; zulks als gevolg van hydrolyse

en de daaropvolgende peptisatie van de gronddeeltjes. Met alcohol daarentegen werden heldere filtraten verkregen. Bij de meeste tropische gronden was het mogelijk om ook het overtollige $^1/_{20}$ N. HCl met water uit te wasschen. Bij de Nederlandsche gronden daarentegen niet. Over de sterkte van de alcohol en de hoeveelheid, kan het volgende vermeld worden: eerst werd voor het uitwasschen van de overtollige percolatievloeistof alcohol van 96% gebruikt. Aangezien groote hoeveelheden noodig bleken, vooral bij de zware gronden, werd overgegaan tot verdunning van de alcohol tot 80%, hetgeen bovendien het voordeel heeft, dat de in de percolatievloeistoffen gebezigde zouten, daarin beter oplosbaar zijn. Verdere verdunning van de alcohol dan 80% bleek niet mogelijk te zijn, aangezien dan een troebel filtraat werd verkregen. Hieronder zal door een voorbeeld toegelicht worden, hoe lastig NH_4Cl zich door 96% alcohol laat uitwasschen bij den zwaren grond Koenden ondergrond (analyse nos 7/8).

Proef 1.

Hoeveelheden van telkens 10 g vochtvrijen grond (Koenden ondergrond, analyse nos 7/8) werden zoolang gepercoleerd met $\frac{1}{2}$ N. NH_4Cl, totdat 250 cc percolaat was verkregen. Het overtollige NH_4Cl werd met een verschillende hoeveelheid 96% alcohol uitgewasschen, t.w. met *a* 300 cc, *b* 400 cc. Vervolgens werd gepercoleerd met 250 cc $^1/_{20}$ N. HCl, waarna in het filtraat de hoeveelheid NH_4-ion werd bepaald. Het resultaat was als volgt, uitgedrukt in milliaeq. op 100 g vochtvrijen grond:

a. uitgewasschen met 300 cc 96% alcohol; geadsorb. NH_4-ion 29,9; 28,8; 28,5.
b. uitgewasschen met 400 cc 96% alcohol; geadsorb. NH_4-ion 26,3; 26,5; 26,2.

De bij *b* gevonden cijfers komen overeen met die, welke op blz. 89 zijn vermeld voor geadsorbeerd Kation bij directe percolatie van Koenden ondergrond (analyse nos 7/8) met neutraal tot zwak zuur reageerende chloriden en nitraten, zoodat bij dezen grond eerst met 400 cc alcohol van 96%, algeheele uitwassching van het overtollige NH_4Cl plaats vond. NH_4NO_3 laat zich door 96% alcohol beter uitwasschen wat blijkt uit het feit, dat voor denzelfden grond (Koenden ondergrond, analyse nos 7/8) reeds 300 cc alcohol van 96% voldoende was. De oorzaak ervan is, dat NH_4NO_3 beter oplosbaar is in 96% alcohol dan NH_4Cl.

Tenslotte wijs ik aan de hand van de volgende proef op een bijzonderheid bij het uitwasschen van overtollig Ca-acetaat met 96% alcohol.

Proef 2.

De verschillende gronden (analyse nos 1/2, 3/4, 5/6. 7/8) werden zoolang met 96% alcohol uitgewasschen, totdat in de filtraten geen Ca-ion meer aanwezig was. Als reagens diende eenige druppels verdund H_2SO_4, welk reagens zeer gevoelig is, aangezien $CaSO_4$ onoplosbaar is in 96% alcohol. Vervolgens werd gepercoleerd met 3 × 250 cc water. In het 1ste percolaat van 250 cc werd, behalve de hoeveelheid Ca-ion, ook nog het daarin aanwezige azijnzuur quantitatief bepaald (door overdestillatie met behulp van phosphorzuur en titratie van het opgevangen azijnzuur met 0,1 N. NaOH). Ook in het 2de en 3de percolaat van 250 cc, werd de hoeveelheid calcium-ion bepaald. Het resultaat is in de onderstaande tabel samengevat.

TABEL 1 *Ca-ion in milliaeq. op 100 g vochtvrijen grond*

Analyse nos.....	1/2		3/4		5/6		7/8	
	a	*b*	*a*	*b*	*a*	*b*	*a*	*b*
Percolaten:								
1ste, 250 cc.....	1,8	2,0	2,0	2,1	4,0	4,1	7,3	7,0
2de, 250 cc.....	0,4	0,4	0,4	0,3	0,5	0,4	0,6	0,5
3de, 250 cc.....	0,4	0,3	0,3	0,2	0,4	0,4	0,5	0,5
Azijnzuur in milliaeq. op 100 g vochtvrijen grond								
1ste, 250 cc.....	1,6	1,7	1,7	1,9	3,7	3,8	6,8	7,0

Uit de gegevens blijkt, dat in het 1ste percolaat van 250 cc de cijfers voor azijnzuur vrij goed overeenkomen met die voor calcium; derhalve werd ondanks „volledige" verdringing met 96% alcohol, toch Ca-acetaat in den grond achtergehouden. Blijkbaar is dit zout in het begin van het uitwasschen met den alcohol, in een onoplosbaren vorm in den grond neergeslagen. Immers, het in den handel voorkomende Ca-acetaat lost in 96% alcohol nog merkbaar op, nl. ± 0,4 g per liter bij ± 18° C.

Zooals reeds vermeld, was voor den zwaren tropischen grond, Koenden ondergrond (analyse nos 7/8) tot 400 cc alcohol van 96% noodig voor de algeheele uitwassching van het in den grond achtergeblevene NH_4Cl. Voor dezen zwaren grond kon door verdunning van de alcohol tot 80%, de hoeveelheid daarvan voor uitwasschen benoodigd, teruggebracht worden tot ± 300 cc. Met 80% alcohol was voor het uitwasschen van overtollig NH_4NO_3 bij Soember (analyse nos 1/2, 3/4) en Koenden (analyse nos 5/6, 7/8) noodig respectievelijk ± 100 tot 150 cc en ± 200 tot 250 cc. Eerst daarna gaf bij verder uitwasschen met alcohol het filtraat geen reactie meer op het NH_4-ion (NESSLER reagens).

Werden de gronden evenwel vooraf in een mortier fijn gestampt, dan kon de hoeveelheid alcohol (van 80%), die voor het uitwasschen noodig was, voor Soember en Koenden teruggebracht worden tot respectievelijk ± 75 tot 100 en ± 150 tot 200 cc. Hetzelfde resultaat als met fijn stampen gevonden, kon ook bereikt worden door de gronden vooraf gedurende een uur te schudden met water en daarna op het waterbad te drogen.

Uit de verschillende gegevens blijkt derhalve, dat er geen sprake is van het voor zich uitdrijven van de zoutoplossing door den alcohol. Veeleer treedt hier het gewone uitwaschverschijnsel op, waarbij de sterkte van den gebruikten alcohol en de meer of mindere mate van oplosbaarheid van het gebruikte zout in de percolatievloeistof, van invloed zijn op de hoeveelheid waschvloeistof. Zoo is NH_4Cl slecht oplosbaar in 96% alcohol in tegenstelling met NH_4NO_3. Hiervoor werd gevonden respectievelijk ± 8,5 g tegen ± 46 g per liter, bij ± 18° C. Waar ook de fijnheid van het materiaal van invloed is op de hoeveelheid alcohol, vereischt voor het uitwasschen van de overtollige percolatievloeistof, kan men zich een en ander aldus voorstellen: met alcohol agregeeren de kolloiden in den grond zich tot groote vlokken, het zout met zich insluitende. Door verder uitwasschen laat dit zout eerst langzaam uit de vlokken los en wel des te vlugger,

naarmate de alcohol meer verdund, het uit te wasschen zout in de gebruikte alcohol meer oplosbaar is en de grond minder „groote" vlokken bevat (het vooraf fijn stampen van den grond werkt het ontstaan van groote vlokken tegen).

Trekken we een vergelijking tusschen de in dit werk onderzochte tropische en Nederlandsche gronden, wat betreft de hoeveelheid alcohol van 80%, welke noodig bleek om het overtollige NH_4NO_3 uit te wasschen, dan blijkt, dat voor de tropische gronden relatief meer alcohol noodig is, t.w. respectievelijk $\pm$ 75 tot 250 cc tegen $\pm$ 75 tot 150 cc voor de Nederlandsche gronden. Het schijnt derhalve dat de *aard* van het kolloidaal materiaal in de tropische gronden anders is dan dat in de Nederlandsche gronden. Hierop zal nader teruggekomen worden op blz. 69 en 120.

II. KATIONENADSORPTIE BIJ PERCOLATIE VAN DEN GROND MET NEUTRAAL EN ZWAK ZUUR REAGEERENDE CHLORIDEN EN NITRATEN

De gevolgde werkwijze bij de onderstaande proef, waarbij voor elke serie (1–2–3) van den oorspronkelijken grond werd uitgegaan, komt in het kort op het volgende neer:

Proef 3.

10 g vochtvrije grond werd zoolang gepercoleerd met ½ N. Ca-acetaat-oplossing, (vooraf met kalkwater rose gemaakt op Phenolphtaleine (P.P.), zie blz. 20) totdat ook het percolaat rose reageerde op P.P. Dit werd gedaan om de eventueel in het adsorptiecomplex aanwezige H-ionen geheel te verdringen, hetgeen zooals bekend, alleen mogelijk is bij een alkalische reactie van de verdringingsvloeistof. *Het percoleeren van den grond met de zwak alkalisch reageerende Ca-acetaat-oplossing, diende bij de onderstaande proeven dus alléén als voorbehandeling.* De aldus behandelde grond werd verder gepercoleerd met een zoodanige hoeveelheid van een zoutoplossing (½ N. of 1 N.), totdat 250 cc percolaat was verkregen. Het in den grond achtergebleven zout werd uitgewasschen met water of met alcohol (zie blz. 8), waarna percolatie volgde met een andere zoutoplossing. In het hiermede verkregen percolaat werd de hoeveelheid kation bepaald, dat uit de eerste zoutoplossing door den grond was geadsorbeerd en daarna door de tweede zoutoplossing werd verdrongen. Vervolgens werd het in den grond achtergebleven zout uitgewasschen met alcohol of met water (zie blz. 8), waarna wederom percolatie volgde met een zoutoplossing. In het hiermede verkregen percolaat (250 cc) werd het geadsorbeerde kation bepaald. Een en ander werd eenige malen met verschillende zoutoplossingen herhaald.

De bedoeling van deze herhaalde kationenverdringing was na te gaan, of de voor de diverse kationen gevonden adsorptie-waarden al of niet van dezelfde orde waren; m.a.w. of de onderzochte gronden adsorptie-complexen bevatten, die zich bij herhaalde percolatie al of niet eender gedragen als de kunstmatige permutieten.

Het resultaat is in de volgende tabel samengevat, waarbij de waarden voor geadsorbeerd kation zijn opgegeven in milliaeq. op 100 g vochtvrijen grond.

TABEL 2

Analyse nos (Soil nos)	1/2		3/4		5/6		7/8	
	a	*b*	*a*	*b*	*a*	*b*	*a*	*b*
Geadsorbeerd kation (Adsorbed cation)								
Serie I								
Na-ion geadsorb. uit 1 Norm. $NaNO_3$	13,1	13,3	11,3	11,6	22,4	22,6	26,6	26,5
NH_4-ion ,, ,, ½ ,, NH_4Cl	13,5	13,9	11,6	11,5	22,5	22,7	26,3	26,8
Ba-ion ,, ,, ½ ,, $BaCl_2$	13,6	13,8	11,4	11,4	22,8	22,6	26,8	26,5
Serie II								
NH_4-ion ,, ,, ½ ,, NH_4NO_3	13,7	13,8	11,4	11,5	22,3	22,5	26,5	26,3
Ca-ion ,, ,, ½ ,, $CaCl_2$	13,4	13,1	11,6	11,5	22,2	22,4	26,3	26,8
[1]) Ba-ion ,, ,, ½ ,, $Ba(NO_3)_2$	13,3	13,4	11,6	11,4	22,5	22,8	26,5	26,7
[1]) Ba-ion ,, ,, ½ ,, $BaCl_2$	13.3	13,5	11,5	11,4	22,6	22,8	26,5	26,7
[1]) Ca-ion ,, ,, 1 ,, $Ca(NO_3)_2$	14,0	13,6	11,7	11,5	22,3	22,5	26,5	26,8
Serie III								
NH_4-ion ,, ,, 1 ,, NH_4NO_3	13,2	13,4	11,5	11,3	22,5	22,3	26,3	26,8
Ca-ion ,, ,, 1 ,, $Ca(NO_3)_2$	13,8	13,7	11,6	11,2	22,2	22,6	26,5	26,4
[1]) Mg-ion ,, ,, ½ ,, $MgCl_2$	13,6	13,5	11,6	11,5	22,4	22,6	26,4	26,7

Uit de cijfers blijkt, dat de verschillende kationen in aequivalente hoeveelheden met elkaar omwisselen en dat het anion in de gebruikte verdringingsvloeistof geen invloed heeft op de hoeveelheid geadsorbeerd kation.

„Anionenadsorptie" kon bij deze proeven niet geconstateerd worden. Dit bleek aldus: wanneer eerst met $BaCl_2$-oplossing was gepercoleerd, daarna het in den grond achtergebleven zout met water was uitgewasschen en opnieuw percolatie plaats vond met NH_4NO_3-oplossing of verdund salpeterzuur ($^1/_{20}$ N.), kon in het percolaat geen Cl-anion aangetoond worden. Op welke wijze de anionen Cl, SO_4 en PO_4 toch vastgelegd worden door den grond, zal onder „Anionen-adsorptie" nader uiteengezet worden (zie blz. 97 e.v.).

Proef 4.

In de literatuur [2]) vindt men aangegeven, dat $^1/_{20}$ N. HCl beter verdringt dan een Normaal zoutoplossing. Teneinde dit na te gaan, werd 10 g vochtvrije grond (zonder voorafgaande percolatie met Ca-acetaat-oplossing) zoolang gepercoleerd met N. NH_4NO_3, totdat 250 cc percolaat was verkregen. Het in den grond achtergebleven zout werd uitgewasschen met 80% alcohol, waarna percolatie volgde met: *a* 250 cc $^1/_{20}$ N. HCl; *b* 250 cc N. Ca $(NO_3)_2$. In de hiermede verkregen percolaten werd de hoeveelheid NH_4-ion bepaald. De uitkomsten zijn in de volgende tabel opgegeven in milliaeq. op 100 g vochtvrijen grond.

TABEL 3

Analyse nos	1/2		3/4		5/6		7/8	
	a	*b*	*a*	*b*	*a*	*b*	*a*	*b*
a. Geadsorbeerd NH_4-ion; verdrongen door $^1/_{20}$ N. HCl.....	13,4	13,7	10,5	10,7	21,4	21,6	26,8	26,6
b. Geadsorbeerd NH_4-ion; verdrongen door N. $Ca(NO_3)_2$	13,3	13,4	10,9	11,0	21,6	21,8	26,9	26,7

[1]) Hiervoren was met NH_4NO_3-oplossing gepercoleerd, zonder dat een bepaling van de hoeveelheid geadsorbeerd NH_4-ion had plaats gevonden.

[2]) GEDROIZ, K. K., Transactions of the Sec. Comm. of the Internat. Soc. of Soil Sc., pg. 223, 1927.

Uit de proef blijkt, dat het kation uit een N. zoutoplossing het door den grond geadsorbeerde kation evengoed verdringt als het H-ion uit $^1/_{20}$ N. HCl. Echter wordt algemeen aangenomen, dat alle kationen niet dezelfde verdringings- of hechtcapaciteit bezitten, zoodat de verkregen resultaten met die aanname schijnbaar in strijd zouden zijn. Ook vermeldt GEDROIZ, [1]) dat de geadsorbeerde kationen niet gemakkelijk geheel te verdringen zijn door een kation uit een willekeurige Normaal zoutoplossing. Teneinde ook deze opvatting aan mijn materiaal te toetsen, werden de volgende proeven genomen:

Proef 5.

De verschillende gronden (analyse nos 1/2, 3/4, 5/6 en 7/8), vooraf gepercoleerd met Ca-acetaat-oplossing (rose reageerend op P.P.), werden zoolang gepercoleerd met N. NH_4NO_3, totdat 250 cc percolaat was verkregen; vervolgens met 250 cc N. $BaCl_2$. Daarna werd gepercoleerd met 250 cc $^1/_{20}$ N. HCl. In het hiermede verkregen percolaat kon geen NH_4-ion aangetoond worden; zulks was ook het geval met het percolaat, verkregen bij verdere percolatie van den grond met $\pm$ 10% zoutzuur.

Proef 6.

De verschillende gronden (analyse nos 1/2, 3/4 5/6 en 7/8), vooraf gepercoleerd met Ca-acetaat-oplossing (rose reageerend op P.P.), werden zoolang gepercoleerd met N. $BaCl_2$, totdat 250 cc percolaat was verkregen; vervolgens met 250 cc $\frac{1}{2}$ N. NH_4NO_3. Daarop volgde percolatie met 250 cc $^1/_{20}$ N. HCl. In het hiermede verkregen percolaat werd geen Barium-ion gevonden; zulks was ook het geval met het percolaat, verkregen bij verdere percolatie van den grond met $\pm$ 10% zoutzuur.

Dus ook de uitkomsten dezer proeven schijnen in strijd te zijn met de algemeen gehuldigde opvatting, dat alle kationen niet dezelfde verdringings- of hechtcapaciteit bezitten. Om deze tegenspraak te onderzoeken is het natuurlijk van belang om te weten, of bij een zoutoplossing van de concentratie die ik gebruikte, hydratatieverschillen der kationen al dan niet optreden. Daartoe werd thans nagegaan de invloed van de concentratie van de verdringingsvloeistof op de hoeveelheid omgewisseld kation, bij gebruik van een bepaalde hoeveelheid verdringingsvloeistof, t.w. 250 cc.

Proef 7.

Hoeveelheden van telkens 10 g vochtvrijen grond werden (zonder voorafgaande percolatie met Ca-acetaat-oplossing) zoolang gepercoleerd met een oplossing van $BaCl_2$, totdat 250 cc percolaat was verkregen. Voor elke hoeveelheid grond werd een verschillende concentratie $BaCl_2$-oplossing gebruikt. Het overtollige $BaCl_2$ werd uitgewasschen met water, waarna percolatie volgde met 250 cc $^1/_{20}$ N. HCl. De waarden voor geadsorbeerd Barium-ion zijn in de onderstaande tabel opgegeven in milliaeq. op 100 g vochtvrijen grond.

---

[1]) GEDROIZ, K. K., Transactions of the Sec. Comm. of the Internat. Soc. of Soil Science, pg. 215, 1927.

TABEL 4

Analyse nos (Soil nos) . .	1/2		3/4		5/6		7/8		
	a	*b*	*a*	*b*	*a*	*b*	*a*	*b*	*c*
Sterkte $BaCl_2$ (Concentration $BaCl_2$)									
2 Normaal	13,8	14,1	10,6	10,5	21,8	22,0	26,5	26,8	26,7
1 ,, ...	13,6	14,1	10,6	10,8	21,4	21,7	26,8	26,9	26,6
$^1/_2$,, ...	13,8	13,9	10,4	10,3	21,3	21,5	26,5	26,7	26,5
$^1/_4$,, ...	14,1	13,9	10,5	10,6	21,8	21,6	26,7	26,8	26,5
$^1/_8$,, ...	14,0	13,8	10,6	10,5	21,5	21,8	26,7	26,4	26,6
$^1/_{16}$,, ...	13,8	13,9	10,5	10,4	21,3	21,5	**24,5**	**25,3**	**26,0**

Uit de cijfers blijkt, dat het niet noodzakelijk is om voor omwisselingsreacties geconcentreerde zoutoplossingen te gebruiken, zooals tot nog toe gewoonlijk wordt aanbevolen. 250 cc $^1/_8$ Normaal $BaCl_2$-oplossing, dat 3,8 g van dit zout bevat, is reeds voldoende voor den grond Koenden ondergrond (nos 7/8), welke een groot vermogen bezit om kationen te kunnen omwisselen. Verdunning beneden $^1/_8$ N, is bij dezen grond niet meer in staat om bij percolatie met 250 cc de reactie tot het constante punt te doen verloopen.

De bestaande verschillen in „hechtcapaciteit" van de verschillende kationen zullen derhalve bij de hier gevolgde percolatiewerkwijze alleen gevonden kunnen worden bij gebruik van sterk verdunde zoutoplossingen.

In de met de $BaCl_2$-oplossingen verkregen percolaten werden met de hooge normaliteiten sporen zuur gevonden bij de nos 3/4 en 5/6 (respectievelijk 0,2 en 0,2 cc $^1/_{10}$ N. NaOH was noodig om kleuromslag te verkrijgen op Phenolphtaleine (P.P.), zoodat bij deze gronden door de Ba-ionen slechts sporen H-ionen werden verdrongen. Bij de andere nummers reageerden de percolaten neutraal.

Door JENNY [1]) wordt aangegeven, dat het magnesium-ion, tengevolge van het ontstaan van onoplosbaar $Mg(OH)_2$ in de permutiet dubbellaag, moeilijk uitwisselbaar wordt tegen andere kationen. Teneinde na te gaan, of dit verschijnsel ook in den grond plaats heeft en door de percolatiereactie is te signaleeren, werd de volgende proef genomen:

Proef 8.

Hoeveelheden van telkens 10 g vochtvrijen grond, Koenden bovengrond (analyse nos 5/6), werden (zonder voorafgaande percolatie met Ca-acetaat-oplossing) zoolang gepercoleerd met $\frac{1}{2}$ N. $MgCl_2$, totdat 250 cc percolaat was verkregen. Het overtollige $MgCl_2$ werd met water uitgewasschen, waarna percolatie volgde met 250 cc NaCl-oplossing. Om ook hier de concentratie van het gebruikte natriumzout in de proef te betrekken, werd elke hoeveelheid grond met 250 cc NaCl-oplossing van verschillende concentratie gepercoleerd. In de filtraten werd Magnesium bepaald, met het volgende resultaat in milliaeq. op 100 g vochtvrijen grond.

---

[1]) JENNY, H., „Kationen- und Anionen-umtausch an Permutitgrenzflächen". Proefschrift Zürich, 1927.

TABEL 5

Sterkte NaCl-oplossing	2 N.		1 N.		$^1/_5$ N.		$^1/_{10}$ N.		$^1/_{20}$ N.		$^1/_{40}$ N.	
	a	*b*	*a*	*b*	*a*	*b*	*a*	*b*	*a*	*b*	*a*	*b*
Geadsorb. Mg-ion uit ½ N. $MgCl_2$	21,8	21,6	21,7	21,6	21,8	21,7	20,0	20,2	15,3	15,1	12,2	12,0

Uit deze proef blijkt, dat het Magnesium-ion zich goed laat verdringen. Eerst bij percolatie met 250 cc $^1/_{10}$ N. NaCl-oplossing, dat 2,4 g NaCl bevat, had bij dezen grond geen algeheele verdringing van het geadsorbeerde Magnesium-ion plaats. De gevonden waarden voor geadsorbeerd Mg-ion, bij concentraties boven $^1/_{10}$ normaal, zijn van dezelfde grootte als hetgeen voor geadsorbeerd NH_4- en Ba-ion werd genoteerd bij directe percolatie van denzelfden grond met N. NH_4NO_3 of N. $BaCl_2$ (zie blz. 89).

Proef 9.

Bij gebruik van $^1/_{20}$ N. HCl als verdringingsmiddel, werd voor de verschillende gronden (analyse nos 1/2, 3/4, 5/6, 7/8) bij directe percolatie met ½ N. $MgCl_2$ voor geadsorbeerd Mg-ion gevonden, respectievelijk 13,7; 10,5; 21,5 en 26,6 milliaeq. op 100 g vochtvrijen grond. Deze waarden komen overeen met die, welke voor de verschillende kationen werden gevonden bij directe percolatie van de gronden met respectievelijk N. NH_4NO_3 en N. $BaCl_2$ (zie blz. 89).

Uit de verschillende hiervoren vermelde gegevens blijkt het volgende:

a. De omwisselingsreactie verloopt zeer snel, wat volgt uit het feit, dat op 10 g vochtvrijen grond reeds 250 cc $^1/_8$ N. zoutoplossing voldoende is voor de algeheele verdringing van het geadsorbeerde kation, w.o. ook het magnesium-ion.

b. Bij percolatie van den grond met verschillende neutraal tot zwak zuur [1]) reageerende zoutoplossingen, worden aequivalente hoeveelheden kation omgewisseld. Indien H-ionen in het „adsorptiecomplex" aanwezig zijn, moet de voorzorg worden genomen, den grond vooraf te percoleeren met een zwak alkalisch reageerende oplossing van Ca-acetaat (rose op P.P.), n.l. geldt als praemise, dat vooraf de eventueel in het adsorptiecomplex aanwezige H-ionen door andere kationen dienen te worden vervangen.

Blijkbaar voert het percoleeren van den grond met een zoutoplossing, op de wijze zooals bij deze proeven is aangegeven en waarbij in wezen inhomogene reacties optreden (zie blz. 5), ten slotte tot een eindresultaat, waarbij alle geadsorbeerde kationen w.o. ook het Magnesium-ion, door de kationen van de zoutoplossing worden vervangen.

Voor deze hoeveelheid uit- en inwisselbare kationen, die een constante waarde schijnen op te leveren, zal hier en verder de term „*Kationenwaarde*" gebruikt worden, waaronder dan dient te worden verstaan de *hoeveelheid kation in milliaeq. op 100 g vochtvrijen grond, die uit een neutraal tot zwak zuur reageerende zoutoplossing wordt geadsorbeerd, bij voorafgaande percolatie met een zwak alkalisch*

[1]) pH NH_4NO_3-oplossing = ± 6,2; pH $MgCl_2$-oplossing = ± 6,–.

reageerende acetaat-oplossing (zie verder over het begrip „Kationenwaarde", blz. 37).

De kationenwaarde bedroeg voor de verschillende gronden analyse nos 1/2, 3/4, 5/6 en 7/8, respectievelijk 13,6; 11,5; 22,5 en 26,5.

Dat de kationenwaarde van de gronden analyse nos 3/4 en 5/6 hooger ligt dan de door directe uitwisseling met neutrale zouten gevonden waarden, vindt zijn oorzaak in het feit dat genoemde gronden geadsorbeerde H-ionen bevatten, welke, zooals bekend, niet geheel te verdringen zijn door het kation van een neutraal tot zwak zuur reageerende zoutoplossing (zie hierover uitvoerig, blz. 54).

Proef 10.

Teneinde dit feit nader te onderzoeken, werden beide waarden van een aantal gronden bepaald: Het resultaat is in de volgende tabel vermeld. In kolom 5 is aangegeven de hoeveelheid zuur, welke bij percolatie van den grond met een neutraal reageerende zoutoplossing (Normaal) in 250 cc percolaat werd bepaald (P.P. indicator).

Dat met deze laatste waarde allerminst een quantitatief inzicht wordt verkregen omtrent de hoeveelheid H-ionen in het adsorptiecomplex, wordt op blz. 54 nader uiteengezet.

Alle cijfers zijn opgegeven in milliaeq. op 100 g vochtvrijen grond.

TABEL 6

Grond	Humusgehalte %	„Kationenwaarde"	Geadsorbeerd Ba(Na)-ion bij percolatie van den grond met N. $BaCl_2$ ($NaNO_3$)	Getitreerd zuur in het percolaat
Gronden afkomstig uit Nederlandsch-Indië				
Soember bovengrond .	0,5	13,6	13,6	0,1
„ ondergrond .	0,4	11,5	10,7	0,2
Koenden bovengrond .	0,4	22,5	21,8	0,2
„ ondergrond .	0,3	26,5	26,5	0,1
Berdjo	0,6	21,6	21,1	0,1
Soo	1,3	13,9	13,6	0,1
Sermo bovengrond ...	1,0	16,8	15,1	0,2
„ ondergrond ...	0,4	21,7	19,8	0,2
Djering O. bovengr. ..	0,8	20,3	20,0	0,1
„ O. ondergr. ..	0,3	29,8	29,3	0,1
Roode grond	0,6	11,0	9,1	0,2
Serangdjaja II	4,9	16,5	11,4	6,5
Serangdjaja IV	5,2	20,5	13,9	10,9
Marijke ondergrond ..	0,6	8,2	4,6	0,9
Gronden afkomstig uit Nederland				
Etten	2,6	20,8	18,3	0,8
× Rha	1,5	12,0	11,6	0,1
Amerongen	2,6	22,0	18,5	5,3
× Didam	1,3	5,7	3,2	0,4
Zevenaar	2,4	25,5	23,1	0,2
× Druten	1,8	10,0	9,5	0,1
× Dreumel I	1,4	8,6	8,2	0,1
× Dreumel II	1,8	17,8	17,5	0,1
× Aalst	1,7	17,2	16,8	0,1

De met een kruisje gemerkte gronden bevatten een weinig $CaCO_3$. Bij deze gronden werd als volgt te werk gegaan: eerst werd gepercoleerd met N. $NaNO_3$, totdat 250 cc percolaat was verkregen. In het filtraat werden de H-ionen bepaald door titratie op Phenolphtaleine. Vervolgens werd het in den grond achtergebleven zout met 80% alcohol uitgewasschen, waarna percolatie volgde met 250 cc ½ N. NH_4Cl (Na-vrij). In het filtraat werd Natrium bepaald volgens VAN KAMPEN en WESTERBERG.[1])

Uit de tabel blijkt, dat waar het filtraat zuur reageerde, de kationenwaarde hooger is dan de hoeveelheid kation die uit een neutraal reageerende zoutoplossing wordt geadsorbeerd. (Zie voor de gronden Serangdjaja II, IV en Amerongen, waarbij zulks niet het geval is, noot 2 op blz. 19).

Hiermede is dus bevestigd, dat niet alle H-ionen uit het adsorptiecomplex verdrongen kunnen worden door de kationen van een neutraal reageerende oplossing. *Derhalve zal de kationenwaarde alleen dan gelijk zijn aan de waarde voor geadsorbeerd kation uit een neutraal reageerende zoutoplossing, indien geen H-ionen in het adsorptiecomplex aanwezig zijn.*

In de literatuur is aangegeven, dat door schudden van den grond met N. KCl de zgn. uitwisselings-zuurgraad kan optreden. Of nu geschud wordt met KCl-oplossing of gepercoleerd met $BaCl_2$-oplossing, komt op hetzelfde neer wat betreft het verschijnsel van het optreden van een zure reactie in den grond, veroorzaakt door een neutraal reageerende zoutoplossing. Van deze eigenschap nl., dat bij aanwezigheid van H-ionen in het adsorptiecomplex toch H-ionen worden uitgewisseld met neutrale zouten, zij het ook niet quantitatief, heeft MIDDELBURG [2]) gebruik gemaakt. Hij bevorderde de uitwisseling van de H-ionen uit het adsorptiecomplex bij de titratie van den grond met NaOH volgens de methode der intervallen, door KCl toe te voegen aan de grond-water-suspensie.

KAPPEN voerde dit begrip „*uitwisselings-zuurgraad*" in (zie „Die Bodenazidität"), waarmede hij bedoelt de hoeveelheid H-ionen die na schudden van den grond met N. KCl vrij komen; zulks in tegenstelling met de „*hydrolytische zuurgraad*", waaronder door hem wordt verstaan de hoeveelheid H-ionen, welke vrijkomen na schudden van den grond met N. Na-acetaat of N. Ca-acetaat. Omtrent het optreden van H-ionen bij behandeling van den grond met neutrale zoutoplossingen, zijn verschillende verklaringen gegeven. In het kort kan herinnerd worden aan het volgende:

TRÉNEL en WUNSCHIK [3]) komen aan de hand van proeven met gelen van kiezelzuur en ijzer- of aluminiumhydroxyde tot de conclusie, dat de „uitwisselingszuurgraad" door de volgende reactie wordt veroorzaakt:

$$Fe(OH)_3;\ Al(OH)_3 + 3\ KCl \rightleftarrows FeCl_3;\ AlCl_3 + 3\ KOH$$

Het bij de reactie vrijkomende KOH wordt vastgelegd door het in den grond aanwezige kiezelzuur. Zij stellen dus het ijzer- en aluminium-hydroxyde aanspra-

---

[1]) VAN KAMPEN, G. B. en WESTENBERG, L., Verslagen van Landbouwkundige onderzoekingen der Rijks-Landbouwproefstations, no 38, E, 1932.

[2]) MIDDELBURG, H. A., „De invloed van den kalktoestand van juvenielen Merapi-aschgrond op eenige kwaliteitseigenschappen van Vorstenlandsche Tabak". Proefschrift Wageningen, 1932.

[3]) TRÉNEL, M. und WUNSCHIK, J., Zeitschr. f. Pflanzenernähr, Düng. und Bodenk. A, 17, 257 (1930).

kelijk voor de H-ionenvorming. Immers $FeCl_3$ en $AlCl_3$ in oplossing, reageeren sterk zuur.

GEDROIZ, WIEGNER, PAGE en HISSINK nemen aan, dat de zgn. „uitwisselingszuurgraad" veroorzaakt wordt door de H-ionen die aan het „adsorptiecomplex" zijn geadsorbeerd.

Bekijken we aan de hand van mijn gegevens de „uitwisselingszuurgraad", dan blijkt wel duidelijk dat deze samenhangt met de aanwezigheid van H-ionen in het adsorptiecomplex. Echter is niet uitgesloten, dat in gronden waarin veel ijzer- of aluminiumhydroxydegel naast kiezelzuurgel aanwezig is, ook de door TRÉNEL en WUNSCHIK aangegeven reactie optreedt. *Hierbij heeft dus geen adsorptie plaats van het Barium-ion of een ander kation.*

Bij humeuse gronden, welke in water onoplosbare organische zuren bevatten, komt dan ook nog dat zgn. „uitwisselingszuurgraad" kan optreden, doordat volgens SVEN ODEN organische zuren beter oplosbaar zijn in KCl dan in water (zie ook TRÉNEL en HARADA [1]). *Ook hierbij heeft geen adsorptie plaats van het Barium-ion of een ander kation.* [2])

---

[1]) TRENEL, M. und HARADA, M., Zeitschr. f. Pflanzenernähr. Düng. und Bodenk., A, **28**, 298 (1933).

[2]) Bij de humeuse gronden Serangdjaja II, IV en Amerongen is het cijfer voor getitreerd zuur + geadsorbeerd Ba-ion hooger dan de kationenwaarde (zie respectievelijk kolom 5, 4 en 3 van tabel 6 op blz. 17), hetgeen er dus op zou wijzen, dat in genoemde gronden organische zuren aanwezig zijn.

III. KATIONENADSORPTIE BIJ PERCOLATIE VAN DEN GROND MET ZWAK ALKALISCH REAGEERENDE ACETATEN

Proef 11.

Ca-acetaat. 10 g vochtvrije grond werd gepercoleerd met Ca-acetaat, waaraan zooveel kalkwater was toegevoegd, dat de vloeistof met Phenolphtaleine (P.P.) licht rose reageerde (pH = ± 8,3).

Omdat met een groote hoeveelheid Ca-acetaat de reactie op P.P. niet nauwkeurig is waar te nemen, waardoor het gevaar dreigt dat te veel kalkwater wordt toegevoegd, is de reactie op deze wijze uitgevoerd, dat aan monsters van ± 20 cc Ca-acetaatoplossing enkele druppels P.P. werden toegevoegd.

Het percoleeren met de Ca-acetaat-oplossing werd zoolang voortgezet, totdat ook het filtraat, bij gedeelten van 100 cc opgevangen, rose reageerde op P.P. De hoeveelheid loog (0,1 N.), welke noodig bleek om het zuur in de filtraten te neutraliseeren tot kleuromslag op P.P., is in de onderstaande tabel opgegeven in cc.

TABEL 7

Analyse nos	1/2		3/4		5/6		7/8	
	a	*b*	*a*	*b*	*a*	*b*	*a*	*b*
Getitreerd zuur:								
1e dag: 1e 100 cc	1,9	2,–	2,7	2,6	3,–	3,–	2,5	2,7
2e 100 cc	0,3	0,3	0,6	0,6	0,8	0,7	1,–	0,9
3e 100 cc	0,2	0,2	0,3	0,3	0,3	0,5	0,7	0,6
4e 100 cc	0,1	0,1	0,1	0,1	0,2	0,2		
5e 100 cc	0	0	0	0				
2e dag: 1e 100 cc	0	0	0	0	0,3	0,2	0,3	0,4
2e 100 cc					0,1	0	0,3	0,2
3e 100 cc					0		0,2	0,1
4e 100 cc							0	0
Totaal getitreerd zuur in milliaeq. op 100 g vochtvr. grond	2,5	2,6	3,7	3,6	4,7	4,6	5,–	4,9

Uit de tabel blijkt, dat het lang duurde eer het percolaat rose reageerde op P.P. Wordt echter de grond, alvorens te percoleeren met Ca-acetaat-oplossing, eerst gedurende een uur met water geschud en daarna op het waterbad gedroogd, dan reageerde het percolaat reeds na 250 cc rose op P.P., zelfs bij den zwaarsten grond (Koenden ondergrond, analyse nos 7/8). Hieronder volgt ter verduidelijking een tabel, waarbij de hoeveelheid loog (0,1 N.) die noodig bleek om het zuur in de filtraten te neutraliseeren tot kleuromslag op P.P., is opgegeven in cc.

TABEL 8.

Analyse nos	1/2		3/4		5/6		7/8	
	a	*b*	*a*	*b*	*a*	*b*	*a*	*b*
Getitreerd zuur:								
1e 250 cc	2,5	2,5	3,4	3,6	4,2	3,9	5,2	5,4
2e 100 cc	0	0	0	0	0	0	0	0
Totaal getitreerd zuur in milliaeq. op 100 g vochtvr. grond	2,5	2,5	3,4	3,6	4,2	3,9	5,2	5,4

Als gevolg van de fijnere verdeeling van den grond, veroorzaakt door het vooraf schudden met water, was de tijd om 250 cc percolaat te verkrijgen bij deze werkwijze langer; de totale tijdsduur, vereischt om een zwak alkalische reactie van het filtraat te verkrijgen, daarentegen korter.

Het overtollige Ca-acetaat werd nu uitgewasschen met water, waarna percolatie volgde met 250 cc $\frac{1}{2}$ N. NH_4NO_3. In het filtraat werd calcium bepaald. De hoeveelheid geadsorbeerd calcium [1]) is in de onderstaande tabel opgegeven in milliaeq. op 100 g vochtvrijen grond.

TABEL 9.

Analyse nos	1/2		3/4		5/6		7/8	
	a	*b*	*a*	*b*	*a*	*b*	*a*	*b*
Geadsorbeerd Ca-ion uit N. Ca-acetaat:								
Directe percolatie	16,3	16,7	14,3	14,–	27,4	27,2	32,1	32,3
Voorafgaand schudden van den grond met water, gevolgd door drogen op het waterbad	16,2	16,4	14,2	14,1	27,1	27,2	32,3	32,2

Het in den grond achtergebleven NH_4NO_3 werd uitgewasschen met 80% alcohol, waarna percolatie volgde met 250 cc $\frac{1}{2}$ N. $BaCl_2$. In het filtraat werd de hoeveelheid NH_4-ion bepaald met het volgende resultaat in milliaeq. op 100 g vochtvrijen grond.

TABEL 10.

Analyse nos	1/2		3/4		5/6		7/8	
	a	*b*	*a*	*b*	*a*	*b*	*a*	*b*
Geadsorbeerd NH_4-ion uit $\frac{1}{2}$ N. NH_4NO_3:								
Directe percolatie	13,5	13,7	11,4	11,7	22,6	22,5	26,5	26,4
Voorafgaand schudden van den grond met water, gevolgd door drogen op het waterbad	13,6	13,9	11,3	11,5	22,6	22,2	26,6	26,3

[1]) Met de op deze wijze bepaalde hoeveelheid calcium, wordt door PRILLWITZ de „adsorptiecapaciteit" van den grond aangegeven (zie PRILLWITZ, P. M. H. H., „De invloed van den basentoestand van den grond op de ontwikkeling van de theeplant". Proefschrift Wageningen, 1932).

Het overtollige $BaCl_2$ werd uitgewasschen met water, waarna percolatie volgde met 250 cc $^1/_{20}$ N. HCl. In het filtraat werd barium bepaald met het volgende resultaat in milliaeq. op 100 g vochtvrijen grond.

TABEL 11.

Analyse nos	1/2		3/4		5/6		7/8	
	a	*b*	*a*	*b*	*a*	*b*	*a*	*b*
Geadsorbeerd Ba-ion uit ½ N. $BaCl_2$								
Directe percolatie	13,3	13,5	11,4	11,6	22,5	22,6	26,8	26,5
Voorafgaand schudden van den grond met water, gevolgd door drogen op het waterbad	13,8	13,6	11,8	11,4	22,5	22,6	26,6	26,4

Uit de verschillende cijfers blijkt, dat het vooraf schudden van den grond met water, gevolgd door drogen op het waterbad, geen invloed heeft op de hoeveelheid kation, welke uit de verschillende zoutoplossingen wordt geadsorbeerd.

Proef 12.

Na-acetaat. Normaal Na-acetaat reageert rose op P.P. als gevolg van hydrolyse (pH = ± 8,3), 10 g vochtvrije grond werd zoolang gepercoleerd met N. Na-acetaat, totdat het filtraat rose reageerde op P.P. De hoeveelheid loog (0,1 N.), die noodig bleek om het zuur in de filtraten te neutraliseeren tot kleuromslag op P.P., is in de onderstaande tabel opgegeven in cc.

TABEL 12.

Analyse nos	1/2		3/4		5/6		7/8	
	a	*b*	*a*	*b*	*a*	*b*	*a*	*b*
Getitreerd zuur:								
1e 250 cc	1,1	1,1	2,3	2,2	1,8	1,7	1,6	1,6
2e 100 cc	0	0	0	0	0	0	0	0
Totaal getitreerd zuur in milliaeq. op 100 g vochtvrijen grond	1,1	1,1	2,3	2,2	1,8	1,7	1,6	1,6

Uit de tabel blijkt, dat ook bij den zwaarsten grond (Koenden ondergrond, analyse nos 7/8) het eindpunt van de percolatiereactie (het filtraat reageert rose op P.P.) reeds na 250 cc was bereikt. Het in den grond achtergebleven Na-acetaat werd uitgewasschen met 80% alcohol (dit zout is hierin goed oplosbaar), waarna percolatie volgde met 250 cc ½ N. NH_4Cl (Na-vrij).

In het filtraat werd natrium bepaald.

TABEL 13.

Analyse nos	1/2		3/4		5/6		7/8	
	a	*b*	*a*	*b*	*a*	*b*	*a*	*b*
Geadsorbeerd Na-ion uit N. Na-acetaat	14,7	14,9	12,6	12,5	24,4	24,1	29,3	29,–

Het overtollige NH_4Cl werd uitgewasschen met 80% alcohol, waarna percolatie volgde met 250 cc ½ N. $BaCl_2$. In het filtraat werd de hoeveelheid NH_4-ion bepaald. Dit bedroeg in milliaeq. op 100 g vochtvrijen grond het volgende:

TABEL 14.

Analyse nos	1/2		3/4		5/6		7/8	
	a	*b*	*a*	*b*	*a*	*b*	*a*	*b*
Geadsorbeerd NH_4-ion uit ½ N. NH_4Cl .	13,8	14,–	11,8	11,6	22,5	22,7	26,8	26,4

Het in den grond achtergebleven $BaCl_2$ werd uitgewasschen met water, waarna percolatie volgde met 250 cc $^1/_{20}$ N. HCl. In het filtraat werd barium bepaald met het volgende resultaat in milliaeq. op 100 g vochtvrijen grond.

TABEL 15.

Analyse nos	1/2		3/4		5/6		7/8	
	a	*b*	*a*	*b*	*a*	*b*	*a*	*b*
Geadsorbeerd Ba-ion uit ½ N. $BaCl_2$ ...	13,8	13,7	11,6	11,5	22,1	22,3	26,8	26,5

Proef 13.

Ba-acetaat. Het in den handel voorkomende Ba-acetaat reageert ongeveer neutraal. De Normaal Ba-acetaat-oplossing werd met barytwater gebracht tot rose op P.P. (pH = ± 8,3). Dit werd op dezelfde wijze uitgevoerd, zooals bij het maken van de Ca-acetaat-oplossing is beschreven (zie blz. 20). De gronden werden zoolang met N. Ba-acetaat gepercoleerd, totdat het filtraat rose reageerde op P.P. Hieronder volgt een tabel, waarbij de hoeveelheid loog (0,1 N.), die noodig bleek om het zuur in de filtraten te neutraliseeren tot kleuromslag op P.P., is opgegeven in cc.

TABEL 16.

Analyse nos	1/2		3/4		5/6		7/8	
	a	*b*	*a*	*b*	*a*	*b*	*a*	*b*
Getitreerd zuur:								
1e 250 cc	2,–	2,1	3,3	3,2	3,1	3,1	3,3	3,3
2e 100 cc	0	0	0	0	0	0	0,2	0,2
3e 100 cc							0	0
Totaal getitreerd zuur in milliaeq. op 100 g vochtvrijen grond	2,–	2,1	3,3	3,2	3,1	3,1	3,5	3,5

Zooals uit bovenstaande tabel blijkt, werd het eindpunt van de percolatiereactie (het filtraat reageert rose op P.P.) sneller bereikt dan bij percolatie van den grond met N. Ca-acetaat.

Het in den grond achtergebleven Ba-acetaat werd uitgewasschen met water, waarna percolatie volgde met 250 cc $\frac{1}{2}$ N. NH_4NO_3. De hoeveelheid barium in het filtraat bedroeg voor de verschillende gronden in milliaeq. op 100 g vochtvrijen grond het volgende:

TABEL 17.

Analyse nos	1/2		3/4		5/6		7/8	
	a	*b*	*a*	*b*	*a*	*b*	*a*	*b*
Geadsorbeerd Ba-ion uit N. Ba-acetaat	15,7	15,5	13,9	13,8	25,7	25,8	31,7	31,8

Het overtollige NH_4NO_3 werd uitgewasschen met 80% alcohol, waarna percolatie volgde met 250 cc $\frac{1}{2}$ N. $BaCl_2$. In het filtraat werd de hoeveelheid NH_4-ion bepaald met het volgende resultaat in milliaeq. op 100 g vochtvrijen grond.

TABEL 18.

Analyse nos	1/2		3/4		5/6		7/8	
	a	*b*	*a*	*b*	*a*	*b*	*a*	*b*
Geadsorbeerd NH_4-ion uit $\frac{1}{2}$ N. NH_4NO_3	13,5	13,7	11,2	11,3	22,5	22,3	26,8	27,–

De overmaat $BaCl_2$ werd uitgewasschen met water, waarna percolatie volgde met 250 cc $^1/_{20}$ N. HCl. In het filtraat werd barium bepaald met het volgende resultaat in milliaeq. op 100 g vochtvrijen grond.

TABEL 19.

Analyse nos	1/2		3/4		5/6		7/8	
	a	*b*	*a*	*b*	*a*	*b*	*a*	*b*
Geadsorbeerd Ba-ion uit $\frac{1}{2}$ N. $BaCl_2$ ...	13,8	13,7	11,6	11,5	21,8	21,9	26,7	26,5

Uit deze proeven blijkt het volgende:

a. Bij percolatie van den grond met Ca-acetaat-oplossing wordt het hoogste cijfer gevonden voor getitreerd zuur in het percolaat en geadsorbeerd kation; hierop volgt Ba-acetaat, terwijl de hoeveelheid getitreerd zuur en geadsorbeerd kation uit Na-acetaat-oplossing aanzienlijk lager zijn.

b. Bij de verdringing van de uit de verschillende acetaten geadsorbeerde kationen door de kationen uit een zwak zuur of neutraal reageerende zoutoplossing (respectievelijk NH_4NO_3, $BaCl_2$), wordt minder van het verdringende kation geadsorbeerd; derhalve verloopt de kationenomwisseling in dit geval niet aequivalent. *Het verdringende kation uit de zwak zuur of neutraal reageerende zoutoplossing (respectievelijk NH_4NO_3, $BaCl_2$) wordt echter, na voorbehandeling van den grond met de verschillende zwak alkalisch reageerende acetaten, tot dezelfde hoeveelheid geadsorbeerd. Het schijnt derhalve, dat alleen deze laatste waarde een constante grootheid van den grond aangeeft.*

Dat Nederlandsche gronden hetzelfde verschijnsel vertoonen, ook wat betreft de lange duur alvorens het eindpunt van de percolatiereactie wordt bereikt, blijkt uit de volgende proeven.

Proef 14.

De Nederlandsche gronden (10 g vochtvrije grond) werden gepercoleerd met een zwak alkalisch (rose op P.P.) reageerende normaal-oplossing van Ca-acetaat, Ba-acetaat of Na-acetaat. De hoeveelheid loog (0,1 N.), welke noodig bleek om het zuur in de filtraten te neutraliseeren tot kleuromslag op P.P., is in de onderstaande tabel opgegeven in cc.

TABEL 20.

Soort acetaat	Ca-acetaat				Ba-acetaat				Na-acetaat			
Analyse nos	Etten no 9/10		Rha no 11/12		Etten no 9/10		Rha no 11/12		Etten no 9/10		Rha no 11/12	
	a	*b*	*a*	*b*	*a*	*b*	*a*	*b*	*a*	*b*	*a*	*b*
Getitreerd zuur:												
1e 250 cc	7,7	7,8	3,5	4,1	6,1	6,2	3,2	3,–	4,8	5,1	2,–	2,1
2e 100 cc	0,6	1,–	0,2	0,2	0,7	0,8	0,2	0,2	0,3	0,3	0	0
3e 100 cc	0,4	0,2	0,1	0	0,3	0,2	0	0	0	0		
4e 100 cc	0,2	0,2	0		0	0						
5e 100 cc	0,1	0										
6e 100 cc	0											
Totaal getitreerd zuur in milliaeq. op 100 g vochtvr. grond	9,–	9,2	3,8	4,3	7,1	7,2	3,4	3,2	5,1	5,4	2,–	2,1

Vervolgens werd het in de gronden achtergebleven Ca- en Ba-acetaat uitgewasschen met water — Na-acetaat met 80% alcohol — waarna percolatie volgde met 250 cc ½ N. NH_4NO_3 (NH_4Cl, Na-vrij.). In de filtraten werd het Ca-, Ba- of Na-ion bepaald. Het in de gronden achtergebleven $NH_4NO_3(NH_4Cl)$ werd uitgewasschen met 80% alcohol, waarna percolatie volgde met 250 cc ½ N. $BaCl_2$. In de filtraten werd de hoeveelheid NH_4-ion bepaald. Het overtollige $BaCl_2$ werd uitgewasschen met water, waarna percolatie volgde met 250 cc $^1/_{20}$ N. HCl. In de filtraten werd barium bepaald. In tabel 21 (blz. 26) zijn de uitkomsten samengevat. Alle cijfers zijn opgegeven in milliaeq. op 100 g vochtvrijen grond.

Uit de tabel blijkt duidelijk, dat uit Ca-acetaat-oplossing de grootste hoeveelheid kation wordt geadsorbeerd; dan volgt Ba-acetaat en tenslotte in mindere mate Na-acetaat-oplossing. De hoeveelheid geadsorbeerd NH_4- en Ba-ion uit respectievelijk NH_4NO_3- en $BaCl_2$-oplossing is — bij voorafgaande percolatie van den grond met een oplossing van Na-acetaat, Ba-acetaat of Ca-acetaat, waarbij wordt zorggedragen voor een zwak alkalische reactie — aequivalent.

Rha geeft voor geadsorbeerd calcium-ion een belangrijk hoogere waarde dan voor geadsorbeerd barium-ion. Dit komt, omdat Rha een weinig $CaCO_3$ bevat, dat bij het percoleeren van den grond met de NH_4NO_3-oplossing grootendeels in het filtraat is terecht

TABEL 21.

Analyse nos	Java-gronden 1/2	3/4	5/6	7/8	Nederlandsche gronden 9/10 a	b	11/12 a	b
a. Getitreerd zuur bij percolatie met Na-acetaat	1,1	2,2	1,8	1,6	5,1	5,4	2,–	2,1
Geads. Na-ion uit Na-acetaat	14,8	12,6	24,3	29,1	22,3	22,2	13,–	13,4
,, NH_4-ion uit NH_4Cl	13,9	11,7	22,6	26,6	20,6	20,8	11,7	11,8
,, Ba-ion uit $BaCl_2$	13,8	11,6	22,2	26,6	20,1	20,2	11,9	12,–
b. Getitreerd zuur bij percolatie met Ba-acetaat	2,1	3,2	3,1	3,5	7,1	7,2	3,4	3,2
Geads. Ba-ion uit Ba-acetaat	15,6	13,8	25,7	31,8	25,2	25,6	15,2	15,–
,, NH_4-ion uit NH_4NO_3	13,6	11,2	22,4	26,9	20,3	20,4	11,8	12,2
,, Ba-ion uit $BaCl_2$	13,7	11,6	21,8	26,6	20,6	20,2	12,2	12,2
c. Getitreerd zuur bij percolatie met Ca-acetaat	2,5	3,6	4,3	5,1	9,–	9,2	3,8	4,3
Geads. Ca-ion uit Ca-acetaat	16,5	14,1	27,2	32,2	25,8	26,2	17,–	17,2
,, NH_4-ion uit NH_4NO_3	13,6	11,5	22,5	26,5	20,7	20,9	11,8	12,1
,, Na-ion uit $BaCl_2$	13,4	11,5	22,5	26,5	20,4	21,–	12,2	12,2

gekomen. Om deze fout zooveel mogelijk te vermijden, werd het voorschrift van HISSINK [1]) gevolgd. Daarbij wordt tweemaal gepercoleerd met 250 cc N. NaCl-opl. en wordt de hoeveelheid calcium, die in de 2e 250 cc percolaat aanwezig is, afgetrokken van de hoeveelheid calcium in de 1e 250 cc percolaat. Op deze wijze werkende, werd voor geadsorbeerd calcium-ion bij Rha gevonden gemidd. 15,1 milliaeq. op 100 g vochtvrijen grond. Het aldus bepaalde cijfer is echter, zooals op blz. 75 nader wordt uiteengezet, niet nauwkeurig.

De onderzochte Java-gronden bevatten een te verwaarloozen hoeveelheid humus (zie blz. 7); zulks was echter niet het geval met de onderzochte Nederlandsche gronden (zie blz. 7). Omdat het van belang werd geacht, het merkwaardige verschijnsel van het langzaam vrijkomen der H-ionen bij percolatie van den grond met een zwak alkalisch reageerende oplossing van Ca-acetaat ook bij de Nederlandsche gronden grondig te bestudeeren, werd thans uitgegaan van zuivere anorganische adsorptiecomplexen. Deze werden verkregen door de gronden vooraf met H_2O_2 te oxydeeren.

Oxydatie van den humus met H_2O_2. 10 g vochtvrije grond wordt in een conisch bekerglas van 500 cc overgoten met ± 40 cc 6% H_2O_2; eerst wordt zacht verwarmd, totdat het schuimen van de vloeistof is verminderd; daarna wordt gekookt om alle H_2O_2 uit de vloeistof te verwijderen. Een klokkend geluid van de suspensie is een aanduiding, dat zulks het geval is. Na afkoeling wordt op een membraanfilter (Zsigmondy) afgezogen; het restant enkele malen met water uitgewasschen, in een porceleinen schaal gespoten en daarna op het waterbad gedroogd.

Proef 15.

De vooraf met H_2O_2 geoxydeerde grond werd met kwartszand vermengd en in een percolatiebuis gebracht. Vervolgens werd zoolang gepercoleerd met N. Ca-acetaat-oplossing (rose op P.P.), totdat ook het filtraat rose reageerde op

[1]) HISSINK, D. J., Transact. of the Faraday Soc., **20**, 551–565 (1924/25).

P.P. De hoeveelheid loog (0,1 N.), welke noodig bleek om het zuur in de filtraten te neutraliseeren tot kleuromslag op P.P., is in de onderstaande tabel opgegeven in cc.

TABEL 22.

Grondsoort	Etten nos 9/10		Rha nos 11/12		Amerongen				Dreumel II			
	humus vooraf geoxydeerd		humus vooraf geoxydeerd		met humus 2,6%		humus vooraf geoxydeerd		met humus 1,8%		humus vooraf geoxydeerd	
	a	*b*	*a*	*b*	*a*	*b*	*a*	*b*	*a*	*b*	*a*	*b*
Getitreerd zuur:												
1e dag: 1e 250 cc	6,6	6,6	3,3	3,4	11,–	11,1	8,9	8,9	6,2	6,1	1,2	1,3
2e 100 cc	0,9	0,9	0,6	0,5	1,7	1,6	0,8	0,9	0,9	1,–	0,4	0,4
3e 100 cc	0,4	0,6	0,2	0,3	1,–	1,–	0,5	0,6	0,3	0,2	0,2	0,2
4e 100 cc	0,3	0,3	0	0	0,7	0,7						
2e dag: 1e 100 cc	0,3	0,3	0	0	0,4	0,4	0,3	0,3	0	0	0	0
2e 100 cc	0,2	0,1			0,2	0,2	0,3	0,3				
3e 100 cc	0	0			0,2	0,2	0,2	0,2				
4e 100 cc					0,1	0,1	0	0				
5e 100 cc					0,1	0,1						
6e 100 cc					0,1	0,1						
Totaal getitr. zuur in milliaeq. per 100 g vochtvrijen grond	8,7	8,8	4,1	4,2	15,5	15,5	11,–	11,2	7,4	7,3	1,8	1,9

Uit het staatje blijkt het volgende:

a. Bij den sterk humeusen grond Amerongen werd het eindpunt van de percolatiereactie (het filtraat reageert rose op P.P.) niet bereikt.

b. Ook bij de vooraf met H_2O_2 geoxydeerde gronden duurde het lang voordat het eindpunt van de percolatiereactie bereikt werd.

Wordt een grootere hoeveelheid kwartszand genomen, dan kan bij percolatie met de Ca-acetaat-oplossing, zelfs bij den zwaarsten tropischen grond (Koenden ondergrond, anal. nos 7/8) het eindpunt van de percolatiereactie (het filtraat reageert rose op P.P.) binnen enkele uren bereikt worden. Gaat men echter den volgenden dag verder percoleeren, dan blijkt het filtraat weer zuur te reageeren. Het gewenschte eindpunt was dus blijkbaar den eersten dag slechts schijnbaar bereikt; zulks als gevolg van een te korte inwerkingsduur van de percolatievloeistof. Mij voldeed de volgende werkwijze: het percoleeren werd gedurende twee dagen voortgezet, zelfs wanneer het filtraat den eersten dag reeds rose op P.P. reageerde. De uitkomsten waren dan constant, althans bij de weinig verweerde gronden. (Zie verder blz. 86).

Uit de percolatieproeven met de verschillende zwak alkalisch reageerende acetaat-oplossingen (pH = ± 8,3) blijkt, dat de hoeveelheid geadsorbeerd kation geen verband houdt met de hydratatie van de kationen (lyotrope reeks). Immers het calcium-ion is meer gehydrateerd dan het barium-ion — heeft derhalve een kleinere verdringingsenergie — zoodat verwacht mag worden, dat van het calcium-ion minder zal worden geadsorbeerd. Dit bleek niet het geval te zijn. Ten einde na te gaan, op welke wijze zich het magnesium-ion gedraagt, werd de volgende proef genomen.

Proef 16.

10 g vochtvrije grond werd zoolang gepercoleerd met N. Magnesium-acetaat, rose reageerend op P.P. (pH = ± 8,3) [1]), totdat ook het filtraat rose reageerde op P.P. De hoeveelheid loog (0,1 N.), welke noodig bleek om het zuur in de filtraten te neutraliseeren tot kleuromslag op P.P., is in de onderstaande tabel opgegeven in cc.

TABEL 23.

Analyse nos	1/2		3/4		5/6		7/8		9/10	
	a	*b*	*a*	*b*	*a*	*b*	*a*	*b*	*a*	*b*
Getitreerd zuur:										
1e dag: 1e 250 cc.....	2,1	2,1	3,3	3,3	3,2	2,9	3,2	3,2	6,2	6,2
2e 250 cc.....	0,8	0,7	0,9	0,9	1,1	1,2	1,2	1,4	2,3	2,4
3e 250 cc.....	0,3	0,3	0,4	0,5	0,4	0,5	0,7	0,6	0,9	0,9
2e dag: 1e 250 cc.....	0,4	0,4	0,3	0,3	0,6	0,6	0,5	0,5	0,9	0,9
2e 250 cc.....	0,2	0,2	0,2	0,2	0,5	0,5	0,5	0,5	0,8	0,8
3e 250 cc.....	0,1	0,2	0,1	0,1	0,4	0,4	0,4	0,4	0,6	0,6
4e 250 cc.....	0	0	0	0	0,3	0,3			0,3	0,3
3e dag: 1e 250 cc.....					0,1	0,1	0,3	0,3	0,4	0,4
2e 250 cc.....					0	0	0,2	0,2	0,2	0,2
3e 250 cc.....							0,1	0,1	0,2	0,2
4e 250 cc.....							0	0	0,1	0,1
5e 250 cc.....									0,1	0,1
6e 250 cc.....									0,1	0,1
Totaal in milliaeq. op 100 g vochtvrijen grond	3,9	3,9	5,2	5,3	6,6	6,5	7,1	7,2	13,1	13,2

Bij den grond Etten (anal. nos 9/10) welke 2,6% humus bevat, werd het eindpunt van de percolatie-reactie (het filtraat reageert rose op P.P.), niet bereikt.

Vervolgens werd het in den grond achtergebleven magnesium-acetaat uitgewasschen met ± 300 cc water, waarna percolatie volgde met 250 cc ½ N. NH_4NO_3. In het filtraat werd magnesium bepaald met het volgende resultaat in milliaeq. op 100 g vochtvrijen grond:

TABEL 24.

Analyse nos	1/2		3/4		5/6		7/8		9/10	
	a	*b*	*a*	*b*	*a*	*b*	*a*	*b*	*a*	*b*
Geadsorbeerd Mg-ion uit N. Mg-acetaat.....	15,8	15,7	13,5	13,4	26,8	26,7	29,8	29,5	25,6	25,8

Het in den grond achtergebleven NH_4NO_3 werd uitgewasschen met 80% alcohol, waarna percolatie volgde met 250 cc ½ N. $BaCl_2$. In het filtraat werd de

[1]) Het in den handel voorkomende Mg-acetaat reageert sterk alkalisch. De N. Mg-acetaatoplossing werd met verdund azijnzuur gebracht tot rose op P.P. (pH = ± 8,3). Hierop werd op dezelfde wijze gereageerd, zooals beschreven is bij het maken van de Ca-acetaatoplossing (zie blz. 20).

hoeveelheid NH_4-ion bepaald met het volgende resultaat in milliaeq. op 100 g vochtvrijen grond.

TABEL 25.

Analyse nos	1/2		3/4		5/6		7/8		9/10	
	a	*b*	*a*	*b*	*a*	*b*	*a*	*b*	*a*	*b*
Geadsorbeerd NH_4-ion uit ½ N. NH_4NO_3	13,6	13,5	11,5	11,6	22,3	22,5	26,4	26,6	20,8	20,9

De overmaat $BaCl_2$ werd uitgewasschen met water, waarna percolatie volgde met 250 cc $^1/_{20}$ N. HCl. In het filtraat werd barium bepaald met het volgende resultaat in milliaeq. op 100 g vochtvrijen grond.

TABEL 26.

Analyse nos	1/2		3/4		5/6		7/8		9/10	
	a	*b*	*a*	*b*	*a*	*b*	*a*	*b*	*a*	*b*
Geadsorbeerd Ba-ion uit ½ N. $BaCl_2$	13,4	13,5	11,3	11,4	22,4	22,1	26,5	26,6	20,7	20,6

Uit de proef blijkt het volgende:

a. De waarden voor geadsorbeerd NH_4- en Ba-ion, bij voorafgaande percolatie van den grond met Mg-acetaat-oplossing, zijn aequivalent en van dezelfde grootte als de cijfers voor geadsorbeerd NH_4- en Ba-ion bij voorafgaande percolatie met N. Na-acetaat, N. Ba-acetaat of N. Ca-acetaat (zie blz. 26).

b. De waarden voor getitreerd zuur zijn bij percolatie van den grond met N. Mg-acetaat belangrijk hooger dan die, welke gevonden worden bij percolatie met N. Ca-acetaat; daarentegen zijn de waarden voor geadsorbeerd Magnesium-ion ongeveer gelijk en zelfs lager dan die voor geadsorbeerd calcium-ion. Deze tegenstrijdigheid was een aanwijzing, dat met ½ N. NH_4NO_3 niet alle geadsorbeerde Mg-ionen werden verdrongen.

Proef 17.

Ten einde de oorzaak van de onder *b* genoemde tegenstrijdigheid na te gaan, werden de verschillende gronden zoolang gepercoleerd met N. Mg-acetaat (rose op P.P.), totdat het filtraat rose reageerde op P.P. Nadat het in den grond achtergebleven zout was uitgewasschen met H_2O, werd thans gepercoleerd met 250 cc $^1/_{20}$ N. HCl, in plaats van met 250 cc ½ N. NH_4NO_3. In het filtraat werd magnesium bepaald. Voor de verschillende gronden werd gevonden in milliaeq. op 100 g vochtvrijen grond respectievelijk 17,2; 16,2; 27,8; 33,5 en 29,3; dat zijn hoogere waarden dan die, welke gevonden werden bij gebruik van ½ N. NH_4NO_3 als verdringingsvloeistof. Daaruit blijkt, dat *een gedeelte van de geadsorbeerde Mg-ionen eerst bij een zure reactie van de percolatievloeistof* (*pH* = *1,6*) *in vrijheid worden gesteld.* Nu bestaat echter de mogelijkheid, dat ook de Ca-ionen, die door den grond uit de zwak alkalisch reageerende Ca-acetaat-oplossing geadsorbeerd worden, eerst

bij een zure reactie van de percolatievloeistof *geheel* worden verdrongen. Teneinde dit na te gaan werd de volgende proef genomen.

Proef 18.

Verschillende $CaCO_3$ vrije gronden werden zoolang gepercoleerd met N. Ca-acetaat (rose op P.P.), totdat het filtraat eveneens rose reageerde op P.P. Vervolgens werd de overmaat zout uitgewasschen met 250 cc H_2O, waarna percolatie volgde met 250 cc van de in de tabel aangegeven verdringingsvloeistof. In de filtraten werd calcium bepaald.

TABEL 27.

Verdringingsvloeistof	½ N. NaCl		½ N. NH_4NO_3		$^1/_{20}$ N. HCl		Humus
	a	*b*	*a*	*b*	*a*	*b*	%
Grond							
Soo	19,5	19,6	19,5	19,7	19,3	19,6	1,3
Sermo bovengrond	22,–	22,1	22,–	22,3	21,9	22,2	1,–
Soember bovengrond	16,4	16,6	16,3	16,7	**17,5**	**17,8**	0,5
Koenden ondergrond	32,4	32,3	32,5	32,2	32,1	32,3	0,3
Marijke ondergrond, vooraf geoxyd. met H_2O_2, (bevatte oorspronkelijk 0,6% humus)	**12,3**	**12,5**	15,–	15,1	15,5	15,3	
Serangdjaja IV	**4,1**	**4,4**	**31,9**	**31,6**	36,3	36,5	5,2

Uit de tabel blijkt het volgende:

a. Bij gebruik van $^1/_{20}$ N. HCl of ½ N. NH_4NO_3 als verdringingsvloeistof bestaat overeenstemming tusschen de hoeveelheid Ca-ion in het percolaat. Soember-bovengrond — een aschgrond, waarin een groote hoeveelheid in verdund zoutzuur oplosbare kalkverbindingen aanwezig is (zie de hooge CaO-cijfers bij de chemische analyse op blz. 137) — vormt hierop een uitzondering en wel zijn de met $^1/_{20}$ N. HCl gevonden cijfers hooger. *Blijkbaar worden de in dezen grond aanwezige kalkverbindingen ook door $^1/_{20}$ N. HCl merkbaar aangetast.* Eveneens vormt een uitzondering de grond Serangdjaja IV, die een hoog humusgehalte bezit, t.w. 5,2%. Ook bij dezen grond zijn de met $^1/_{20}$ N. HCl gevonden cijfers hooger, zoodat blijkbaar ook hier, eerst met een zure percolatievloeistof ($^1/_{20}$ N. HCl = pH 1,6) alle geadsorbeerde Ca-ionen verdrongen worden.

b. Bij gebruik van ½ N. NaCl of ½ N. NH_4NO_3 als verdringingsvloeistof, bestaat overeenstemming tusschen de hoeveelheid Ca-ion in het percolaat, met uitzondering van de gronden Marijke bovengrond (vooraf geoxydeerd met H_2O_2) en Serangdjaja IV. Zooals op blz. 86 nader zal blijken, is de grond Marijke sterk verweerd en bevat derhalve een groote hoeveelheid ijzer- en aluminium-verbindingen welke oplosbaar zijn in verdund HCl. Het hierdoor gebonden $Ca(OH)_2$ (zie blz. 85) laat eerst bij een zure reactie van de percolatie-vloeistof ($^1/_{20}$ N. HCl = pH 1,6) geheel los. Wat Serangdjaja IV betreft, zij hier verwezen naar het vermelde onder *a*.

Thans volgt een overzicht van de hoeveelheden getitreerd zuur en geadsorbeerd kation, bij percolatie van den grond met verschillende zwak alkalisch reageerende acetaten (rose op P.P.). De cijfers zijn opgegeven in milliaeq. op 100 g vochtvrijen grond.

TABEL 28.

Percolatievloeistof (Percolation-solution)	N. Na-acetaat	N. Ba-acetaat	N. Ca-acetaat	N. Mg-acetaat
Getitreerd zuur (Acetic-acid):				
Analyse nos 1/2	1,1	2,1	2,5	3,9
„ „ 3/4	2,2	3,2	3,6	5,2
„ „ 5/6	1,8	3,1	4,3	6,5
„ „ 7/8	1,6	3,5	5,1	7,1
„ „ 9/10	5,2	7,1	9,1	13,1
„ „ 11/12	2,1	3,3	4,1	niet bepaald
Geadsorb. kation (Adsorbed cation):				
Analyse nos 1/2	14,8	15,6	16,5	17,2
„ „ 3/4	12,6	13,8	14,1	16,2
„ „ 5/6	24,3	25,7	27,2	27,8
„ „ 7/8	29,1	31,8	32,2	33,5
„ „ 9/10	22,2	25,4	26,–	29,3
„ „ 11/12	13,2	15,1	15,1	niet bepaald

Uit de tabel blijkt, dat bij percolatie van den grond met verschillende zwak alkalisch reageerende acetaten, verschillende hoeveelheden zuur in het filtraat aanwezig zijn en ook verschillende hoeveelheden kation geadsorbeerd worden. Zulks in correlatie met de oplosbaarheid in water van de hydroxyden.

De hoeveelheid kation, welke uit de verschillende zwak alkalisch reageerende acetaten wordt geadsorbeerd, houdt, zooals gezegd, geen verband met de hydratatie van de kationen. Gerangschikt naar afnemende hydratatie is de volgorde van de 2 waardige kationen: Mg → Ca → Ba →. Daaruit blijkt, dat het Mg-ion het meest gehydrateerd is, zoodat het de minste verdringingsenergie heeft; derhalve kon verwacht worden dat hiervan het minst zou worden geadsorbeerd. Het tegendeel bleek echter het geval te zijn.

Uit proef 3 op blz. 12 blijkt, dat bij percolatie van den grond met verschillende neutraal of zwak zuur reageerende zoutoplossingen, een aequivalente hoeveelheid kation wordt geadsorbeerd; derhalve wordt het afwijkend gedrag van de zwak alkalisch reageerende acetaten blijkbaar daardoor veroorzaakt, dat door den grond alkali wordt gebonden. Men kan dan ook waarnemen, dat, nadat het in den grond achtergebleven acetaat is uitgewasschen en daarop percolatie volgt met NH_4NO_3-oplossing, het filtraat in het begin sterk alkalisch reageert; zulks als gevolg van het mede in oplossing gaan van het achtergehouden alkali.

Aangezien na de verdringing van het geadsorbeerde kation uit de zwak alkalisch reageerende acetaat-oplossing door het kation uit de zwak zuur tot neutraal reageerende zoutoplossing, steeds een constante „kationenwaarde" voor den dag komt, heb ik willen nagaan of deze constantheid reëel is, dan wel of deze beinvloed wordt door reagentia die een hoogen zuurgraad of een hoogen alkaliteitsgraad bezitten; d.w.z. sterk afwijken van die der gebruikte zouten. Daartoe

werden de gronden eerst behandeld met ½ N. $FeCl_3$, ½ N. $AlCl_3$, $^1/_{20}$ N. HCl of 0,2 N. $Ba(OH)_2$, waarna werd onderzocht of de constante „kationen-waarde" wederom kon worden verkregen.

Proef 19.

10 g vochtvrije grond werd gepercoleerd met ± 250 cc barytwater ± 0,2 N., vervolgens met 250 cc ½ N. NH_4NO_3. Het in den grond achtergebleven zout werd uitgewasschen met 80% alcohol, waarna percolatie volgde met 250 cc ½ N. $Ca(NO_3)_2$. Het overtollige $Ca(NO_3)_2$ werd uitgewasschen met water, waarna percolatie volgde met 250 cc $^1/_{20}$ N. HCl. Het in den grond achtergebleven zoutzuur werd uitgewasschen met water, waarna zoolang gepercoleerd werd met Ca-acetaat (rose op P.P.), totdat het filtraat rose reageerde op P.P. Het overtollige Ca-acetaat werd uitgewasschen met water, waarna percolatie volgde met 250 cc ½ N. NH_4NO_3. In het filtraat werd calcium bepaald met het volgende resultaat in milliaeq. op 100 g vochtvrijen grond:

TABEL 29.

Analyse nos	1/2		3/4		5/6		7/8	
	a	*b*	*a*	*b*	*a*	*b*	*a*	*b*
Geadsorbeerd Ca-ion uit N. Ca-acetaat	16,4	16,2	14,6	14,5	27,4	27,1	32,8	32,6

Het in den grond achtergebleven NH_4NO_3 werd uitgewasschen met 80% alcohol, waarna percolatie volgde met 250 cc ½ N. $CaCl_2$. In het filtraat werd de hoeveelheid NH_4-ion bepaald met het volgende resultaat in milliaeq. op 100 g vochtvrijen grond.

TABEL 30.

Analyse nos	1/2		3/4		5/6		7/8	
	a	*b*	*a*	*b*	*a*	*b*	*a*	*b*
Geadsorbeerd NH_4-ion uit ½ N. NH_4NO_3	13,5	13,6	11,5	11,4	22,6	22,3	25,9	26,–

Het in den grond achtergebleven $CaCl_2$ werd uitgewasschen met water, waarna percolatie volgde met 250 cc ½ N. NH_4NO_3. In het filtraat werd calcium bepaald. Dit bedroeg in milliaeq. op 100 g vochtvrijen grond het volgende:

TABEL 31.

Analyse nos	1/2		3/4		5/6		7/8	
	a	*b*	*a*	*b*	*a*	*b*	*a*	*b*
Geadsorbeerd Ca-ion uit ½ N. $CaCl_2$	13,7	13,5	11,4	11,7	22,7	22,5	25,9	26,2

Uit deze proef blijkt, dat bij percolatie van den grond eerst met ± 0,2 N. $Ba(OH)_2$, daarna met verschillende neutraal tot zwak zuur reageerende zoutoplossingen en ten-

slotte met $^1/_{20}$ *N. HCl, het vermogen van den grond om kationen te kunnen adsorbeeren, niet heeft geleden.* Immers werd tenslotte voor geadsorbeerd Calcium-ion uit Ca-acetaat-oplossing en daarna voor geadsorbeerd NH_4 en Ca-ion uit respectievelijk $\frac{1}{2}$ N. NH_4NO_3 en $\frac{1}{2}$ N. $CaCl_2$, ongeveer dezelfde uitkomsten verkregen als voor geadsorbeerd Ca-ion bij directe percolatie van den grond met Ca-acetaat-oplossing en voor de kationenwaarde. Duidelijkheidshalve volgen hieronder nogmaals de reeds op blz. 26 vermelde cijfers voor geadsorbeerd Ca-ion uit Ca-acetaat-oplossing (rose op P.P.) en de op blz. 17 vermelde cijfers voor de kationenwaarde, (in milliaeq. op 100 g vochtvrijen grond).

TABEL 32.

Analyse nos	1/2	3/4	5/6	7/8
Gemiddeld geadsorbeerd Ca-ion uit N. Ca-acetaat (zie blz. 26)	16,5	14,1	27,2	32,2
Kationenwaarde (zie blz. 17)	13,6	11,5	22,5	26,5

Proef 20.

10 g vochtvrije grond werd zoolang gepercoleerd met N. NaCl, totdat 250 cc percolaat was verkregen. Het overtollige NaCl werd uitgewasschen met 80% alcohol, waarna percolatie volgde met 250 cc $\frac{1}{2}$ N. NH_4Cl (Na-vrij). In het filtraat werd natrium bepaald met het volgende resultaat in milliaeq. op 100 g vochtvrijen grond.

TABEL 33.

Analyse nos	1/2		3/4		5/6		7/8	
	a	*b*	*a*	*b*	*a*	*b*	*a*	*b*
Geadsorbeerd Na-ion uit N. NaCl	13,6	13,5	10,8	21,8	21,8	21,3	26,4	26,2

Vervolgens werd gepercoleerd met drie maal 250 cc $^1/_{20}$ N. HCl. In de opeenvolgende filtraten werd SiO_2 bepaald met het volgende resultaat in milligrammen op 100 g vochtvrijen grond.

TABEL 34.

Analyse nos	1/2	3/4	5/6	7/8
Getitreerd zuur:				
1e 250 cc	70	70	40	120
2e 250 cc	8	7	14	12
3e 250 cc	sporen	sporen	sporen	sporen

Het overtollige HCl werd uitgewasschen met 250 cc water, waarna percolatie volgde met $\frac{1}{2}$ N. $BaCl_2$, totdat op 100 cc percolaat 0,1 cc 0,1 N. loog voldoende was om kleuromslag te verkrijgen op P.P. De hoeveelheid zuur in het filtraat bedroeg in milliaeq. op 100 g vochtvrijen grond het volgende:

TABEL 35.

Analyse nos	1/2		3/4		5/6		7/8	
	a	*b*	*a*	*b*	*a*	*b*	*a*	*b*
Getitreerd zuur	9,8	9,7	8,7	8,5	15,4	15,6	16,3	16,8

Het overtollige $BaCl_2$ werd uitgewasschen met water, waarna percolatie volgde met 250 cc $\frac{1}{2}$ N. NH_4NO_3. In het filtraat werd barium bepaald met het volgende resultaat in milliaeq. op 100 g vochtvrijen grond.

TABEL 36.

Analyse nos	1/2		3/4		5/6		7/8	
	a	*b*	*a*	*b*	*a*	*b*	*a*	*b*
Geadsorbeerd Ba-ion uit $\frac{1}{2}$ N. $BaCl_2$ ...	10,9	10,7	9,5	9,7	17,3	17,4	17,3	17,6

Slechts sporen chloor waren in de percolaten aanwezig.

Het overtollige NH_4NO_3 werd met 80% alcohol uitgewasschen, waarna percolatie volgde met 250 cc $\pm$ $\frac{1}{2}$ N. $FeCl_3$.

Na uitwassching van het in den grond achtergebleven $FeCl_3$ met water, werd gepercoleerd met 250 cc $\frac{1}{2}$ N. NH_4NO_3. Het overtollige zout werd uitgewasschen met 250 cc 80% alcohol, waarna percolatie volgde met 250 cc N. $BaCl_2$. In het filtraat werd de hoeveelheid NH_4-ion bepaald met het volgende resultaat in milliaeq. op 100 g vochtvrijen grond.

TABEL 37.

Analyse nos	1/2		3/4		5/6		7/8	
	a	*b*	*a*	*b*	*a*	*b*	*a*	*b*
Geadsorbeerd NH_4-ion uit $\frac{1}{2}$ N. NH_4NO_3	9,5	9,6	8,3	8,4	15,3	15,5	14,9	15,2

Het overtollige $BaCl_2$ werd met water uitgewasschen, waarna percolatie volgde met 250 cc $\pm$ $\frac{1}{2}$ N. $FeCl_3$. In het filtraat werd barium bepaald met het volgende resultaat in milliaeq. op 100 g vochtvrijen grond.

TABEL 38.

Analyse nos	1/2		3/4		5/6		7/8	
	a	*b*	*a*	*b*	*a*	*b*	*a*	*b*
Geadsorbeerd Ba-ion uit $\frac{1}{2}$ N. $BaCl_2$ ...	10,4	10,1	8,6	8,9	15,8	16,3	15,8	16,1

Vervolgens werd gepercoleerd met 250 cc $\frac{1}{2}$ N. $BaCl_2$. Het in den grond achtergebleven zout werd uitgewasschen met water, waarna percolatie volgde met 250 cc $\frac{1}{2}$ N. $AlCl_3$.

Het overtollige $AlCl_3$ werd uitgewasschen met water, waarna percolatie volgde met 250 cc $\frac{1}{2}$ N. NH_4NO_3. Het in den grond achtergebleven NH_4NO_3 werd uitgewasschen met 80% alcohol, waarna percolatie volgde met 250 cc $\frac{1}{2}$ N. $BaCl_2$. In het filtraat werd de hoeveelheid NH_4-ion bepaald met het volgende resultaat in milliaeq. op 100 g vochtvrijen grond:

TABEL 39.

Analyse-nos	1/2		3/4		5/6		7/8	
	a	*b*	*a*	*b*	*a*	*b*	*a*	*b*
Geadsorbeerd NH_4-ion uit $\frac{1}{2}$ N. NH_4NO	10,–	10,–	8,9	9,0	16,1	16,–	15,7	16,–

Het overtollige $BaCl_2$ werd uitgewasschen met water, waarna percolatie volgde met 250 cc $\pm$ $^1/_{20}$ N. HCl. In het filtraat werd barium bepaald met het volgende resultaat in milliaeq. op 100 g vochtvrijen grond:

TABEL 40.

Analyse nos	1/2		3/4		5/6		7/8	
	a	*b*	*a*	*b*	*a*	*b*	*a*	*b*
Geadsorbeerd Ba-ion uit $\frac{1}{2}$ N. $BaCl_2$	10,6	10,4	9,4	9,3	16,8	16,6	16,1	16,4

NH_4-ion bleek niet aanwezig te zijn in de percolaten.

Nadat de overmaat HCl was uitgewasschen met water, werd gepercoleerd met 250 cc $\frac{1}{2}$ N. $BaCl_2$. Het percolaat werd met 0,1 N. loog getitreerd tot kleuromslag op P.P. Dit bedroeg in milliaeq. op 100 g vochtvrijen grond het volgende:

TABEL 41.

Analyse nos	1/2		3/4		5/6		7/8	
	a	*b*	*a*	*b*	*a*	*b*	*a*	*b*
Getitreerd zuur	9,–	8,8	7,9	7,8	14,5	14,8	13,5	13,7

Het overtollige $BaCl_2$ werd uitgewasschen met water, waarna percolatie volgde met 250 cc $^1/_{20}$ N. HNO_3. In het filtraat werd barium bepaald met het volgende resultaat in milliaeq. op 100 g vochtvrijen grond:

TABEL 42.

Analyse nos	1/2		3/4		5/6		7/8	
	a	*b*	*a*	*b*	*a*	*b*	*a*	*b*
Geadsorbeerd Ba-ion uit $\frac{1}{2}$ N. $BaCl_2$ ...	9,–	9,1	7,8	7,8	14,4	14,4	13,4	13,7

Vervolgens werd gepercoleerd met 250 cc $\frac{1}{2}$ N. $AlCl_3$. Het in den grond achtergebleven zout werd uitgewasschen met water, waarop percolatie volgde met

250 cc ½ N. $BaCl_2$. Nadat het overtollige $BaCl_2$ met water was uitgewasschen, werd gepercoleerd met 250 cc $^1/_{20}$ N. HNO_3 en daarna met 250 cc ½ N. $FeCl_3$. Het overtollige zout werd uitgewasschen met water, waarna percolatie volgde met 250 cc ½ N. $Ba(NO_3)_2$. Het overtollige $Ba(NO_3)_2$ werd uitgewasschen met water, waarna percolatie volgde met 250 cc ± $^1/_{20}$ N. HNO_3. In het filtraat werd barium bepaald met het volgende resultaat in milliaeq. op 100 g vochtvrijen grond:

TABEL 43.

Analyse nos	1/2		3/4		5/6		7/8	
	a	*b*	*a*	*b*	*a*	*b*	*a*	*b*
Geadsorbeerd Ba-ion uit ½ N. $Ba(NO_3)_2$	8,6	8,3	7,3	7,5	13,4	13,3	12,3	12,5

Tenslotte werd zoolang gepercoleerd met ½ N. Ca-acetaat (rose op P.P.), totdat het filtraat eveneens rose reageerde op P.P. Nadat het overtollige Ca-acetaat met water was uitgewasschen, werd gepercoleerd met 250 cc N. NH_4NO_3. In het filtraat werd calcium bepaald met het volgende resultaat in milliaeq. op 100 g vochtvrijen grond:

TABEL 44.

Analyse nos	1/2		3/4		5/6		7/8	
	a	*b*	*a*	*b*	*a*	*b*	*a*	*b*
Geadsorbeerd Ca-ion uit ½ N. Ca-acetaat	16,5	16,3	14,6	14,4	25,7	25,5	29,5	30,3

Het overtollige NH_4NO_3 werd met 80% alcohol uitgewasschen, waarna percolatie volgde met 250 cc ½ N. $BaCl_2$. In het filtraat werd de hoeveelheid NH_4-ion bepaald met het volgende resultaat in milliaeq. op 100 g vochtvrijen grond:

TABEL 45.

Analyse nos	1/2		3/4		5/6		7/8	
	a	*b*	*a*	*b*	*a*	*b*	*a*	*b*
Geadsorbeerd NH_4-ion uit N. NH_4NO_3	13,–	12,8	11,2	11,–	20,7	21,–	23,4	23,6

Het in den grond achtergebleven $BaCl_2$ werd uitgewasschen met water, waarna percolatie volgde met 250 cc $^1/_{20}$ N. HNO_3. In het filtraat werd barium bepaald. Dit bedroeg in milliaeq. op 100 g vochtvrijen grond het volgende:

TABEL 46.

Analyse-nos	1/2		3/4		5/6		7/8	
	a	*b*	*a*	*b*	*a*	*b*	*a*	*b*
Geadsorbeerd Ba-ion uit ½ N. $BaCl_2$	12,8	12,6	11,–	11,1	20,7	20,8	23,8	23,4

Uit deze proef blijkt, dat het vermogen van den grond om kationen te kunnen adsorbeeren door voorafgaande behandeling met neutrale zouten, zure zouten en $^1/_{20}$ N. HCl ($^1/_{20}$ N. HNO_3) weinig of niet heeft geleden.

Immers, tenslotte werden dezelfde waarden verkregen voor geadsorbeerd Ca-ion uit Ca-acetaat-oplossing als bij directe percolatie. Zulks was ook het geval met de cijfers voor geadsorbeerd NH_4- en Ba-ion, uit respect. NH_4NO_3 en $BaCl_2$-oplossing, na voorafgaande Ca-acetaatpercolatie.

Bij de zware gronden (analyse nos 5/6 en 7/8) is een kleine vermindering te constateeren. Dit moet echter toegeschreven worden aan mechanisch verlies, wat niet te verwonderen is, gezien de groote hoeveelheid vloeistof waarmede 10 g vochtvrije grond werd gepercoleerd, t.w. totaal ongeveer 46 × 250 cc = 11,5 liter. De duur van deze proef was ± 3 weken.

Uit de verschillende proeven blijkt derhalve, dat een quantitatief te bepalen grootheid bij de onderzochte gronden aanwezig is, t.w. de „Kationenwaarde" van den grond. Immers, de kationenwaarde verandert niet bij behandeling van den grond met alkalisch of zuur reageerende vloeistoffen en is bovendien onafhankelijk van het kation, dat gebruikt wordt bij de bepaling ervan.

IV. KATIONENADSORPTIE NA VOORAFGAANDE BEHANDELING VAN DEN GROND MET BARIUM- EN CALCIUMHYDROXYDE

Waar uit de vorige proeven een begrip over de kationenbezetting van het adsorptiecomplex met een blijkbaar constante waarde te voorschijn gekomen is, en bovendien gebleken is, dat de kationenbezetting bij een pH van ongeveer 8,3 (dus in een zwak alkalisch milieu) varieert met het kation dat in reactie wordt gebracht (t.w. afhankelijk van de oplosbaarheid in water van het hydroxyde), was het thans gewenscht dit laatste verschijnsel nader te bestudeeren. De aangewezen weg was nu den grond met alkaliën te behandelen, waardoor de oorzaak van dit verschijnsel duidelijker voor den dag kon komen.

Reeds BURGESS [1]) heeft erop gewezen, dat het adsorptievermogen van den grond grooter wordt naarmate de grondsuspensie meer alkalisch is, terwijl bij een recent onderzoek van HUDIG en medewerkers hetzelfde werd waargenomen [2]). Tabel IV (blz. 113) uit BURGESS' [1]) verhandeling, welke hieronder is overgenomen, geeft een duidelijken indruk van dit verschijnsel. In deze tabel is in kolom 4 opgegeven de pH van de grondsuspensie en wel bepaald, nadat de grond geschud was met de in kolom 2 vermelde hoeveelheid NaOH en de in kolom 3 vermelde hoeveelheid NaCl. De laatste kolom geeft aan de hoeveelheid geadsorbeerd Ca-ion in milliaeq. op 100 g grond, bij de in kolom 4 aangegegeven pH van de grondsuspensie.

No	Amounts of 0,1 N. NaOH used in cc	Amounts of 0,1 N. NaCl used in cc	pH after shaking	Milli-equivalents exchangeable base (Ca) pro 100 g soil
1	0	175,–	4,4	0,8–
2	12,5	162,5	5,3	1,5
3	37,5	137,5	6,–	3,–
4	62,5	112,5	6,5	4,6
5	100,–	75	7,2	6,7
6	125,–	50	7,6	7,5
7	150,–	25,–	7,8	8,–
8	175,–	0	8,1	8,6

Nu werd de volgende proef genomen:

Proef 21.

De verschillende gronden, analyse nos 1/2, 3/4, 5/6 en 7/8 (van elken grond werd 3 × 10 g vochtvrije grond afgewogen; triplo-analyse), werden gepercoleerd

[1]) BURGESS, P. S., „The so called „Build up" and „Break Down" of soil Zeolites as influenced by reaction." Techn. Bull. Agr. Exp. Stat. Univers of Arizona, no 28, 1929.

[2]) HUDIG, J., „Kalktoestandonderzoekingen," I. Mededeelingen van de Landbouwhoogeschool te Wageningen, dl. 37, verhandeling 3, 1933.

met ± 350 cc ± 0,2 N. $Ba(OH)_2$, waarna percolatie volgde met 250 cc N. NH_4NO_3. Het overtollige zout werd uitgewasschen met alcohol van 80%, (zie over dit uitwasschen onderstaande aanteekening), waarna percolatie volgde met 250 cc ½ N. $Ca(NO_3)_2$ teneinde de door den grond geadsorbeerde NH_4-ionen om te wisselen. In de filtraten werd de hoeveelheid NH_4-ion bepaald (zie voor de uitkomsten regel 1 van tabel 48).

Ter overtuiging, dat algeheele verdringing van de door den grond geadsorbeerde NH_4-ionen heeft plaats gehad, werd van elke grondsoort één der 3 percolatiebuizen nog nabehandeld met $^1/_{20}$ N. HCl, waarna in dit percolaat op het NH_4-ion werd gereageerd. De uitslag was echter negatief; zulks was eveneens het geval met het filtraat verkregen bij verdere percolatie van den grond met ± 10% HCl.

Teneinde na te gaan of ook nu, dus nadat de grond met een alkali was voorbehandeld, steeds hetzelfde adsorptiegetal wordt gevonden, werd een uitwisselingsproef aangezet. De geadsorbeerde Ca-ionen werden, nadat het overtollige $Ca(NO_3)_2$ met water was uitgewasschen (zie over dit uitwasschen onderstaande aanteekening), verdrongen door den grond te percoleeren met 250 cc ½ N. NH_4Cl. Aan uitgewisselde Ca-ionen werd gevonden hetgeen in regel 2 van tabel 48 is genoteerd. Vervolgens werden de geadsorbeerde NH_4-ionen verdrongen door percolatie van den grond met 250 cc ½ N. $BaCl_2$, waarna het overtollige $BaCl_2$ met water werd uitgewasschen (zie over dit uitwasschen onderstaande aanteekening). De geadsorbeerde Ba-ionen werden verdrongen door den grond te percoleeren met 250 cc $^1/_{20}$ N. HNO_3. Aan uitgewisselde Ba-ionen werd gevonden, hetgeen in regel 3 van tabel 48 is genoteerd.

Aanteekening. Bij deze uitwisselingsproef werd waargenomen, dat voor uitwasschen van het overtollige zout in den grond, meer uitwaschmiddel benoodigd was dan bij de vorige uitwisselingsproeven en ook, dat algeheele uitwassching van het overtollige kation, niet mogelijk bleek. De reactie bleef steeds positief. Totale verdringing was alleen mogelijk door percolatie van den grond met een zoutoplossing van een ander kation, waarvan het overtollige kation dan weder bij het uitwasschen moeilijk te verwijderen was.

In de onderstaande tabel is het resultaat samengevat; daarbij is de hoeveelheid geadsorbeerd kation opgegeven in milliaeq. op 100 g vochtvrijen grond; tevens is in de tabel vermeld de kationenwaarde van den grond.

TABEL 47.

Analyse nos	1/2		3/4		5/6		7/8	
	a	*b*	*a*	*b*	*a*	*b*	*a*	*b*
Geadsorbeerd NH_4-ion uit ½ N. NH_4NO_3	14,8	15,2	13,2	13,4	25,–	25,–	32,7	32,8
„ Ca-ion uit ½ N. $Ca(NO_3)$..	14,6	14,9	12,8	13,–	24,5	24,7	31,5	31,6
„ Ba-ion uit ½ N. $BaCl_2$ ...	14,3	14,2	12,5	12,3	24,–	24,4	30,7	30,5
Kationenwaarde. Zie blz. 17.	13,6		11,5		22,5		26,5	

Hieruit blijkt, dat de waarden voor geadsorbeerd kation niet constant zijn, doch bij alle gronden een duidelijke afname vertoonen. Zij zijn, vergeleken met de eveneens in deze tabel opgenomen *constante* kationenwaarde van de verschillende gronden, opgebouwd uit deze laatste grootheid, vermeerderd met een plus-waarde, die ontstaan is door voorbehandeling van den grond met 0,2 N.

$Ba(OH)_2$. Dat die plus-waarde op een omwisselings-adsorptieverschijnsel zou berusten, is moeilijk aan te nemen. Wel werd bij deze proeven geen vastlegging van de anionen NO_3 of Cl geconstateerd, doch door de aanwezigheid van overmaat OH-ionen in den grond, bestaat de mogelijkheid, dat het kationhydroxyde in zijn geheel door den grond wordt gebonden. Zooals nader zal blijken werd deze veronderstelling juist bevonden (zie blz. 45).

Tot welke verkeerde inzichten men kan komen door behandeling van den grond met sterke alkaliën — zulks met het doel om een waarde te bepalen die dienen moet om verschillende gronden onderling met elkander te kunnen vergelijken ten aanzien van de adsorptiecapaciteit van den grond — zal door het volgend onderzoek nader toegelicht worden.

Proef 22.

De methode GEHRING-WEHRMANN [1]) gaat uit van het schijnbaar gezonde principe, dat de eindtoestand van de adsorptie bepaald wordt door een $CaCO_3$-, $Ca(HCO_3)_2$- H_2CO_3- CO_2-evenwicht, welk evenwicht wordt verkregen door den grond eerst met kalkwater te behandelen en daarna met koolzuur te verzadigen. In de onderstaande tabel is opgenomen de volgens GEHRING-WEHRMANN bepaalde „adsorptiecapaciteit" van de verschillende gronden (analyse nos 1/2, 3/4, 5/6 en 7/8); tevens de voor deze gronden reeds bekende kationenwaarde. Alle cijfers zijn opgegeven in milliaeq. op 100 g vochtvrijen grond.

TABEL 48.

Analyse nos	1/2	3/4	5/6	7/8
Adsorptiecapaciteit volgens GEHRING-WEHRMANN	17,6	18,6	26,6	29,3
Kationenwaarde (zie blz. 17)	13,6	11,5	22,5	26,5

Uit bovenstaande tabel blijkt, dat de waarde voor geadsorbeerd kation voor elke grondsoort niet gelijk is. De oorzaak ervan wordt echter duidelijk, wanneer van de verschillende gronden de kalkverzadiging van den grond [2]),

[1]) GEHRING, A. und WEHRMANN, O., Zeitschr. f. Pflanzenernähr. Düngg. und Bodenk., A **8**, 321 (1927).

In het kort komt de methode G.-W. op het volgende neer: 25 g grond wordt met 100 cc kalkwater even verwarmd tot 60° C. Na 24 uren wordt CO_2 doorgeleid tot ontkleuring op P.P., zulks om het overtollige $Ca(OH)_2$ in den grond weg te nemen. Vervolgens wordt eenigen tijd gekookt ten einde het in de oplossing aanwezige bicarbonaat te ontleden. Men voegt toe 6,13 g vast NaCl en laat overstaan tot den volgenden dag. Daarna wordt op een filter (15 cm) gepercoleerd met 2 maal 1000 cc N. NaCl (methode HISSINK), en de in de tweede liter gevonden hoeveelheid calcium, afgetrokken van de hoeveelheid calcium in de eerste liter. Het op deze wijze gevonden cijfer voor Ca-ion, in milliaeq. op 100 g grond, geeft aan de „adsorptioncapaciteit" van den grond.

[2]) Onder de kalkverzadiging van den grond wordt verstaan, de hoeveelheid Ca-ion die in den grond in omwisselbaren vorm aanwezig is, uitgedrukt in % van de adsorptiecapaciteit. Eerstgenoemde waarde kan bepaald worden, of door directe percolatie van den grond met een zoutoplossing van een ander kation, of volgens de ietwat omslachtiger methode van HISSINK. De methode HISSINK (zie Transact. of the Faraday Soc., **20**, 551–565 (1924/25) is als volgt: 25 g grond wordt met 100 cc Norm. NaCl gedurende 1 uur op 80° C ver-

voorgesteld door de letter V van HISSINK, wordt bepaald. In de onderstaande tabel is zulks geschied.

TABEL 49.

Analyse nos	1/2	3/4	5/6	7/8
Kalkverzadiging betrokken op de „adsorptiecapaciteit" van GEHRING-WEHRMANN	55,–	43	57	61
Kalkverzadiging betrokken op de „kationenwaarde"	71	70	68	67

Opmerkelijk is nu, dat de volgorde van de verschillende gronden bij de methode GEHRING-WEHRMANN een andere is en ook, dat vooral de grond met een lage, adsorptiecapaciteit (kationenwaarde), t.w. de grond analyse nos 3/4, in sterke mate afwijkt van die met een hooge adsorptiecapaciteit (kationenwaarde), t.w. de grond analyse nos 7/8. De verklaring van een en ander is eenvoudig en wel deze: GEHRING-WEHRMANN *werken met een evenwichtsreactie, waarbij de concentratieverhouding van de reagentia bij de verschillende gronden, niet gelijk is; immers zij werken met 25 g grond en 100 cc kalkwater en niet met de hoeveelheid actief materiaal ten opzichte van de hoeveelheid kalkwater.* Derhalve is het effect op de verschillende gronden ongelijk geweest. De fout treedt dan ook het sterkst op bij de extrême gevallen, t.w. de grond met het geringste vermogen om kationen te kunnen adsorbeeren en die met het hoogste vermogen, respectievelijk analyse nos 3/4 en 7/8.

Trouwens GEHRING-WEHRMANN voelen zelf wel de onjuistheid van deze ver-

warmd. Men laat afkoelen en overstaan tot den volgenden dag. Vervolgens wordt de grond op een grooten trechter gepercoleerd met 1000 cc N. NaCl. In het filtraat wordt calcium bepaald. Bij $CaCO_3$ houdende gronden wordt nogmaals met 1000 cc N. $BaCl_2$ gepercoleerd en de in de tweede liter gevonden hoeveelheid calcium afgetrokken van de in de eerste liter aanwezige hoeveelheid calcium. Beide methoden geven echter hetzelfde cijfer voor geadsorbeerd Ca-ion, wat blijkt uit de volgende tabel waar de cijfers voor gemiddeld geadsorbeerd Ca-ion zijn opgegeven in milliaeq. op 100 g vochtvrijen grond.

TABEL 50. Proef 23.

Analyse nos	1/2	3/4	5/6	7/8
Geadsorbeerd calcium-ion, bepaald volgens HISSINK	9,6	8,–	15,–	17,6
Geadsorbeerd calcium-ion, bepaald door directe percolatie van den grond met N. NaCl	9,7	8,1	15,3	17,8
Geadsorbeerd calcium-ion, bepaald door directe percolatie van den grond met ½ N. NH_4NO_3	9,6	8,–	15,2	17,8

Het gemiddelde bedroeg voor de verschillende gronden analyse nos 1/2, 3/4, 5/6, 7/8 respectievelijk **9,6; 8,0; 15,2** en **17,8** milliaeq. op 100 g vochtvrijen grond.

houdingskwestie, wanneer ze in een latere verhandeling [2]) zeggen, dat:

a. Het gebruik van 200 cc kalkwater in plaats van 100 cc, op 25 g grond: „eine mehr oder weniger deutliche Erhöhung der Höchstsättigung erbracht hat" (zie blz. 3).

b. bij gebruik van 12,5 g grond is „die Höchstsättigung meistens wesentlich höher als die gleiche bei 25 g Ausgangsmenge."

Verder vermelden GEHRING-WEHRMANN in deze verhandeling nog het volgende:

c. „Wenn ein- und dieselbe Bodenmenge mit steigenden Flüssigkeitsmengen in Form von Kalkwasser behandelt wird, dann steigt die Höchstsättigung mit diesen steigenden $Ca(OH)_2$ zusätzen. Es wird jedoch durch diese Behandlung die „reine Höchstsättigung" an Kalk nicht wesentlich beeinfluszt; diese bleibt vielmehr in befriedigenden Grenzen constant, sondern es wird der Gehalt, an wasserlöslichem Kalk erhöht. Und diese Erhöhung des wasserlöslichen Kalkes, bewirkt die beobachtete Erhöhung der Höchstsättigung an Kalk (zie blz. 10).

Hierbij valt direct in het oog dat GEHRING-WEHRMANN het over een zeer onduidelijk begrip der „Höchstsättigung" hebben, wanneer zij aangeven dat *naast de eigenlijke „Höchstsättigung" ook nog een „reine Höchstsättigung "zou bestaan.* Over de „Wasserlöslichen Kalkes" schrijven zij o.a. het volgende:

„Wie gesagt, unterscheiden wir zwei Formen des wasserlöslichen Kalkes: erstens die Menge an wasserlöslichem Kalk, die von der hydrolytischen Azidität abhängig ist und zweitens diejenige, die dann noch als Restbetrag übrig bleibt" (zie blz. 8).

Ook deze toelichting is zeer onduidelijk, doordat het begrip „*Hydrolytische Azidität*" geen constante grootheid van den grond aangeeft, doch varieert met de verhouding tusschen de hoeveelheid grond ten opzichte van de hoeveelheid verdringingsmiddel, t.w. Na-acetaat of Ca-acetaat (zie hierover uitvoerig op blz. 91 e.v.).

Teneinde een nader inzicht te verkrijgen omtrent de door GEHRING-WEHRMANN bedoelde „Wasserlöslichen Kalkes" werden de NaCl-filtraten met 0,1 N. HCl getitreerd tot kleuromslag op Phenolphtaleine (P.P.). De daarbij gevonden titercijfers kan men als maatstaf beschouwen voor de in het filtraat aanwezige hoeveelheid $Ca(OH)_2$ [2]); worden de NaCl-filtraten met 0,1 N. HCl getitreerd tot kleuromslag op Methylrood (M.R.), dan vindt men waarden, die een maatstaf zijn voor de hoeveelheid kalk, die in het NaCl-percolaat aanwezig is in den vorm van $Ca(OH)_2$ en $Ca(HCO_3)_2$, [2]) d.i. dus de hoeveelheid „Wasserlöslichen Kalkes" volgens GEHRING-WEHRMANN. Het verschil tusschen de methylrood en phenolphtaleine titercijfers is een maatstaf voor de hoeveelheid $Ca(HCO_3)_2$, die in de NaCl-percolaten aanwezig is. Voor de verschillende gronden (analyse nos 1/2, 3/4, 5/6 en 7/8) werden deze bepalingen zoowel in de eerste als in de tweede liter NaCl-percolaat uitgevoerd. De uitkomsten zijn in de onderstaande tabel opgegeven in milliaeq. per liter percolaat.

---

[1]) GEHRING-WEHRMANN, Zeitschr. f. Pflanzenernähr. Düng. und Bodenk. **A 21**, 1 (1931).

[2]) De oplosbaarheid van $CaCO_3$ in N. NaCl is gering en kan in dit geval verwaarloosd worden, aangezien de cijfers alléén gebruikt werden als vergelijkingscijfer.

TABEL 51.

Analysenummers van de gronden		Eerste liter percolaat			Tweede liter percolaat		
		P.P.	M.R.	Verschil	P.P.	M.R.	Verschil
1/2	*a*	2,6	9,4	6,8	2,–	6,2	4,2
	b	3,–	9,–	6,–	2,2	6,6	4,4
3/4	*a*	3,6	10,4	6,8	2,2	5,6	3,4
	b	5,–	11,–	6,–	2,–	5,4	3,4
5/6	*a*	1,8	6,2	4,4	1,2	3,2	2,–
	b	2,–	7,–	5,–	0,8	3,4	2,6
7/8	*a*	1,2	5,8	4,6	0,2	3,–	2,8
	b	0,8	6,–	5,2	0,4	2,6	2,2

Uit de cijfers blijkt het volgende:

a. De eerste liter geeft hoogere titercijfers dan de tweede liter.

b. De met methylrood verkregen titercijfers zijn voor de tweede liter lager dan voor de eerste liter.

c. De gronden met het geringste adsorptievermogen per gewichtseenheid grond, t.w. de gronden analyse nos 1/2 en 3/4, geven de hoogste waarden voor de phenolphtaleine titercijfers, de methylrood titercijfers en het verschil daartusschen.

Uit de punten a en b blijkt, dat de werkwijze HISSINK *voor de bepaling van de hoeveelheid uitwisselbaar Ca-ion bij aanwezigheid van* $CaCO_3$ *(t.w. door aftrek van de hoeveelheid Ca in de tweede liter van die in de eerste liter) bij de methode* GEHRING-WEHRMANN *niet kan worden toegepast.*

Ten einde van den grond de „reine Höchstadsorption" te kunnen bepalen, schrijven GEHRING-WEHRMANN voor, dat eerst de „Wasserlöslichen Kalkes" met water moet worden verwijderd; doch letten we op hetgeen werd waargenomen bij het uitwasschen van het overtollige kation, bij voorafgaande behandeling van den grond met een alkali, nl. lastig uitwaschbaar zijn van het overtollige kation, dan kan ook met de gewijzigde methode GEHRING-WEHRMANN niet op betrouwbare uitkomsten gerekend worden. *De fout, welke gemaakt wordt bij de bepaling van de kalkverzadiging van den grond volgens de methode* GEHRING-WEHRMANN *en ook volgens de gewijzigde methode* GEHRING-WEHRMANN, *zal des te grooter zijn, naarmate de grond minder actief materiaal bevat, m.a.w. de grond „lichter" is.*

Thans gaan we verder met het onderzoek naar de verschijnselen, welke optreden bij voorbehandeling van den grond met een alkali.

Proef 24.

Van de verschillende gronden (analyse nos 1/2, 3/4, 5/6 en 7/8) werd 10 g vochtvrije grond zoolang gepercoleerd met ± 0,2 N. $Ba(OH_2)$, totdat respectievelijk 250 cc en 100 cc percolaat was opgevangen. In het eerste percolaat werd calcium bepaald [1]) (zie regel 1 van tabel 52). Daarna werd tweemaal gepercoleerd met 250 cc N. NaCl en tenslotte met 250 cc N. NH_4NO_3. In deze percolaten werd eveneens calcium bepaald (zie respectievelijk regel 3, 4 en 5 van tabel 52). In de onderstaande tabel is het resultaat samengevat. Ook zijn in deze tabel opgenomen de cijfers (zie regel 6), welke voor geadsorbeerd Ca-ion werden gevonden bij directe percolatie van den grond met N. NH_4NO_3 (zie blz. 41). Alle cijfers (het gemiddelde van 2 bepalingen) zijn opgegeven in milliaeq. op 100 g vochtvrijen grond.

TABEL 52.

Analyse nos	1/2	3/4	5/6	7/8
Percolatievloeistof:				
0,2 N. $Ba(OH)_2$ 250 cc	5,8	4,6	5,–	2,8
100 cc		niet bepaald		
N. NaCl 250 cc	1,4	1,2	2,–	2,–
250 cc	0,9	1,–	1,6	2,3
N. NH_4NO_3 250 cc	1,6	1,5	4,–	9,–
Bij directe percolatie gevonden (zie blz. 41)	9,6	8,0	15,2	17,8

De cijfers toonen duidelijk aan, dat de in den grond aanwezige omwisselbare Ca-ionen bij percolatie eerst met 0,2 N. $Ba(OH)_2$ en daarna met N. NaCl, slecht loslaten. Dientengevolge werden dan ook nog Ca-ionen gevonden in de NH_4NO_3-percolaten.

Opmerking verdient, dat behalve in de NaCl-percolaten ook nog in de NH_4NO_3-percolaten Ba-ionen werden aangetroffen en dat de NaCl-percolaten alkalisch reageerden.

Werd de NaCl-percolatie uitgeschakeld, zoodat dus direct na het percoleeren van den grond met 0,2 N. $Ba(OH)_2$ percolatie volgde met de zwak zuur reageerende oplossing van NH_4NO_3, dan lieten de Ca-ionen beter los. De uitkomsten van deze proef (proef 24) zijn in de volgende tabel vermeld. Duidelijkheidshalve zijn ook daarin de cijfers opgenomen (zie regel 4), welke voor geadsorbeerd Ca-ion werden gevonden bij directe percolatie van den grond met N. NH_4NO_3 (zie blz. 41). Alle cijfers (het gemiddelde van 2 bepalingen) zijn opgegeven in milliaeq. op 100 g vochtvrijen grond.

[1]) Volgens de Ba-Ca-chromaatscheiding van W. AUTENRIETH, zie „Quantitatieve chemische Analyse", blz. 71.

Proef 25.

TABEL 53.

Analyse nos	1/2	3/4	5/6	7/8
Percolatievloeistof 0,2 N. $Ba(OH)_2$ 250 cc	5,7	3,5	5,3	2,8
,, N. NH_4NO_3 250 cc	4,6	4,6	10,3	15,5
Totaal	10,3	8,1	15,6	18,3
Bij directe percolatie gevonden (zie blz. 41)	9,6	8,0	15,2	17,8

Uit de proeven 24 en 25 blijkt derhalve, dat het Ca-ion door een alkali niet kwantitatief wordt omgewisseld; zelfs niet bij de daaropvolgende percolatie met N. NaCl. Eerst de zwak zuur reageerende NH_4NO_3-oplossing is in staat tot algeheele omwisseling; *derhalve kan hieruit opgemaakt worden dat* $Ca(OH)_2$, *als gevolg van de verhoogde OH-ionen concentratie in den grond, in zijn geheel wordt gebonden (alkalische adsorptie) en daaruit niet eerder loslaat, alvorens de overmaat OH-ionen in den grond door H-ionen zijn weggenomen.*

In verband met deze alkalische adsorptie vermeld ik hieronder eenige proeven, waarbij een soortgelijk verschijnsel werd waargenomen, echter thans bij inactieve stoffen met een groot oppervlak, d.w.z. stoffen, welke een groot oppervlak bezitten, doch waarbij geen omwisselingsverschijnselen werden waargenomen.

J. DI GLERIA (zie Transact. of the Sec. Comm. of the Internat. Soc. of Soil Science, Vol. B, blz. 140) schudde gezuiverde kool met verschillende alkaliën en nam waar, dat na het schudden de concentratie van het alkali verminderd was.

H. SALLINGER (zie Kolloidchem. Beihefte **25**, 400 (1927) schudde kwartssuspensies met verschillende alkaliën en nam waar, dat na het schudden de concentratie van het alkali verminderd was.

Uit de verschillende proeven blijkt derhalve, dat een alkalisch milieu aanleiding geeft tot vastlegging van alkali door den grond. *Deze „alkalische adsorptie" staat echter buiten de „uitwisselingsadsorptie", welke als karakteristiek van den grond moet dienen.*

Het is dan ook uitgesloten dat voor de uitwisselingsadsorptie een constante waarde kan worden gevonden door behandeling van den grond met een alkali, gevolgd door het instellen van een koolzuur evenwicht (methode GEHRING-WEHRMANN); door behandeling van den grond met een alkali en titratie van het door den grond

opgenomen alkali (methode HISSINK [1])), dan wel door percolatie van den grond met een zwak alkalisch reageerende oplossing van Ca-acetaat (methode PRILLWITZ, zie blz. 21, noot 1); immers, *de grootte van de alkalische adsorptie wordt door andere factoren bepaald dan door die van de omwisselingsadsorptie.*

Voor deze alkalische adsorptie werden reeds twee factoren gevonden, t.w.: *a.* de OH-ionen concentratie van den grond; *b.* de oplosbaarheid in water van het alkali. Op blz. 85 zal blijken, dat ook nog een derde factor invloed heeft op de grootte van de alkalische adsorptie, nl. *de ijzer- en aluminiumverbindingen in den grond, die door het gebezigde alkali worden gedispergeerd.*

---

[1]) HISSINK, D. J., Transact. of the Faraday Soc. (**20**, 551, 565 (1924/25). In het kort komt deze methode op het volgende neer:

Gelijke porties grond overeenkomende met 2,5 g klei (volgens HISSINK alle fracties van den grond < 20μ) worden met 0,1 N. Barytwater — waarbij voor de verschillende porties steeds een grootere hoeveelheid barytwater wordt gebruikt — gedurende 3 dagen geschud. Dan wordt gefiltreerd en het filtraat met zuur getitreerd. In een grafiek wordt op de eene as (Y-as) uitgezet de hoeveelheid toegevoegd $Ba(OH)_2$ en op de andere as (X-as) de hoeveelheid $Ba(OH)_2$, welke door den grond, wordt geadsorbeerd. Door de verschillende punten wordt een lijn getrokken. Waar de curve, bij de hooge concentraties toegevoegd $Ba(OH)_2$, op het oog overgaat in een rechte lijn, wordt deze rechte lijn naar beneden doorgetrokken. De bij het snijpunt met de X-as gevonden waarde is de grootheid T–S, d.i. de hoeveelheid „H-ionen in het adsorptiecomplex". Door bij deze waarde de hoeveelheid „basen in het adsorptiecomplex" op te tellen, d.w.z. alle kationen met uitzondering van het H-ion, wordt de grootheid T verkregen, d.i. de „adsorptiecapaciteit" van den grond.

V. KATIONENADSORPTIE NA VOORAFGAANDE PERCOLATIE VAN DEN GROND MET $^1/_{20}$ N. ZOUTZUUR („H-KLEI")

In de vorige proeven werd nagegaan de invloed van overmaat OH-ionen in de percolatievloeistof (pH = > 7) op de grootte van het adsorptievermogen van den grond. Daaruit bleek, dat onder die omstandigheid geen constante hoeveelheid kation door den grond wordt geadsorbeerd. Thans was het gewenscht om te onderzoeken, hoe het gesteld is met de grootte van het adsorptievermogen van den grond, indien overmaat H-ionen in de percolatievloeistof aanwezig zijn (pH = < 7). De proeven die hieromtrent uitsluitsel moesten geven, zouden in zooverre van geheel anderen aard zijn dan de hiervoren beschrevene, omdat bij aanwezigheid van overmaat H-ionen in de percolatievloeistof, het H-ion als kation mededoet aan de kationenbedekking van het adsorptiecomplex.

De op blz. 38 vermelde tabel van BURGESS laat zien, dat, wanneer de pH van de grondsuspensie beneden 7 ligt, geen constante hoeveelheid calcium wordt geadsorbeerd. Hoewel BURGESS bij zijn proef van een zuren grond uitging, die tevoren met NaOH op de gewenschte pH was gebracht alvorens daarvan het adsorptievermogen ten opzichte van 0,1 N. $CaCl_2$ werd bepaald, was zijn resultaat oogenschijnlijk in strijd met het bestaan van de gevonden constante grootheid voor het adsorptievermogen van den grond, t.w. de kationenwaarde; immers, bij percolatie van den grond met een zwak zuur reageerende oplossing (NH_4NO_3, pH = 6,2 of $MgCl_2$, pH = 6), werd dezelfde waarde voor geadsorbeerd kation gevonden als bij percolatie van den grond met een neutraal reageerende oplossing ($NaNO_3$, $BaCl_2$). Allereerst werd onderzocht, op welke wijze zich een zgn. „waterstofgrond" gedraagt bij percolatie met zouten van zwakke en sterke zuren.

Proef 26.

10 g vochtvrije grond (analyse nos 1/2, 3/4, 5/6 en 7/8) werd zoolang met $^1/_{20}$ N. HCl gepercoleerd, totdat 250 cc percolaat was verkregen. Het overtollige HCl werd met water uitgewasschen totdat het filtraat Cl vrij was. Daarop volgde percolatie met N. Ca-acetaat, welke oplossing vooraf volgens de op blz. 20 aangegeven werkwijze zwak alkalisch was gemaakt (rose reageerend op P.P.). Bij het percoleeren werd zorggedragen dat telkens hoeveelheden van 100 cc afzonderlijk werden opgevangen. Daarmede werd zoolang voortgegaan, totdat het percolaat eveneens rose reageerde op P.P. De verschillende percolaten werden met 0,1 N. NaOH getitreerd tot kleuromslag op P.P. Het resultaat is in de onderstaande tabel opgegeven in milliaeq. op 100 g vochtvrijen grond.

TABEL 54.

Analyse nos.....	1/2		3/4		5/6		7/8	
	a	*b*	*a*	*b*	*a*	*b*	*a*	*b*
Getitreerd zuur:								
1e dag: 1e 100 cc...	14,9	15,1	12,8	12,5	22,–	22,2	26,–	24,8
2e 100 cc...			0,9	1,2		2,1		
2e dag: 1e 100 cc...	1,1	0,7	0,7	0,8	2,4	1,3	2,6	2,4
2e 100 cc...	0,5	0,7	0,4	0,3	1,1	0,7	1,1	2,1
3e 100 cc...	0,2	0,2	0,2	0,2	0,6	0,5	0,4	1,1
4e 100 cc...	0,1	0,2	0,2	0,2		0,2		
5e 100 cc...	0	0,1	0,1	0		0,1		
6e 100 cc...		0	0			0		
3e dag: 1e 100 cc...					0,4		0,7	0,6
2e 100 cc...					0,2		0,5	0,5
3e 100 cc...					0,2		0,4	0,3
4e 100 cc...					0,1			0,2
5e 100 cc...					0			0,1
4e dag: 1e 100 cc...							0,2	0,2
2e 100 cc...							0,1	0
3e 100 cc...							0	
Totaal getitreerd zuur	16,8	17,–	15,3	15,2	27,–	27,1	32,0	32,3

De tabel toont aan, dat de reactie snel verloopt in het begin; daarna langzamer en wel des te langzamer, naarmate de reactie meer gevorderd is. Vooral bij de zware gronden (analyse nos 5/6 en 7/8) treedt dit verschijnsel sterk naar voren. Het overtollige Ca-acetaat werd met water uitgewasschen, waarna percolatie volgde met 250 cc $\frac{1}{2}$ N. NH_4NO_3. In de verschillende filtraten werd calcium bepaald. De uitkomsten zijn vermeld in tabel 55. Duidelijkheidshalve zijn in deze tabel tevens opgenomen de hierboven gevonden waarden voor totaal getitreerd H-ion in de percolaten en de reeds eerder (zie blz. 26) gevonden waarden voor gemiddeld geadsorbeerd calcium-ion, bij directe percolatie van den grond met de zwak alkalisch reageerende Ca-acetaat oplossing.

TABEL 55.

Analyse nos.....	1/2		3/4		5/6		7/8	
	a	*b*	*a*	*b*	*a*	*b*	*a*	*b*
Totaal getitreerd zuur.....	16,8	17,–	15,3	15,2	27,–	27,1	32,–	32,3
Geadsorb. Ca-ion	16,6	16,5	14,6	14,4	27,–	27,2	32,6	32,7
Gemidd. hoeveelheid geadsorb. Ca-ion bij directe percolatie van den grond met N. Ca-acetaat (zie blz. 26).....	16,5		14,1		27,2		32,2	

Uit de proef blijkt, dat de totaal hoeveelheid getitreerd zuur in het percolaat ongeveer aequivalent is aan de hoeveelheid geadsorbeerd calcium-ion en ook, dat laatstgenoemde waarde aequivalent is aan de in regel 3 genoteerde waarde voor geadsorbeerd calcium-ion, d.i. de hoeveelheid calcium-ion die door den grond geadsorbeerd wordt bij directe percolatie met een zwak alkalisch reageerende

oplossing van Ca-acetaat. Tenslotte zij hier nog vermeld, dat slechts sporen ijzer en aluminium in de percolaten aanwezig waren, zoodat de grond bij de omwisseling van het H-ion niet werd aangetast.

Hieronder volgen proeven, waarbij de „waterstofgrond" met zouten van sterke zuren werd gepercoleerd.

Proef 27. [1])

10 g vochtvrije grond (analyse nos 1/2, 3/4, 5/6 en 7/8) werd zoolang gepercoleerd met $^1/_{20}$ N. HCl, totdat 250 cc percolaat was verkregen. Het in den grond achtergebleven zoutzuur werd met water uitgewasschen totdat het filtraat Cl vrij was. Daarop volgde percolatie met 250 cc $\frac{1}{2}$ N. $BaCl_2$. De verschillende percolaten werden met 0,1 N. NaOH getitreerd tot kleuromslag op P.P. Het resultaat is in regel 1 van tabel 56 opgegeven in milliaeq. op 100 g vochtvrijen grond. Het overtollige $BaCl_2$ werd met water uitgewasschen, waarna percolatie volgde met 250 cc $^1/_{20}$ N. HCl. In de percolaten werd barium bepaald. De uitkomsten zijn in regel 2 van tabel 56 opgegeven in milliaeq. op 100 g vochtvrijen grond. Het overtollige HCl werd met water uitgewasschen, waarna percolatie volgde met 250 cc $\frac{1}{2}$ N. $BaCl_2$. De filtraten werden met 0,1 N. NaOH getitreerd tot kleuromslag op P.P. Het resultaat is in regel 3 van tabel 56 opgegeven in milliaeq. op 100 g vochtvrijen grond. Het overtollige $BaCl_2$ werd met water uitgewasschen, waarna percolatie volgde met 250 cc $^1/_{20}$ N. HCl. In de percolaten werd barium bepaald. Het resultaat is in regel 4 van tabel 56, opgegeven in milliaeq. op 100 g vochtvrijen grond. Het overtollige HCl werd met water uitgewasschen, waarna percolatie volgde met 250 cc $\frac{1}{2}$ N. $NaNO_3$. De filtraten werden met 0,1 N. NaOH getitreerd tot kleuromslag op P.P. Het resultaat is in regel 5 van tabel 56 opgegeven in milliaeq. op 100 g vochtvrijen grond. Het overtollige $NaNO_3$ werd met 80% alcohol uitgewasschen, waarna percolatie volgde met 250 cc $\frac{1}{2}$ N. NH_4Cl. In de filtraten werd natrium bepaald. Het resultaat is in regel 6 van tabel 56 opgegeven in milliaeq. op 100 g vochtvrijen grond.

TABEL 56.

Analyse nos	1/2		3/4		5/6		7/8	
	a	*b*	*a*	*b*	*a*	*b*	*a*	*b*
Getitreerd zuur	8,5	9,1	7,1	7,–	13,6	14,2	13,6	13,5
Ingewisseld Ba-ion	8,9	9,–	8,–	8,3	13,6	14,–	13,7	13,8
Getitreerd zuur	8,–	7,9	7,3	7,4	11,7	11,8	12,6	12,8
Ingewisseld Ba-ion	8,5	8,3	7,8	7,5	12,8	12,9	13,4	13,5
Getitreerd zuur	7,8	7,3	7,1	7,2	12,7	12,5	12,7	12,8
Ingewisseld Na-ion	8,1	8,–	7,7	7,8	12,7	12,9	12,6	12,9

Uit bovenstaande tabel is op te maken, dat, hoewel de hoeveelheid getitreerd zuur in het percolaat niet altijd gelijk is aan de hoeveelheid ingewisseld Ba- of Na-ion uit de percolatievloeistof, aangenomen kan worden, dat de omwisseling toch in aequivalente hoeveelheden plaats heeft. Voor de verklaring van deze geringe

[1]) Proef 27 is een voortzetting van een andere proef.

afwijkingen, die echter bij proef 28 en 29 sterker naar voren traden, zij hier verwezen naar blz. 52. Tenslotte zij hier nog vermeld, dat de $BaCl_2$- en $NaNO_3$-percolaten, een aanzienlijke hoeveelheid $Fe_2O_3 + Al_2O_3$ bevatten.

Proef 28. [1])

10 g vochtvrije grond (analyse nos 1/2, 3/4, 5/6 en 7/8) werd zoolang gepercoleerd met $^1/_{20}$ N. HCl, totdat 250 cc percolaat was verkregen. Het in den grond achtergebleven HCl werd met water uitgewasschen totdat het filtraat Cl vrij was. Daarop volgde percolatie met $\frac{1}{2}$ N. $BaCl_2$, waarbij werd zorggedragen, dat telkens hoeveelheden van 100 cc percolaat afzonderlijk werden opgevangen. De verschillende percolaten werden met 0,1 N. NaOH getitreerd tot kleuromslag op P.P. Het resultaat is in de onderstaande tabel opgegeven in milliaeq. op 100 g vochtvrijen grond, waarbij hier zij aangeteekend, dat de eerste 100 cc $BaCl_2$-percolaat een aanzienlijke hoeveelheid $F_2O_3 + Al_2O_3$ bevatte.

TABEL 57.

Analyse nos.....	1/2		3/4		5/6		7/8	
	a	*b*	*a*	*b*	*a*	*b*	*a*	*b*
Getitreerd zuur:								
1e dag: 1e 100 cc...	8,5	8,4	7,5	7,2	14,5	14,8	14,7	14,5
2e 100 cc...	0,4	0,4	0,3	0,4	0,5	0,5	0,6	0,8
3e 100 cc...	0,2	0,2	0,2	0,2	0,4	0,3	0,4	0,5
4e 100 cc...	0,2	0,2	0,2	0,2	0,3	0,3	0,3	0,3
2e dag: 1e 100 cc...	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,3	0,3
2e 100 cc...	0,1	0,1	0,1	0,1	0,2	0,2	0,2	0,2
3e 100 cc...	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
4e 100 cc...	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
5e 100 cc...					0,1	0,1	0,1	0,1
Totaal getitreerd zuur	9,8	9,7	8,7	8,5	16,4	16,6	16,8	16,9

Uit bovenstaande tabel blijkt duidelijk dat de verdringing van de H-ionen uit het adsorptiecomplex in het begin zeer snel geschiedt; daarna echter uiterst langzaam.

Aangezien de verdringing aan het einde van de proef nagenoeg stilstond [2]), werd met percoleeren opgehouden. Het in den grond achtergebleven $BaCl_2$ werd met water uitgewasschen, waarna percolatie volgde met 250 cc $^1/_{20}$ N. HCl. In de verschillende filtraten werd barium bepaald. De uitkomsten zijn in tabel 58 opgegeven in milliaeq. op 100 g vochtvrijen grond. Duidelijkheidshalve zijn in de tabel tevens opgenomen de hierboven gevonden waarden voor totaal getitreerd zuur en de reeds bekende (zie blz. 17) kationenwaarden.

---

[1]) Proef 28 is een voortzetting van een andere proef.

[2]) Men bedenke dat 2 druppels van de met 0,1 N. NaOH gevulde buret overeenkwamen met 0,1 cc en dat voor 100 cc van de percolatievloeistof 1 druppel 0,1 N. NaOH voldoende was om kleuromslag te verkrijgen op P.P.; derhalve bedraagt de hoeveelheid H-ion, die aan het einde van de proef in 100 cc van het percolaat terecht komt, maximaal 0,05 milliaeq. op 100 g vochtvrijen grond.

TABEL 58.

Analyse nos	1/2		3/4		5/6		7/8	
	a	*b*	*a*	*b*	*a*	*b*	*a*	*b*
Getitreerd zuur	9,8	9,7	8,7	8,5	16,4	16,6	16,8	16,9
Ingewisseld Ba-ion uit ½ N. $BaCl_2$	10,9	10,7	9,6	9,7	17,3	17,1	17,6	17,8
Kationenwaarde (zie blz. 17)	13,6		11,5		22,5		26,5	

Uit bovenstaande tabel blijkt het volgende:

a. Bij deze proef wordt in tegenstelling met de vorige proeven, waarbij als verdringingsvloeistof een zwak alkalisch reageerende zoutoplossing werd gebruikt of slechts met 250 cc van een neutraal reageerende zoutoplossing werd gepercoleerd, geen overeenstemming gevonden tusschen de hoeveelheid getitreerd zuur in het percolaat en de hoeveelheid ingewisseld kation uit de zoutoplossing (zie de verklaring van dit verschijnsel op blz. 52).

b. De kationenwaarde van de verschillende gronden bedraagt aanzienlijk meer dan de gevonden waarde voor ingewisseld barium-ion, zoodat niet alle H-ionen uit het adsorptiecomplex werden verdrongen.

Tenslotte zij hier nog vermeld, dat de 1e 100 cc $BaCl_2$-percolaat een aanzienlijke hoeveelheid ijzer en aluminium bevatte.

Proef 29. [1])

Bij deze proef, waarbij eveneens van een waterstofgrond werd uitgegaan, werd als verdringingsvloeistof een oplossing van $NaNO_3$ (N.) gebruikt in plaats van een oplossing van $BaCl_2$. In de onderstaande tabel is de hoeveelheid zuur, welke in de afzonderlijk opgevangen percolaten van 100 cc werd getitreerd, opgegeven in milliaeq. op 100 g vochtvrijen grond.

TABEL 59.

Analyse nos	1/2		3/4		5/6		7/8	
	a	*b*	*a*	*b*	*a*	*b*	*a*	*b*
Getitreerd zuur:								
1e 100 cc	8,2	8,6	7,3	7,2	13,2	13,–	13,4	13,7
2e 100 cc	0,2	0,2	0,3	0,2	0,5	0,4	0,5	0,6
3e 100 cc	0,2	0,2	0,2	0,2	0,3	0,3	0,4	0,4
4e 100 cc	0,1	0,1	0,2	0,2	0,2	0,2	0,3	0,3
5e 100 cc	0,1	0,1	0,1	0,1	0,2	0,2	0,2	0,2
6e 100 cc			0,1	0,1	0,1	0,1	0,2	0,2
7e 100 cc					0,1	0,1	0,2	0,1
8e 100 cc							0,1	0,1
9e 100 cc							0,1	
Totaal getitreerd zuur	8,8	9,2	8,2	8,–	14,6	14,3	15,4	15,6

Zooals uit bovenstaande tabel blijkt, wordt ook bij deze proef het verschijnsel waargenomen, dat de verdringing van het H-ion in het begin zeer snel geschiedt; daarna echter uiterst langzaam. Met percoleeren werd dan ook opgehouden. Het overtollige $NaNO_3$ in den grond werd met alcohol van 80% uitgewasschen, waarna percolatie volgde met 250 cc ½ N. NH_4Cl (Na-vrij). In de verschillende

[1]) Proef 29 is een voortzetting van een andere proef.

filtraten werd natrium bepaald. Het resultaat is in tabel 60 opgegeven in milliaeq. op 100 g vochtvrijen grond. Duidelijkheidshalve zijn in deze tabel tevens opgenomen de hiervoren vermelde cijfers voor totaal getitreerd zuur (zie regel 1) en de reeds bekende (zie blz. 17) kationenwaarden.

TABEL 60.

Analyse nos	1/2		3/4		5/6		7/8	
	a	*b*	*a*	*b*	*a*	*b*	*a*	*b*
Getitreerd zuur	8,8	9,2	8,2	8,–	14,6	14,3	15,4	15,6
Ingewisseld Na-ion uit N. $NaNO_3$	9,3	9,6	8,5	8,4	15,8	15,7	16,3	16,5
Kationenwaarde (zie blz. 17)	13,6		11,5		22,5		26,5	

Uit deze proef blijkt eveneens, dat de kationenwaarde van den grond aanzienlijk hooger ligt dan de opgegeven waarde voor ingewisseld kation en ook, dat de hoeveelheid ingewisseld kation meer bedraagt dan de hoeveelheid zuur in het percolaat. De oorzaak van het laatste verschijnsel is, dat de H-ionen, die aan het eind van de percolatie worden omgewisseld, na aantasting van het grondmateriaal (zie blz. 58) als basische ijzer- en aluminiumverbindingen door den grond worden achtergehouden; zulks als gevolg van de zwak zure reactie van het percolaat aan het eind van de proef (zie over het achterhouden van deze verbindingen blz. 65 en 62).

Ook bij deze proef werd gevonden, dat de eerste 100 cc $NaNO_3$-percolaat een aanzienlijke hoeveelheid $Fe_2O_3 + Al_2O_3$ bevatte.

Teneinde een beter inzicht te verkrijgen omtrent het gedrag van de H-ionen bij de omwisseling, werden thans proeven aangezet, waarbij de concentratie van de $BaCl_2$-oplossing verschillend werd genomen.

Proef 30.

Hoeveelheden van telkens 10 g vochtvrijen grond (Soember bovengrond, analyse nos 1/2) werden zoolang gepercoleerd met $^1/_{20}$ N. HCl, totdat 250 cc percolaat was verkregen. Het overtollige HCl werd met water uitgewasschen totdat het filtraat Cl vrij was. Vervolgens werd gepercoleerd met 250 cc $BaCl_2$-oplossing, waarbij voor elke hoeveelheid grond een verschillende concentratie werd genomen. Het overtollige $BaCl_2$ werd met water uitgewasschen, waarna percolatie volgde met 250 cc $\frac{1}{2}$ N. NH_4Cl. In de verschillende filtraten werd barium bepaald met het volgende resultaat in milliaeq. op 100 g vochtvrijen grond.

TABEL 61.

Normaliteit $BaCl_2$ opl.	2 N.	1 N.	$\frac{1}{2}$ N.	$^1/_5$ N.	$^1/_{10}$ N.	$^1/_{20}$ N.
Ingewisseld barium-ion (gem.)	10,6	10,6	10,6	10,–	9,8	9,4

Uit deze proef blijkt, dat de concentratie van de $BaCl_2$-oplossing in zooverre invloed heeft op de uitwisseling van de H-ionen, dat eerst bij gebruik van een

concentratie van $^1/_5$ N. en minder de hoeveelheid uitgewisseld H-ion sterk afneemt. Ook bij deze proef werden niet alle H-ionen uit het adsorptiecomplex verdrongen; immers, de kationenwaarde van dezen grond, t.w. 13,6 milliaeq. (zie blz. 17), is aanzienlijk hooger dan de hoogst genoteerde waarde voor geadsorbeerd barium-ion.

Proef 31. [1])

Hoeveelheden van telkens 10 g vochtvrijen grond (Koenden ondergrond, analyse nos 7/8) werden zoolang gepercoleerd met 250 cc $^1/_{20}$ N. HCl, totdat 250 cc was verkregen. Het overtollige HCl werd met H_2O uitgewasschen, totdat het filtraat Cl vrij was. Daarop volgde percolatie met 2 × 250 cc $BaCl_2$-oplossing, waarbij voor elke hoeveelheid grond een verschillende concentratie werd genomen. De filtraten werden met $^1/_{10}$ N. NaOH getitreerd tot kleuromslag op P.P. De uitkomsten zijn in tabel 62 opgegeven in milliaeq. op 100 g vochtvrijen grond. Vervolgens werd het overtollige $BaCl_2$ uitgewasschen met H_2O, waarna percolatie volgde met 250 cc N. $NaNO_3$. In de verschillende filtraten werd barium bepaald. Het resultaat is in tabel 62 opgegeven in milliaeq. op 100 g vochtvrijen grond.

TABEL 62.

Normaliteit $BaCl_2$-oplossing	2 N.		1 N.		½ N.		$^1/_{10}$ N.		$^1/_{20}$ N.		$^1/_{40}$ N.	
	a	*b*	*a*	*b*	*a*	*b*	*a*	*b*	*a*	*b*	*a*	*b*
Getitreerd zuur												
1e 250 cc..	15,4	15,3	15,4	15,5	15,4	15,3	14,6	14,8	13,–	13,1	9,8	9,9
2e 250 cc..	0,7	0,8	0,7	0,8	0,7	0,8	1,4	1,4	2,4	2,6	3,5	3,7
Totaal	16,1	16,1	16,1	16,3	16,1	16,1	16,0	16,2	15,4	15,7	13,3	13,6
Ingew. Ba-ion	17,4	17,5	17,4	17,5	17,6	17,5	17,6	17,5	17,2	17,–	15,4	15,7

Uit bovenstaande tabel blijkt, dat hoe lager de concentratie van de $BaCl_2$-oplossing onder die van ½ N. is, hoe meer H-ionen in het 2e $BaCl_2$-percolaat aanwezig zijn; *derhalve kan hieruit opgemaakt worden, dat bij gebruik van lage concentraties in de verdringingsvloeistof de uitwisseling van de H-ionen alleen langzamer geschiedt.* De hoeveelheid verdringingsvloeistof behoeft slechts vergroot te worden om hetzelfde resultaat te verkrijgen als bij gebruik van hoog geconcentreerde verdringingsvloeistoffen.

Ook bij deze proef had geen algeheele uitwisseling plaats van de H-ionen uit het adsorptiecomplex; immers, de kationenwaarde van dezen grond, t.w. 26,5 milliaeq. (zie blz. 17) bedraagt aanzienlijk meer dan de hoogst genoteerde waarde voor geadsorbeerd barium-ion in de laatste regel.

Proef 32.

Hoeveelheden van telkens 10 g vochtvrijen grond (Koenden bovengrond, analyse nos 5/6) werden zoolang gepercoleerd met $^1/_{20}$ N. HCl, totdat voor elke hoeveelheid grond 250 cc percolaat was verkregen. Hierop volgde percolatie met 0,1 N. $BaCl_2$-oplossing, waarmede zoolang werd voortgegaan totdat voor 100 cc percolaat slechts 0,1 cc 0,1 N. NaOH benoodigd was om kleuromslag te verkrijgen op P.P. Vervolgens werd gepercoleerd met 250 cc $BaCl_2$-oplossing,

[1]) Proef 31 is een voortzetting van een andere proef.

waarbij voor elke hoeveelheid grond een verschillende concentratie werd gebruikt. Het overtollige zout werd uitgewasschen met H_2O, waarna percolatie volgde met 250 cc $^1/_{20}$ N. HCl. In het filtraat werd barium bepaald met het volgende resultaat in milliaeq. op 100 g vochtvrijen grond.

TABEL 63.

Sterkte $BaCl_2$-oplossing	2 N.	1 N.	½ N.	$^1/_5$ N.	$^1/_{10}$ N.	$^1/_{20}$ N.	$^1/_{40}$ N.
Ingewisseld barium-ion (gemiddeld) ..	18,4	18,4	18,4	18,4	18,4	18,4	18,4

Uit bovenstaande tabel blijkt, *dat de concentratie van de $BaCl_2$-oplossing geen invloed meer heeft op de hoeveelheid ingewisseld barium-ion, indien de uitwisseling van de H-ionen uit het adsorptiecomplex tevoren zoover mogelijk was doorgevoerd.* Dat ook bij deze proef geen algeheele verdringing van de H-ionen uit het adsorptiecomplex heeft plaats gehad, blijkt uit het feit, dat de kationenwaarde van dezen grond, t.w. 22,5 milliaeq. (zie blz. 17), aanzienlijk hooger ligt dan de gevonden waarden voor geadsorbeerd barium-ion.

Uit de hiervoren beschreven proeven is duidelijk gebleken, dat de uitwisseling van het H-ion geheel anders verloopt dan die van de andere tot nog toe behandelde kationen. Men krijgt den indruk, dat de H-ionen tot een zekere hoogte gemakkelijk uitwisselen; daarna zeer moeilijk en wel des te moeilijker naarmate er meer H-ionen zijn uitgewisseld. Op de uitwisseling van de H-ionen heeft de concentratie van de verdringingsvloeistof alléén dezen invloed, dat hoe lager die is, hoe langzamer het H-ion in het begin verdrongen wordt. *Na een zekere hoogte heeft de concentratie echter geen merkbaren invloed meer*, hetgeen zeer merkwaardig is. Een verklaring van dit verschijnsel laten wij hier achterwege, aangezien de experimenteele behandeling nog niet zoover gevorderd is, om nu reeds een definitieve meening daaromtrent te kunnen hebben.

Uit dit onderzoek is ook gebleken, dat in een „waterstofgrond" bij behandeling met $BaCl_2$ of $NaNO_3$ een aantal zeer moeilijk „uitwisselbare" H-ionen aanwezig zijn, welke alleen met een alkalische verdringingsvloeistof kunnen worden „verdrongen". Het is dan ook zeer juist om, zooals door HUDIG [1]) wordt aangegeven, te spreken van de „*regeneratie*" van het adsorptievermogen van een ontbaasden grond.

Teneinde na te gaan wat het effect is, wanneer de oorspronkelijke grond onderworpen wordt aan percolatie met een zoutoplossing, waarin het H-ion sterk in de meerderheid is ten opzichte van het OH-ion, werden de volgende proeven genomen.

Proef 33.

De verschillende gronden, analyse nos 1/2, 3/4, 5/6 en 7/8 (10 g vochtvrije grond), werden gepercoleerd met een zuur reageerende oplossing van NH_4NO_3-HNO_3

[1]) HUDIG, J. „Kalktoestand-onderzoekingen, I". Mededeelingen van de Landbouwhoogeschool, Wageningen, Deel 37, Verhandeling 3, 1933, blz. 16.

(pH = 1,6), welke op deze wijze was bereid, dat vast NH_4NO_3 tot een sterkte van ± ½ N. in $^1/_{20}$ N. HNO_3 werd opgelost. Nadat 250 cc percolaat was verkregen, werd het overtollige NH_4NO_3–HNO_3 met 80% alcohol uitgewasschen, waarna percolatie volgde met 250 cc ½ N. $BaCl_2$. In de verschillende percolaten werd de hoeveelheid NH_4-ion bepaald. Het resultaat van de analyses is in tabel 64 opgegeven in milliaeq. op 100 g vochtvrijen grond. Het overtollige $BaCl_2$ werd met H_2O uitgewasschen, waarna percolatie volgde met 250 cc $^1/_{20}$ N. HCl. In de verschillende percolaten werd barium bepaald. Het resultaat is in tabel 64 opgegeven in milliaeq. op 100 g vochtvrijen grond. Duidelijkheidshalve is in tabel 64 ook de kationenwaarde van den grond vermeld.

TABEL 64.

Analyse nos	1/2	3/4	5/6	7/8
Ingewisseld NH_4-ion uit ½ N. NH_4NO_3–$^1/_{20}$ N. HCl (pH = 1,6)	10,1	9,2	15,1	17,4
Gemiddeld ingewisseld barium-ion	11,–	10,–	18,3	19,2
Kationenwaarde (zie blz. 17)	13,6	11,5	22,5	26,5

Uit deze proef blijkt, dat *ondanks de sterk zure reactie van de percolatievloeistof, een aanzienlijke hoeveelheid NH_4-ion door den grond wordt geadsorbeerd.*

Proef 34.

De verschillende gronden analyse nos 1/2, 3/4 en 7/8 (10 g vochtvrije grond) werden gepercoleerd met een zuur reageerende oplossing van $BaCl_2$–HCl (pH = 1,6), welke op deze wijze was bereid, dat vast $BaCl_2$ tot een sterkte van ± ½ N. in $^1/_{20}$ N. HCl werd opgelost. Nadat 250 cc percolaat was verkregen, werd het overtollige $BaCl_2$–HCl met water uitgewasschen, waarna percolatie volgde met 250 cc ½ N. NH_4NO_3. In de verschillende percolaten werd barium bepaald. Het resultaat is in tabel 65 opgegeven in milliaeq. op 100 g vochtvrijen grond. Het overtollige NH_4NO_3 werd met 80% alcohol uitgewasschen, waarna percolatie volgde met 250 cc $^1/_{20}$ N. HCl. In de verschillende percolaten werd de hoeveelheid NH_4-ion bepaald. Het resultaat is in tabel 65 opgegeven in milliaeq. op 100 g vochtvrijen grond. Duidelijkheidshalve is in tabel 65 ook de kationenwaarde van de verschillende gronden vermeld.

TABEL 65.

Analyse nos	1/2	3/4	7/8
Gemiddeld ingewisseld barium-ion uit ½ N. $BaCl_2$–$^1/_{20}$ N. HCl (pH = 1,6)	8,6	7,4	15,–
Gemiddeld ingewisseld NH_4-ion	10,6	9,5	18,8
Kationenwaarde (zie blz. 17)	13,6	11,5	26,5

Ook uit bovenstaande gegevens blijkt, dat *ondanks de sterk zure reactie van de percolatievloeistof, een aanzienlijke hoeveelheid barium-ion door den grond wordt*

geadsorbeerd. Hoewel de verdringingsenergie van het H-ion buitengewoon groot is en pH 1,6 een sterk zure reactie aangeeft, is in de gebruikte percolatievloeistof het aantal H-ionen ten opzichte van de barium-ionen gering.

Wordt dan ook de hoeveelheid NH_4- of Ba-ionen ten opzichte van de hoeveelheid H-ionen vergroot, dan moet meer NH_4- of Ba-ionen door den grond geadsorbeerd worden; zulks werd door het experiment bevestigd (zie proef 44a, blz. 63).

Uit deze proeven is thans duidelijk geworden, waarom bij percolatie van den grond met de zwakzuur reageerende oplossingen van NH_4NO_3 (pH = 6,2) en $MgCl_2$ (pH = 6) een aequivalente hoeveelheid kation wordt geadsorbeerd als bij percolatie met de nagenoeg neutraal reageerende oplossingen van $NaNO_3$, $BaCl_2$, $CaCl_2$, enz.; immers *de invloed van de H-ionen was bij de gebezigde oplossingen van $MgCl_2$ en NH_4NO_3 nog gering, aangezien ten eerste: $\frac{1}{2}$ N. of 1 N. zoutoplossingen werden gebruikt en ten tweede: pH 6,2 en 6 aangeeft, dat slechts een kleine overmaat H-ionen in de oplossing aanwezig zijn.*

Bij het percoleeren van den „waterstofgrond" met een oplossing van $BaCl_2$ of $NaNO_3$, werd zooals reeds vermeld (zie blz. 50 en 52) waargenomen, dat het 1e percolaat van 100 cc een aanzienlijke hoeveelheid ijzer en aluminium bevatte. Teneinde na te gaan, in welke mate deze vier tropische gronden door $^1/_{20}$ N. HCl worden aangetast en ook bij de omwisseling van de H-ionen, zijn de volgende proeven genomen.

Proef 35.

De verschillende gronden analyse nos 1/2, 3/4, 5/6 en 7/8 (10 g vochtvrije grond) werden gepercoleerd met 4 maal 250 cc $^1/_{20}$ N. HCl en wel op deze wijze, dat elk 250 cc percolaat afzonderlijk werd opgevangen. In de verschillende percolaten werd de hoeveelheid Fe_2O_3 + Al_2O_3 bepaald. De uitkomsten zijn in regel 1, 2, 3 en 4 van tabel 66 opgegeven in mg (gemidd.) op 100 g vochtvrijen grond. Het overtollige zoutzuur werd met water uitgewasschen totdat het filtraat Cl vrij was, waarna percolatie volgde met 250 cc $\frac{1}{2}$ N. $BaCl_2$. In de verschillende filtraten werd de hoeveelheid Fe_2O_3 + Al_2O_3 bepaald. Het resultaat is in regel 5 van tabel 66 opgegeven in mg (gemidd.) op 100 g vochtvrijen grond.

TABEL 66.

Analyse nos	1/2	3/4	5/6	7/8
HCl $^1/_{20}$ N. percolaat 1e 250 cc	100	46	60	140
2e 250 cc	95	100	100	135
3e 250 cc	45	45	60	55
4e 250 cc	35	30	50	60
$BaCl_2$-percolaat 250 cc.	90	75	105	140

Uit de gegevens blijkt het volgende:

a. De cijfers voor het 1e en 2e $^1/_{20}$ N. HCl-percolaat zijn hooger dan die voor het 3e en 4e. De oorzaak ervan is, dat in den grond een kleine hoeveelheid zeer

gemakkelijk aantastbare ijzer- en aluminiumverbindingen aanwezig zijn, die in het begin van de percolatie worden opgelost (zie ook de SiO_2-cijfers op blz. 33).

b. In het $BaCl_2$-percolaat was een grootere hoeveelheid $Fe_2O_3 + Al_2O_3$ aanwezig dan in het laatste $^1/_{20}$ N. HCl-percolaat.

In de voorgaande proef werd het overtollige zoutzuur in den grond met water uitgewasschen. Nu bestaat echter de mogelijkheid, dat de door hydrolyse aan het oppervlak van de gronddeeltjes gevormde ijzer- en aluminiumverbindingen, gemakkelijk oplossen in de zure vloeistof, die bij de omwisseling van de H-ionen optreedt; derhalve zou op deze wijze verklaard kunnen worden, dat in de $BaCl_2$-percolaten een grootere hoeveelheid $Fe_2O_3 + Al_2O_3$ wordt aangetroffen. Teneinde deze mogelijkheid na te gaan, werd thans een proef genomen waarbij de „waterstofgrond" beurtelings met water en met alcohol van 80% werd uitgewasschen.

Proef 36.

10 g vochtvrije grond (analyse nos 1/2, 3/4, 5/6 en 7/8) werd zoolang gepercoleerd met $^1/_{20}$ N. HCl, totdat 250 cc percolaat was verkregen. Het overtollige zoutzuur werd met 80% alcohol uitgewasschen, totdat het filtraat Cl vrij was. Daarop volgde percolatie met 250 cc $\frac{1}{2}$ N. $BaCl_2$. In de verschillende filtraten werd de hoeveelheid $Fe_2O_3 + Al_2O_3$ bepaald. Het resultaat is in regel 1 van tabel 67 opgegeven in mg op 100 g vochtvrijen grond. Het overtollige $BaCl_2$ werd met water uitgewasschen, waarna percolatie volgde met 250 cc $^1/_{20}$ N. HCl. In de verschillende filtraten werd de hoeveelheid $Fe_2O_3 + Al_2O_3$ bepaald. De uitkomsten zijn in regel 2 van tabel 67 opgegeven in mg op 100 g vochtvrijen grond. Het overtollige zoutzuur werd met water uitgewasschen, waarna percolatie volgde, met 250 cc $\frac{1}{2}$ N. $BaCl_2$. In de verschillende percolaten werd de hoeveelheid $Fe_2O_3 + Al_2O_3$ bepaald. Het resultaat is in regel 3 van tabel 67 opgegeven in mg op 100 g vochtvrijen grond. Het overtollige $BaCl_2$ werd met water uitgewasschen, waarna percolatie volgde met 250 cc $^1/_{20}$ N. HCl. In de verschillende percolaten werd de hoeveelheid $Fe_2O_3 + Al_2O_3$ bepaald. Het resultaat is in regel 4 van tabel 67 opgegeven in mg op 100 g vochtvrijen grond. Het overtollige zoutzuur werd met 80% alcohol uitgewasschen, waarna percolatie volgde met 250 cc $^1/_2$ N. $BaCl_2$. In de verschillende percolaten werd de hoeveelheid $Fe_2O_3 + Al_2O_3$ bepaald. Het resultaat van de analyses is in regel 5 van tabel 67 opgegeven in mg op 100 g vochtvrijen grond.

TABEL 67.

Analyse nos	1/2		3/4		5/6		7/8	
	a	*b*	*a*	*b*	*a*	*b*	*a*	*b*
$BaCl_2$-percolaat van de vooraf met 80% alcohol uitgewasschen „H-Klei"	145	160	95	120	180	150	165	180
$^1/_{20}$ N. HCl-percolaat van de „Ba-H-klei"	20	30	20	30	20	30	20	30
$BaCl_2$-percolaat van de vooraf met H_2O uitgewasschen „H-klei"	120	115	95	100	160	165	185	155
$^1/_{20}$ N. HCl-percolaat van de „Ba-H-klei"	20	30	20	30	20	30	20	30
$BaCl_2$-percolaat van de vooraf met 80% alcohol uitgewasschen „H-klei"	95	85	75	70	90	125	140	150

Uit bovenstaande cijfers blijkt, dat het uitwasschen van den „waterstofgrond" met 80% alcohol of met water, geen verschil geeft voor de hoeveelheid $Fe_2O_3 + Al_2O_3$ in het $BaCl_2$-percolaat.

Uit de proeven blijkt derhalve, dat het maken van een „waterstofgrond" door percolatie van den grond met $^1/_{20}$ N. HCl, gepaard gaat met aantasting van het grondmateriaal en ook, dat in nog sterkere mate aantasting van het grondmateriaal plaats heeft, wanneer de waterstofgrond gepercoleerd wordt met een neutraal reageerende zoutoplossing welke geen bufferend vermogen bezit. *Dit verschijnsel, waarbij dus blijkbaar een hooge H-ionen-concentratie van korten duur in den grond optreedt, hebben wij als „zoutschok" gekarakteriseerd.* Wordt echter de waterstofgrond zooals in proef 27 geschiedde, gepercoleerd met een alkalisch reageerende zoutoplossing die bovendien een sterk bufferend vermogen bezit, zooals de zwak alkalisch reageerende Ca-acetaat-oplossing, dan kan de zoutschok niet optreden, en zal het grondmateriaal ook onaangetast blijven. Dit werd door het experiment bevestigd, nl. werden in dit geval slechts sporen ijzer en aluminium in de percolaten aangetroffen (zie blz. 49).

Thans werden proeven genomen, waarbij werd nagegaan hoeveel $Fe_2O_3 + Al_2O_3$ in $^1/_{20}$ N. HCl oplost, wanneer de grond vooraf met een alkalisch reageerende oplossing was behandeld.

Proef 37.

De verschillende gronden analyse nos 1/2, 3/4, 5/6 en 7/8 (10 g vochtvrije grond) werden zoolang gepercoleerd met een zwak alkalisch reageerende oplossing van Na-acetaat (pH = ± 8,3), totdat het percolaat eveneens zwak alkalisch reageerde. Vervolgens werd gepercoleerd met 250 cc $^1/_{20}$ N. HCl, waarna in het hiermede verkregen percolaat de hoeveelheid $Fe_2O_3 + Al_2O_3$ werd bepaald. Het resultaat is in regel 1 van tabel 68 opgegeven in mg op 100 g vochtvrijen grond. Nadat het overtollige HCl met water was uitgewasschen, werd gepercoleerd met 250 cc ½ N. $BaCl_2$ en in het percolaat de hoeveelheid $Fe_2O_3 + Al_2O_3$ bepaald. Het resultaat is in regel 2 van tabel 68 opgegeven in mg op 100 g vochtvrijen grond. Vervolgens werd gepercoleerd met 3 × 250 cc $^1/_{20}$ N. HCl en wel op deze wijze, dat telkens 250 cc percolaat afzonderlijk werd opgevangen. In de percolaten werd $Fe_3O_3 + Al_2O_3$ bepaald. De uitkomsten zijn in regel 3, 4 en 5 van tabel 68 opgegeven in mg (gemiddeld) op 100 g vochtvrijen grond.

TABEL 68.

Analyse nos	1/2		3/4		5/6		7/8	
	a	*b*	*a*	*b*	*a*	*b*	*a*	*b*
$^1/_{20}$ N. HCl-percolaat (250 cc) na voorafgaande behandeling van den grond met Na-acetaat (pH ± 8,3)	100	110	100	90	165	150	225	195
$BaCl_2$-percolaat (250 cc) van de „H-klei"	70	90	60	80	70	80	120	150
$^1/_{20}$ N. HCl-percolaat (250 cc) van de „Ba-H-klei"	20	30	20	30	30	30	30	30
$^1/_{20}$ N. HCl-percolaat van de „H-klei":								
1e 250 cc	40	50	60	60	60	55	40	50
2e 250 cc	50	60	35	50	55	75	50	55

Uit bovenstaande cijfers blijkt, dat door voorafgaande behandeling van den grond met een zwak alkalisch reageerende oplossing (pH = ± 8,3), een groote hoeveelheid $Fe_2O_3 + Al_2O_3$ in $^1/_{20}$ N. HCl oplost; vooral bij de zware gronden (analyse nos 5/6 en 7/8) was dit verschijnsel, waarvoor geen bevredigende verklaring kon worden gevonden, duidelijk waarneembaar. Het werd dan ook wenschelijk geacht om te trachten hierover meer te weten te komen. Daartoe werden de verschillende gronden met een alkali, t.w. ± 0,2 N. $Ba(OH)_2$ voorbehandeld.

Proef 38.

De verschillende gronden werden gepercoleerd met ± 350 cc barytwater (± 0,2 N.). Vervolgens met 3 × 250 cc $^1/_{20}$ N. HCl, waarbij werd zorggedragen, dat telkens 250 cc percolaat afzonderlijk werd opgevangen. In de verschillende percolaten werd de hoeveelheid $Fe_2O_3 + Al_2O_3$ bepaald. Het resultaat is in de onderstaande tabel opgegeven in mg (het gem. van 2 bepalingen) op 100 g vochtvrijen grond.

TABEL 69.

Analyse nos	1/2	3/4	5/6	7/8
$^1/_{20}$ N. HCl-percolaat: 1e 250 cc	450	225	445	745
2e 250 cc	35	90	75	180
3e 250 cc	40	40	70	65

Uit bovenstaande gegevens blijkt derhalve, dat door voorbehandeling van den grond met een alkali, het hiervoren genoemde verschijnsel sterker naar voren trad. Hierop zal nader teruggekomen worden op blz. 85.

VI. KATIONENADSORPTIE BIJ PERCOLATIE VAN DEN GROND MET MANGAAN-, ALUMINIUM- EN IJZER- (FERRI-FERRO) CHLORIDE

Van belang was na te gaan, of bij percolatie van den grond met bovengenoemde zoutoplossingen respectievelijk het mangaan-, aluminium-, ferri- en ferro-ion ingewisseld worden. MAGISTAD [1]) vermeldt dat zulks wel het geval is met het mangaan-ion; het aluminium- en het ferri-ion werden daarentegen niet ingewisseld. Bij behandeling van den grond met een oplossing van ijzer- of aluminiumchloride (sulfaat) werd door MAGISTAD [1]) en later ook door BURGESS [2]) waargenomen, dat de grond nagenoeg geheel zijn adsorptievermogen verliest; dit verschijnsel hebben zij met „*killed soil*" aangeduid.

A. Mangaan

Proef 39.

10 g vochtvrije grond (Koenden bovengrond, analyse nos 5/6) werd zoolang gepercoleerd met $\frac{1}{2}$ N. $Ba(NO_3)_2$, totdat 250 cc percolaat was verkregen. Het overtollige zout werd met water uitgewasschen, waarna percolatie volgde met 250 cc $\frac{1}{2}$ N. $MnCl_2$. Vervolgens werd met 250 cc $^1/_{20}$ N. HCl gepercoleerd, waarna in het hiermede verkregen percolaat op barium werd gereageerd. De reactie viel negatief uit; zulks was ook het geval met het percolaat, dat verkregen werd bij de daaropvolgende percolatie van den grond met $\pm$ 10% HCl. Uit deze proef blijkt derhalve, dat alle geadsorbeerde barium-ionen door de Mangaanoplossing werden verdrongen. Aangezien deze oplossing zuur reageerde (pH = $\pm$ 4), bestond echter de mogelijkheid, dat het H-ion de oorzaak was van die verdringing. Teneinde dit na te gaan, werden de volgende proeven genomen.

Proef 40.

10 g vochtvrije grond (analyse nos 1/2, 3/4, 5/6 en 7/8) werd zoolang gepercoleerd met $^1/_{20}$ N. HCl, totdat 250 cc percolaat was verkregen. Daarna werd het overtollige HCl met water uitgewasschen. Door deze bewerking was een „waterstofgrond" gevormd. Thans werd met 250 cc $\frac{1}{2}$ N. $MnCl_2$ gepercoleerd, waarna het overtollige zout met water werd uitgewasschen. Daarop volgde percolatie met 250 cc $\frac{1}{2}$ N. $BaCl_2$. Het percolaat werd met loog getitreerd tot kleuromslag op P.P. Voor de verschillende gronden werd gevonden in milliaeq. op 100 g vochtvrijen grond respectievelijk (gemidd.) 0,6; 0,8; 1,1 en 2,6; dat zijn waarden die veel minder bedragen dan die, welke gevonden werden bij directe percolatie van een „waterstofgrond" met 250 cc $\frac{1}{2}$ N. $BaCl_2$ (zie blz. 49); *derhalve werden bij de*

---

[1]) MAGISTAD, O. C., „The action of Aluminum, ferrous and ferric iron and manganese in Base-Exchange Reactions." Univers. of Arizona Technic. Bullet. No 18, 1928.

[2]) BURGESS, P. S., „The so called „Build up" and „Break down" of Soils Zeolites as influenced by Reaction." University of Arizona Bullet., 28, 1929.

percolatie van den „waterstofgrond" met de $MnCl_2$-oplossing, reeds H-ionen omgewisseld en hadden Mn-ionen de plaats daarvan ingenomen.

Het overtollige $BaCl_2$ werd met water uitgewasschen, waarna percolatie volgde met 250 cc $^1/_{20}$ N. HCl. In het percolaat werd barium bepaald; dit bedroeg voor de verschillende gronden in milliaeq. op 100 g vochtvrijen grond respectievelijk (gemidd.) 9,6; 8,4; 14,3 en 16,9.

Proef 41.

10 g vochtvrije grond (Koenden bovengrond, analyse nos 5/6) werd zoolang gepercoleerd met ½ N. $MnCl_2$, totdat 250 cc percolaat was verkregen. Het overtollige zout werd met water uitgewasschen, waarna percolatie volgde met 250 cc ½ N. $BaCl_2$. Het filtraat werd met 0,1 N. NaOH getitreerd tot kleuromslag op P.P. Gevonden werd 0,2 milliaeq. op 100 g vochtvrijen grond. Het filtraat was dus iets zuur, doch hierbij moet rekening worden gehouden met het feit, dat de pH van de $MnCl_2$-oplossing ongeveer 4 bedroeg. Nadat het overtollige $BaCl_2$ met water was uitgewasschen, volgde percolatie met 250 cc $^1/_{20}$ N. HNO_3. In het percolaat werd barium bepaald. Dit bedroeg 21,3 milliaeq. op 100 g vochtvrijen grond, d.i. dus een waarde die aequivalent is aan hetgeen voor geadsorbeerd barium-ion werd gevonden, bij directe percolatie van den grond met een oplossing van $BaCl_2$ (zie blz. 89).

Kwantitatieve mangaanbepalingen werden in de beschreven proeven niet verricht, omdat het onderzoek van MAGISTAD duidelijk heeft aangetoond, dat bij behandeling van den grond met een oplossing van mangaanchloride, $Mn(OH)_2$ in den grond neerslaat; derhalve kon een mangaanbepaling geen betrouwbare uitkomst opleveren.

Uit de verschillende proeven mag de conclusie worden getrokken, dat het mangaan-ion zich eender gedraagt als de tot nu onderzochte tweewaardige kationen, t.w. het Ca- en het Mg-ion.

B. Aluminium

Proef 42.

10 g vochtvrije grond (analyse nos 1/2, 3/4, 5/6 en 7/8) werd zoolang gepercoleerd met ½ N. $BaCl_2$, totdat 250 cc percolaat was verkregen. Het overtollige zout werd met water uitgewasschen, waarna percolatie volgde met 250 cc ½ N. $AlCl_3$. In de verschillende percolaten werd barium bepaald; dit bedroeg in milliaeq. op 100 g vochtvrijen grond respectievelijk (gemidd.) 13,6; 10,6; 21,7 en 26,4. Vervolgens werd gepercoleerd met 250 cc $^1/_{20}$ N. HCl. In het percolaat werd op barium gereageerd. De reactie viel echter negatief uit; zulks was eveneens het geval met het percolaat dat verkregen werd bij de daaropvolgende percolatie van den grond met ± 10% HCl.

De hiergenoemde waarden voor geadsorbeerd barium-ion komen overeen met de op blz. 89 genoteerde waarden voor geadsorbeerd barium-ion bij directe percolatie van den grond met een oplossing van $BaCl_2$. Uit de proef kan derhalve alléén deze conclusie getrokken worden, dat de $AlCl_3$-oplossing alle geadsorbeerde Ba-ionen heeft verdrongen. Met deze proef is dus nog niet uitgemaakt of die verdringing geschiedde door de Al- dan wel door de H-ionen van de zuur reageerende $AlCl_3$-oplossing (pH = ± 3,2). Het directe bewijs, welke ionen voor de verdringing aansprakelijk zijn, is echter zeer moeilijk te leveren. Dit zal uit de volgende proef blijken.

Proef 43.

10 g vochtvrije grond (analyse nos 1/2, 3/4, 5/6 en 7/8) werd zoolang gepercoleerd met ½ N. $AlCl_3$, totdat 250 cc percolaat was verkregen. Door deze bewerking werden òf Al-ionen, òf H-ionen, of Al- en H-ionen door den grond geadsorbeerd. Het overtollige $AlCl_3$ werd met water uitgewasschen, waarna percolatie volgde met 250 cc ½ N. $BaCl_2$. De percolaten werden met 0,1 N. NaOH getitreerd tot kleuromslag op P.P.; tevens werd daarin de hoeveelheid aluminium bepaald. Het resultaat is opgegeven in regel 1 en 2 van tabel 70 en wel berekend op 100 g vochtvrijen grond. Uit de cijfers blijkt, dat het percolaat een aanzienlijke hoeveelheid zuur en aluminium bevatte. De cijfers voor getitreerd zuur waren echter hooger, dan die voor aluminium; derhalve kan hieruit de conclusie worden getrokken, dat de eerste veronderstelling nl., dat bij percolatie van den grond met een oplossing van $AlCl_3$ alléén Al-ionen geadsorbeerd worden, onjuist is.

Het overtollige $BaCl_2$ werd met water uitgewasschen, waarna percolatie volgde met 250 cc $^1/_{20}$ N. HCl. In de verschillende percolaten werd barium en Fe_2O_3 + + Al_2O_3 bepaald. Het resultaat is opgegeven in regel 3 en 4 van tabel 70 en wel berekend op 100 g vochtvrijen grond.

TABEL 70.

Analyse nos	1/2		3/4		5/6		7/8	
	a	*b*	*a*	*b*	*a*	*b*	*a*	*b*
Getitreerd zuur in milliqea	11,6	11,2	9,9	9,5	18,–	17,9	18,2	18,1
Aluminium in milliaeq	8,9	8,–	10,–	9,–	15,8	16,–	16,–	16,5
Ingewisseld barium in milliaeq	11,5	11,2	10,–	9,5	18,–	18,5	18,5	18,3
$F_2O_3 + Al_2O_3$ [1]) in milligrammen	85	70	65	50	80	90	105	120

Uit de in regel 4 genoteerde cijfers blijkt, dat een aanzienlijke hoeveelheid Fe_2O_3 + Al_2O_3 [1]) in het $^1/_{20}$ N. HCl-percolaat aanwezig is. (Men bedenke dat bij percolatie van een Ba-H klei met 250 cc $^1/_{20}$ N. HCl het percolaat slechts 20 tot 30 mg Fe_2O_3 + Al_2O_3 op 100 g vochtvrijen grond bevat, zie blz. 57); *derhalve kan hieruit de conclusie worden getrokken, dat, òf bij het percoleeren van den grond met een oplossing van $AlCl_3$, òf bij het uitwasschen van het overtollige $AlCl_3$ uit den grond met water daarna, een aanzienlijke hoeveelheid $Al(OH)_3$ in den grond is neergeslagen.* Door dit verschijnsel is echter de mogelijkheid geschapen, dat het in het $BaCl_2$-percolaat aangetroffen aluminium van secundairen aard is, nl. ontstaan door aantasting van het in den grond aanwezige $Al(OH)_3$ door de H-ionen, die bij het percoleeren van den „waterstofgrond" met de $BaCl_2$-oplossing in vrijheid werden gesteld. Teneinde zekerheid te hebben omtrent het al of niet geadsorbeerd worden van het Al-ion bij percolatie van den grond met een oplossing van $AlCl_3$, werd de volgende proef genoemen (Proef 44. a, b, c):

Proef 44a.

Hoeveelheden van telkens 10 g vochtvrijen grond (Koenden bovengrond, analyse nos 5/6) werden zoolang gepercoleerd met een oplossing van NH_4NO_3-HCl, totdat 250 cc percolaat was verkregen. De sterkte van de oplossing aan NH_4NO_3,

[1]) Het gewogen neerslag bevatte slechts sporen Fe_2O_3.

was voor elke hoeveelheid grond verschillend. De H-ionen concentratie was voor alle oplossingen echter gelijk, nl. pH = 1,6; dit werd verkregen door vast NH_4NO_3 tot een hoeveelheid van de opgegeven normaliteit in $^1/_{20}$ N. HCl op te lossen. Het overtollige NH_4NO_3 werd met 80% alcohol uitgewasschen, waarna percolatie volgde met 250 cc ½ N. $BaCl_2$. In het percolaat werd de hoeveelheid NH_4-ion bepaald. De uitkomsten zijn in tabel 71 (zie *a*) opgegeven in milliaeq. op 100 g vochtvrijen grond. Het overtollige zout werd met water uitgewasschen, waarna percolatie volgde met 250 cc N. $NaNO_3$. In het percolaat werd barium bepaald. Het resultaat is in tabel 71 (zie *a*) opgegeven in milliaeq. op 100 g vochtvrijen grond.

Proef 44b.

Hoeveelheden van telkens 10 g vochtvrijen grond (Koenden bovengrond, analyse nos 5/6) werden zoolang gepercoleerd met een oplossing van $AlCl_3$-HCl, totdat 250 cc percolaat was verkregen. De sterkte van de $AlCl_3$-oplossing werd verschillend genomen. De H-ionen concentratie was voor alle oplossingen echter gelijk nl. pH = 1,6, hetgeen werd verkregen door vast $AlCl_3$ tot een hoeveelheid van de opgegeven normaliteit, in $^1/_{20}$ N. HCl op te lossen. Het overtollige $AlCl_3$ werd met water uitgewasschen, waarna percolatie volgde met 250 cc ½ N. $BaCl_2$. Het overtollige zout werd met water uitgewasschen, waarna percolatie volgde met 250 cc N. $NaNO_3$. In het percolaat werd barium bepaald. Het resultaat is in tabel 71 (zie *b*) opgegeven in milliaeq. op 100 g vochtvrijen grond.

Proef 44c.

10 g vochtvrije grond (Koenden bovengrond, analyse nos 5/6) werd zoolang gepercoleerd met 250 cc $^1/_{20}$ N. HCl (pH = 1,6), totdat 250 cc percolaat was verkregen. Het overtollige HCl werd met H_2O uitgewasschen, waarna percolatie volgde met 250 cc ½ N. $BaCl_2$. Het overtollige zout werd met water uitgewasschen, waarna percolatie volgde met 250 cc N. $NaNO_3$. In het percolaat werd barium bepaald; dit bedroeg (gemidd.) 17,3 milliaeq. op 100 g vochtvrijen grond.

TABEL 71.

a			*b*	
Sterkte NH_4NO_3–$^1/_{20}$ N. HCl-oplossing (pH = 1,6)	Ingewisseld NH_4-ion (gemiddeld)	Ingewisseld barium-ion (gemiddeld)	Sterkte $AlCl_3$–$^1/_{20}$ N. HCl-oplossing (pH = 1,6)	Ingewisseld barium-ion (gemiddeld)
¼ N.	14,2	17,8	¼ N.	17,5
½ N.	15,1	18,3	½ N.	17,5
1 N.	15,5	18,5	1 N.	17,5
2 N.	16,–	18,8	2 N.	17,5

Uit bovenstaande tabel blijkt het volgende:

1. Wordt de grond eerst gepercoleerd met NH_4NO_3-oplossingen van toenemende sterkte, doch van een gelijke H-ionen concentratie (pH = 1,6) en daarna met 250 cc ½ N. $BaCl_2$, dan worden stijgende hoeveelheden NH_4- en Ba-ion geadsorbeerd.

2. Wordt de grond eerst gepercoleerd met $AlCl_3$-oplossingen van toenemende sterkte, doch van een gelijke H-ionen concentratie (pH = 1,6) en daarna met 250 cc ½ N. $BaCl_2$, dan zijn de gevonden waarden voor ingewisseld barium-ion aan elkander gelijk, t.w. 17,5 milliaeq. op 100 g vochtvrijen grond.

Uit de proef kan derhalve de conclusie worden getrokken, dat het zeer onwaarschijnlijk is te achten, dat het Aluminium-ion door den grond in omwisselbaren vorm wordt gebonden.

C. IJzer

Bij het onderzoek, dat naar de adsorptie van het ferri- en ferro-ion werd ingesteld, werden dezelfde moeilijkheden ondervonden als die, welke in het voorgaande onderzoek omtrent de adsorptie van het aluminium-ion zijn beschreven. Dit blijkt duidelijk uit de volgende proeven.

FERRI-ION.

Proef 45.

10 g vochtvrije grond (analyse nos 1/2, 3/4, 5/6 en 7/8) werd zoolang gepercoleerd met ½ N. $BaCl_2$, totdat 250 cc percolaat was verkregen. Het overtollige zout werd met water uitgewasschen, waarna percolatie volgde met 250 cc ½ N. $FeCl_3$. In de verschillende percolaten werd barium bepaald; dit bedroeg in milliaeq. op 100 g vochtvrijen grond respectievelijk (gemidd.) 13,6; 10,5; 21,6 en 26,6. Vervolgens werd gepercoleerd met 250 cc $^1/_{20}$ N. HCl, waarna in het filtraat op barium werd gereageerd. De ractie viel echter negatief uit; zulks was eveneens het geval met het percolaat, dat verkregen werd bij de daaropvolgende percolatie van den grond met ± 10% HCl.

De hierboven genoteerde waarden voor geadsorbeerd barium-ion komen overeen met die, welke voor geadsorbeerd barium-ion werden gevonden bij directe percolatie van den grond met een oplossing van $BaCl_2$. Uit de proef kan derhalve de conclusie worden getrokken, dat de $FeCl_3$-oplossing alle geadsorbeerde barium-ionen heeft verdrongen; echter is nog niet uitgemaakt, of die verdringing geschiedde door de ferri- dan wel door de H-ionen van de zuur reageerende $FeCl_3$-oplossing. Om dit te onderzoeken, werden de volgende proeven aangezet.

Proef 46.

10 g vochtvrije grond (analyse nos 1/2, 3/4, 5/6 en 7/8) werd zoolang gepercoleerd met ½ N. $FeCl_3$, totdat 250 cc percolaat was verkregen. Door deze behandeling zullen òf ferri-ionen, òf H-ionen, òf ferri- en H-ionen door den grond geadsorbeerd worden. Het overtollige $FeCl_3$ werd met water uitgewasschen, waarna percolatie volgde met 250 cc ½ N. $BaCl_2$. De percolaten werden met 0,1 N. NaOH getitreerd tot kleuromslag op P.P.; tevens werd daarin de hoeveelheid ijzer (ferri) bepaald. Het resultaat is in regel 1 en 2 van tabel 72 opgegeven in milliaeq. op 100 g vochtvrijen grond. Daaruit blijkt, dat het percolaat een aanzienlijke hoeveelheid zuur en ijzer (ferri) bevat. De cijfers voor getitreerd zuur waren echter hooger dan die voor ijzer (ferri); derhalve kan hieruit de conclusie worden getrokken, dat de eerste veronderstelling nl., dat bij percolatie van den grond met een oplossing van $FeCl_3$, alléén ferri-ionen geadsorbeerd worden, onjuist is.

Het overtollige $BaCl_2$ werd met water uitgewasschen, waarna percolatie volgde met 250 cc $^1/_{20}$ N. HCl. In de percolaten werd barium en $Fe_2O_3 + Al_2O_3$ bepaald. De uitkomsten zijn opgegeven in regel 3 en 4 van tabel 72 en wel berekend op 100 g vochtvrijen grond.

TABEL 72.

Analyse nos	1/2		3/4		5/6		7/8	
	a	*b*	*a*	*b*	*a*	*b*	*a*	*b*
Getitreerd zuur in milliaeq.	8,5	8,2	7,4	7,5	13,3	13,–	11,7	11,5
IJzer (ferri) in milliaeq.	7,8	7,4	6,5	6,–	12,–	11,4	9,–	8,4
Ingewisseld Ba-ion in milliaeq.	8,2	8,–	7,4	7,2	13,3	13,1	11,6	11,–
$Fe_2O_3+Al_2O_3$ [1]) in milligrammen	120	150	95	90	140	150	180	170

Uit de in regel 4 genoteerde cijfers blijkt, dat een aanzienlijke hoeveelheid $Fe_2O_3 + Al_2O_3$ [1]) aanwezig is in het $^1/_{20}$ N. HCl-percolaat. (Men bedenke dat bij percolatie van een Ba-H-klei met 250 cc $^1/_{20}$ N. HCl, het percolaat slechts 20 tot 30 mg $Fe_2O_3 + Al_2O_3$ op 100 g vochtvrijen grond bevat (zie blz. 57); *derhalve kan hieruit de conclusie worden getrokken, dat, òf bij het percoleeren van den grond met een oplossing van $FeCl_3$, òf bij het uitwasschen van het overtollige $FeCl_3$ uit den grond met water daarna, een aanzienlijke hoeveelheid $Fe(OH)_3$ in den grond is neergeslagen.* Door dit verschijnsel is ook hier de mogelijkheid geschapen, dat het in het $BaCl_2$-percolaat aangetroffen ijzer (ferri) van secundairen oorsprong is, nl. ontstaan door aantasting van het in den grond aanwezige $Fe(OH)_3$ door de H-ionen, die bij het percoleeren van den „waterstofgrond" met de $BaCl_2$-oplossing, in vrijheid werden gesteld.

Hier zij vermeld, dat de grond na de percolatie met $^1/_{20}$ N. HCl aan het eind van de proef duidelijk bruin gekleurd was; derhalve was nog niet alle $Fe(OH)_3$ uit den grond verwijderd.

Teneinde ook nu zekerheid te verkrijgen omtrent het al of niet geadsorbeerd worden van het ferri-ion aan het adsorptiecomplex, werd thans de volgende proef genomen, die geheel analoog is aan proef 44.

Proef 47.

a. Zie proef 44*a*; *b*. zie proef 44*b*; *c*. zie proef 44*c*.

De uitkomsten van proef 47*b* zijn in de onderstaande tabel opgegeven in milliaeq. op 100 g vochtvrijen grond. Voor het resultaat van proef 47*a* en 47*c* zij hier verwezen naar respect. proef 44*a* en 44*c*, zie blz. 63.

TABEL 73

Sterkte $FeCl_3$–$^1/_{20}$ N.HCl-oplossing (pH = 1,6)	IJzer (Ferri) in het $BaCl_2$-percolaat (gemiddeld)	Ingewisseld barium-ion (gemiddeld)
$\frac{1}{4}$ N.	11,8	15,9
$\frac{1}{2}$ N.	11,8	15,4
1 N.	11,8	15,5
2 N.	11,8	15,4

Ook uit deze proef blijkt, dat door het percoleeren van den grond met $FeCl_3$-oplossingen van toenemende sterkte, doch van een gelijke H-ionen concentratie (pH = 1,6), deze in een „waterstofgrond" wordt veranderd; immers bij de daaropvolgende percolatie met een oplossing van $BaCl_2$ wordt steeds dezelfde hoeveelheid ijzer (ferri) in het filtraat gevonden en wordt steeds dezelfde hoeveelheid barium-ion ingewisseld.

[1]) Het gewogen neerslag bevatte slechts sporen Al_2O_3.

Opmerkelijk is echter, dat de gevonden cijfers voor geadsorbeerd barium-ion lager zijn dan die, welke voor geadsorbeerd barium-ion werden gevonden bij percolatie van den „waterstofgrond" met eenzelfde $BaCl_2$-oplossing. De oorzaak van dit verschijnsel is zeer waarschijnlijk deze, dat het in den grond uit de $FeCl_3$-HCl-oplossing neergeslagen ijzerhydroxyde de gronddeeltjes met een moeilijk doordringbaar huidje bedekt, waardoor de uitwisseling vertraagd wordt. Bij het percoleeren met de $AlCl_3$-HCl-oplossing, werd dit verschijnsel echter niet waargenomen.

FERRO-ION.

De experimenteele behandeling van het vraagstuk omtrent het al of niet geadsorbeerd worden van het ferro-ion is nog moeilijker dan die van het ferri- en aluminium-ion, omdat een oplossing van ferro-chloride als gevolg van oxydatie aan de lucht, spoedig overgaat in die van ferri-chloride. Niettemin werden toch een aantal proeven genomen, in den geest van de hiervoren omschrevene.

Proef 48.

10 g vochtvrije grond (analyse nos 1/2, 3/4, 5/6 en 7/8) werd zoolang gepercoleerd met $\frac{1}{2}$ N. NH_4NO_3, totdat 250 cc percolaat was verkregen. Het overtollige zout werd met 80% alcohol uitgewasschen, waarna percolatie volgde met 250 cc $\pm$ $\frac{1}{2}$ N. ferro-chloride. In de verschillende percolaten werd de hoeveelheid NH_4-ion bepaald. Voor de verschillende gronden werd gevonden in milliaeq. op 100 g vochtvrijen grond respectievelijk (gemidd.) 13,5; 10,5; 21,4 en 26,7. Vervolgens werd gepercoleerd met 250 cc $^1/_{20}$ N. HCl, waarna in het filtraat op het NH_4-ion werd gereageerd. De reactie viel echter negatief uit; zulks was eveneens het geval met het percolaat dat verkregen werd bij de daaropvolgende percolatie van den grond met $\pm$ 10% HCl.

De hierboven genoteerde cijfers voor geadsorbeerd NH_4-ion komen overeen met die, welke werden gevonden bij directe percolatie van den grond met een oplossing van NH_4NO_3 (zie blz. 89); derhalve kan hieruit de conclusie worden getrokken dat de oplossing van ferro-chloride alle geadsorbeerde NH_4-ionen heeft verdrongen; echter is met deze proef nog niet uitgemaakt of die verdringing geschiedde door de ferro- dan wel door de H-ionen van de zuur reageerende $FeCl_2$-oplossing.

Proef 49.

10 g vochtvrije grond (analyse nos 1/2, 3/4, 5/6 en 7/8) werd zoolang gepercoleerd met $\frac{1}{2}$ N. ferrochloride, totdat 250 cc percolaat was verkregen. Het overtollige zout werd met H_2O uitgewasschen, waarna percolatie volgde met 250 cc $\frac{1}{2}$ N. NH_4NO_3. Het overtollige zout werd met 80% alcohol uitgewasschen, waarna percolatie volgde met 250 cc $^1/_{20}$ N. HCl. In het percolaat werd de hoeveelheid $Fe_2O_3 + Al_2O_3$ [1]) bepaald. Voor de verschillende gronden werd gevonden in milligrammen op 100 g vochtvrijen grond respectievelijk (gemidd.) 190; 150; 160 en 200. Daaruit blijkt, dat een aanzienlijke hoeveelheid ijzer in het $^1/_{20}$ N. HCl-percolaat aanwezig is. (Men bedenke dat bij percolatie van een Ba-H-klei met 250 cc $^1/_{20}$ N. HCl, het percolaat slechts 20 tot 30 mg $Fe_2O_3 + Al_2O_3$ op

[1]) Het gewogen neerslag bevatte slechts sporen Al_2O_3.

100 g vochtvrijen grond bevat); *derhalve kan ook uit deze proef de conclusie worden getrokken, dat òf bij het percoleeren van den grond met een oplossing van $FeCl_2$, òf bij het uitwasschen van het overtollige $FeCl_2$ met water daarna, een aanzienlijke hoeveelheid $Fe(OH)_2$ en $Fe(OH)_3$ (door oxydatie gevormd) in den grond is neergeslagen.*

Teneinde ook nu zekerheid te verkrijgen omtrent het al of niet geadsorbeerd worden van het ferro-ion aan het adsorptiecomplex, werd thans een proef genomen, (proef 50), die geheel analoog is aan proef 44 of proef 47. Het resultaat van proef 50*b* is in de onderstaande tabel opgegeven in milliaeq. op 100 g vochtvrijen grond. Zie voor proef 50*a* en 50*c* respect. proef 44*a* en 44*c*, blz. 63.

Proef 50b.

TABEL 74.

Sterkte $FeCl_2$–$^1/_{20}$ N. HCl-oplossing	IJzer (ferro) in het $BaCl_2$-percolaat (gemiddeld)	Ingewisseld barium-ion (gemiddeld)
¼ N.	14,–	16,7
½ N.	15,2	16,8
1 N.	15,9	17,–
2 N.	16,8	17,3

Uit bovenstaande gegevens blijkt, dat het gedrag van het ferro-ion *anders* is dan dat van het ferri- en aluminium-ion; immers de hoeveelheid ferro-ion in het $BaCl_2$-percolaat en de hoeveelheid ingewisseld barium-ion nemen toe, naarmate de concentratie van de ferrochloride-oplossing hooger is. Door dit verschijnsel bestaat overeenstemming tusschen het gedrag van het ferro-ion en dat van het NH_4-ion; immers, bij percolatie van den grond met NH_4NO_3-oplossingen van toenemende sterkte doch van een gelijke H-ionen concentratie ($^1/_{20}$ N. HCl was oplosmiddel zoodat alle oplossingen een pH hadden van 1,6), werd in het $BaCl_2$-percolaat een stijgende hoeveelheid NH_4-ion aangetroffen en eveneens een stijgende hoeveelheid barium-ion ingewisseld (zie blz. 63). *Wij krijgen dus den indruk dat het tweewaardig ijzer-ion wel adsorptief aan het adsorptiecomplex wordt gebonden.* Het staat evenwel te bezien, of het zoo gevormde adsorptiecomplex bestaanbaar is bij percolatie van den grond met zuurstofhoudend water. De mogelijkheid bestaat nl., dat dit „ferro-adsorptiecomplex" alsdan uiteen zal vallen in een H-complex en ferri-hydroxyde.

Opmerkelijk is bij deze proef, dat de gevonden cijfers voor geadsorbeerd barium-ion aanzienlijk lager liggen dan die, welke voor geadsorbeerd NH_4-ion genoteerd werden bij de overeenkomstige proef met NH_4NO_2-oplossingen van toenemende sterkte, doch van een gelijke H-ionen concentratie (zie blz. 63). De verklaring ervan is zeer waarschijnlijk deze, dat het in den grond neergeslagene ferro-hydroxyde (ferri-hydroxyde) de gronddeeltjes bedekt, waardoor de omwisseling wordt vertraagd.

Bij de hiervoren genoemde proeven, zie ook proef 20 blz. 33 e.v., is van het „*dooden*" van het adsorptievermogen van den grond door een oplossing van ijzer- of

aluminiumchloride, niets gebleken. Aangezien MAGISTAD [1]) en BURGESS [2]) zeer positief zijn in hun publicaties omtrent de „killed soil", werd het gewenscht geacht in deze richting verder te zoeken. Bij dit onderzoek werd zoowel een tropische (Koenden bovengrond, analyse nos 5/6) als een Nederlandsche grond (Etten, analyse nos 9/10) gebruikt. Daar het in de bedoeling lag om het organisch en anorganisch adsorptiecomplex afzonderlijk op het „dooden" te onderzoeken, werd de grond Etten, die een matige hoeveelheid humus bevat, t.w. 2,6% (Koenden bovengrond bevat slechts 0,4% humus), vooraf met H_2O_2 geoxydeerd (zie voor de uitvoerige beschrijving van deze bewerking blz. 26).

Proef 51.

10 g vochtvrije grond werd in bekerglazen van 500 cc overgoten met $\pm$ $^1/_{50}$ N. HCl, $\pm$ $\frac{1}{2}$ N. $FeCl_3$ of $\pm$ $\frac{1}{2}$ N. $AlCl_3$. Vervolgens werd even geschud en daarna met rust gelaten. De volgende dag werd de heldere bovenstaande vloeistof gedecanteerd, en weer versche oplossing opgeschonken. Deze bewerking werd vier maal herhaald, waarna de suspensies op een membraanfilter werden afgezogen en met water uitgewasschen totdat het filtraat Cl-vrij was. Het restant werd afgespoten in een porceleinen schaal en op het waterbad gedroogd bij $\pm$ 100° C.

De aldus behandelde gronden werden op de gebruikelijke wijze met kwartszand vermengd en in de percolatiebuizen gebracht. Vervolgens werd gepercoleerd met 250 cc $\frac{1}{2}$ N. $BaCl_2$. De percolaten werden met loog getitreerd tot kleuromslag op P.P. Het resultaat is opgegeven in regel 1 van tabel 75. Het overtollige $BaCl_2$ werd met water uitgewasschen, waarna percolatie volgde met 250 cc $\frac{1}{2}$ N. NH_4NO_3. In het percolaat werd barium bepaald. Het resultaat is vermeld in regel 2 van tabel 75. Het overtollige NH_4NO_3 werd met 80% alcohol uitgewasschen, waarna percolatie volgde met een zwak alkalisch reageerende oplossing van Ca-acetaat (zie voor de bereiding van deze oplossing, blz. 20), totdat het percolaat eveneens zwak alkalisch reageerde. In het percolaat werd de hoeveelheid NH_4-ion bepaald. De uitkomsten zijn opgegeven in regel 3 van tabel 75. Het overtollige Ca-acetaat werd uitgewasschen met H_2O, waarna percolatie volgde met 250 cc $\frac{1}{2}$ N. NH_4NO_3. In het percolaat werd calcium bepaald. Het resultaat is opgegeven in regel 4 van tabel 75. Het overtollige NH_4NO_3 werd met 80% alcohol uitgewasschen, waarna percolatie volgde met 250 cc $\frac{1}{2}$ N. $BaCl_2$. In het percolaat werd de hoeveelheid NH_4-ion bepaald. Het resultaat is opgegeven in regel 5 van tabel 75. Duidelijkheidshalve zijn in tabel 75 tevens vermeld de kationenwaarde en de waarde voor geadsorbeerd Ca-ion bij **directe** percolatie met de zwak alkalisch reageerende Ca-acetaatoplossing. Alle cijfers zijn opgegeven in milliaeq. op 100 g vochtvrijen grond.

---

[1]) MAGISTAD, O. C., (Technic. Bullet. No 18, 1928, University of Arizona) verkreeg een „killed soil" door den grond zoolang met 0,1 N. $FeCl_3$ of 0,1 N. $Fe_2(SO_4)_3$ te decanteeren, totdat het decantaat geen Ca-ionen meer bevatte.

[2]) BURGESS, P. S., (Technical. Bullet. no 28, 1929, University of Arizona) percoleerde den grond op een Buchner filter met $\pm$ 5% $AlCl_3$. Door deze bewerking daalde het adsorptievermogen van 8,2 tot 0,12 milliaeq. op 100 g grond. Bij de daaropvolgende behandeling van de „killed soil" met 0,1 N. NaOH werd het adsorptievermogen weer hersteld („build up").

Zoo bedroeg het adsorptievermogen bij een pH van 11: 7,2 milliaeq., dat is dus haast zoovéél als van den oorspronkelijken grond.

TABEL 75.

Grond	Koenden bovengrond, anal. nos 5/6			Etten (vooraf geoxydeerd met H_2O_2) anal. nos 9/10		
Voorbehandeling	$^1/_{50}$ N. HCl	$\frac{1}{2}$ N. $FeCl_3$	$\frac{1}{2}$ N. $AlCl_3$	$^1/_{50}$ N. HCl	$\frac{1}{2}$ N. $FeCl_3$	$\frac{1}{2}$ N. $AlCl_3$
Getitreerd zuur in het $BaCl_2$ percolaat (gem.)	11,2	11,4	14,6	9,7	9,–	10,5
Geadsorbeerd Ba-ion uit $BaCl_2$ (gem.)	16,9	14,8	17,3	14,2	12,–	13,1
Geadsorbeerd NH_4-ion uit NH_4NO_3 (gem.)	17,6	15,8	18,2	13,7	12,1	13,2
Geadsorbeerde Ca-ion uit Ca-acetaat (gem.)	26,3	26,3	27,–	×	20,3	20,8
Geadsorbeerd NH_4-ion uit NH_4NO_3 (gem.)	21,8	21,2	22,7	×	×	×

Geadsorbeerd Ca-ion bij directe percolatie van den grond met Ca-acetaat:

Koenden analyse nos 5/6..... = 27,2
Etten analyse nos 9/10.... = 22,8

Kationenwaarde:

Koenden analyse nos 5/6.... = 22,5
Etten analyse nos 9/10.... = 17,–

× beteekent dat het percolaat troebel doorliep, zoodat de buis moest worden opgeruimd.

Uit de in regel 2 genoteerde cijfers voor geadsorbeerd Ba-ion, dat is dus bij voorafgaande behandeling van den grond met $\frac{1}{2}$ N. $FeCl_3$ of $\frac{1}{2}$ N. $AlCl_3$ blijkt, dat van een „killed soil" geen sprake is; immers deze cijfers zijn ongeveer van dezelfde grootte als die, welke gevonden werden bij voorbehandeling van den grond met $^1/_{50}$ N. HCl en bedragen bovendien meer dan 50% van de „Kationenwaarde" van den grond.

Dat door de aangegeven voorbehandeling weinig werd veranderd aan het adsorptiecomplex van Koenden bovengrond, blijkt wel duidelijk uit het feit, dat de in regel 4 en 5 genoteerde cijfers voor geadsorbeerd kation, dat is dus bij voorbehandeling van den grond met $^1/_{50}$ N. HCl, $\pm$ $\frac{1}{2}$ N. $FeCl_3$ of $\frac{1}{2}$ N. $AlCl_3$, ongeveer van dezelfde grootte zijn als de in de tabel genoteerde cijfers voor geadsorbeerd kation, zonder voorbehandeling van den grond met $^1/_{50}$ N. HCl, $\frac{1}{2}$ N. $FeCl_3$ of $\frac{1}{2}$ N. $AlCl_3$.

Opmerkelijk is, dat bij den Nederlandschen grond Etten, blijkens de lagere waarden voor geadsorbeerd Ca-ion op het eind van de proef, zeer fijn materiaal in het percolaat is terecht gekomen. Deze grond liep ten slotte geheel troebel door (in de tabel met een kruisje aangegeven). *In het algemeen kan gezegd worden, dat bij de Nederlandsche gronden eerder fijn materiaal in het percolaat terecht komt, dan bij de tropische. De oorzaak ervan is dat in de tropische gronden de aard van het kolloidaal materiaal verschilt van dat in de Nederlandsche gronden* (zie ook blz. 11 en 120).

Tenslotte zij hier nog gewezen op het feit, dat de hoeveelheid zuur in het $BaCl_2$-percolaat aanzienlijk minder bedraagt dan de hoeveelheid ingewisseld barium-ion. De oorzaak ervan is, dat de gronden na de filtratie op het membraanfilter in porceleinen schalen werden gedroogd bij $\pm$ 100° C. Nevenreacties treden dan in de zure grondsuspensies op, met als gevolg vermindering van het zure karakter van den grond.

Een herhaling van deze proef, waarbij het drogen op het waterbad na het filtreeren op het membraanfilter werd achterwege gelaten (zoodat dus op het membraanfilter zelf gepercoleerd werd met de verschillende oplossingen), had geheel hetzelfde effect als bij de vorige proef. Vermelding van de bij deze proef gevonden cijfers heeft echter geen zin, omdat ze ongeveer van dezelfde grootte waren en ook hetzelfde verloop vertoonden als bij die van proef 51.

Vervolgens werd een proef genomen waarbij het decanteeren en weer opschenken van $\pm$ $^1/_{50}$ N. HCl, $\pm$ $\frac{1}{2}$ N. $FeCl_3$ of $\frac{1}{2}$ N. $AlCl_2$, tien maal werd herhaald (de duur van deze behandeling was ongeveer veertien dagen), doch die verder analoog was aan proef 51. Vermelding van de bij deze proef gevonden cijfers heeft ook nu geen zin, omdat ze ongeveer van dezelfde grootte waren en ook hetzelfde verloop vertoonden als bij die van proef 51.

Dat eerst door sterke aantasting van den grond met zoutzuur het adsorptievermogen wordt aangetast, welk feit reeds door VAN BEMMELEN [1]) werd gevonden, blijkt nogmaals duidelijk uit de volgende proef.

Proef 52.

10 g vochtvrije grond, Koenden bovengrond, analyse nos 5/6 en Etten, analyse nos 9/10 (vooraf geoxydeerd met H_2O_2), werden gedurende $\frac{1}{2}$ uur en $1\frac{1}{2}$ uur met 100 cc HCl s.g. 1,035 op het waterbad gedigereerd bij 55° C. Als derde variant werd met 100 cc 25% HCl gedurende 1 uur op het waterbad gedigereerd bij $\pm$ 100° C. Nadat de inwerkingstijd verstreken was, werd koud water toegevoegd om de reactie af te breken en op een membraanfilter afgezogen. Nadat de overmaat HCl met water was uitgewasschen (op 100 cc percolaat bleek steeds 0,1 cc 0,1 N. loog noodig te zijn om kleuromslag te verkrijgen op P.P.), werd op het membraanfilter gepercoleerd met 250 cc $\frac{1}{2}$ N. $BaCl_2$. Het filtraat werd met loog getitreerd tot kleuromslag op P.P. Het resultaat is opgegeven in regel 1 van tabel 76 in milliaeq. op 100 g vochtvrijen grond. Het overtollige $BaCl_2$ werd met water uitgewasschen, waarna percolatie volgde met 250 cc $^1/_{20}$ N. HCl. In het percolaat werd barium bepaald. De uitkomsten zijn opgegeven in regel 2 van tabel 76 in milliaeq. op 100 g vochtvrijen grond.

TABEL 76.

Grond	Koenden anal nos 5/6	Etten anal. nos 9/10	Koenden anal. nos 5/6	Etten anal. nos 9/10	Koenden anal. nos 5/6	Etten anal. nos 9/10
Voorbehandeling	$\frac{1}{2}$ u. bij 55° C met HCl s.g. 1,035		$1\frac{1}{2}$ u. bij 55° C met HCl s.g. 1,035		1 u. op het waterbad bij $\pm$ 100° C met $\pm$ 25% HCl	
Getitreerd zuur (gemidd.)	12,–	8,5	10,2	7,9	2,1	3,1
Geadsorbeerd barium-ion uit $\frac{1}{2}$ N. $BaCl_2$ (gem.)	12,4	8,8	10,9	8,2	2,–	3,–

Kationenwaarde: Koenden analyse nos 5/6 = 22,5.
Etten analyse nos 9/10 (vooraf geoxydeerd) = 17,–.

[1]) v. BEMMELEN, J. M., „Das Absorptionsvermögen der Ackererde." Landwirtschaftliche Versuchsstationen, **21**, 135–184 (1878).

Aangezien de mogelijkheid bestaat, dat MAGISTAD en BURGESS bij hun onderzoek humushoudende gronden hebben gebruikt, werd thans nagegaan hoe het gesteld is met het adsorptievermogen van humus, indien deze vooraf behandeld is met een oplossing van ijzerchloride. Voor dit onderzoek werd mosveen gebruikt, hetwelk 5,6% vocht bevatte (bepaald door 1 uur te drogen bij 105° C).

Proef 53a.

2 g mosveen werd met 50 g kwartszand vermengd en in een percolatiebuis overgebracht. Vervolgens werd zoolang met $\frac{1}{2}$ N. $BaCl_2$ gepercoleerd, totdat 250 cc percolaat was verkregen. Dit bevatte 10,9 milliaeq. H-ion op 100 g mosveen. Het overtollige $BaCl_2$ werd met water uitgewasschen, waarna percolatie volgde met 250 cc $\frac{1}{2}$ N. NH_4NO_3. In het percolaat, dat slechts sporen Cl bevatte, werd barium bepaald; dit bedroeg gem. 45,4 milliaeq. op 100 g mosveen.

Proef 53b.

2 g mosveen werd als hierboven omschreven in een percolatiebuis gebracht en zoolang met $^1/_{20}$ N. HCl gepercoleerd, totdat 250 cc percolaat was verkregen. Het overtollige HCl werd met water uitgewasschen, waarna percolatie volgde met 250 cc $\frac{1}{2}$ N. $BaCl_2$. Het percolaat bevatte gem. 42 milliaeq. H-ion op 100 g mosveen. Het overtollige $BaCl_2$ werd met water uitgewasschen, waarna percolatie volgde met 250 cc $\frac{1}{2}$ N. NH_4NO_3. In het percolaat, dat slechts sporen Cl bevatte, werd barium bepaald; dit bedroeg gem. 45 milliaeq. op 100 g mosveen.

Proef 53c.

2 g mosveen werd als hierboven omschreven in een percolatiebuis gebracht en zoolang met $\frac{1}{2}$ N. $FeCl_3$ gepercoleerd, totdat 250 cc percolaat was verkregen. Het overtollige zout werd met water uitgewasschen, waarna percolatie volgde met 250 cc $\frac{1}{2}$ N. $BaCl_2$. Het percolaat bevatte op 100 g mosveen gem. 24,8 milliaeq. H-ion en 13,8 milliaeq. ferri-ion. Het overtollige $BaCl_2$ werd uitgewasschen met H_2O, waarna percolatie volgde met 250 cc $^1/_{20}$ N. HCl. In het percolaat werd gevonden op 100 g mosveen: 26,5 milliaeq. barium en 1600 milligrammen Fe_2O_3.

Hieruit blijkt, dat het adsorptievermogen van mosveen *sterk wordt verlaagd* door voorbehandeling met een oplossing van $FeCl_3$. *Van „dooden" is echter nog geen sprake.* Hoewel deze proef nog geen conclusies toelaat over het gedrag van humus in het algemeen ten opzichte van een oplossing van $FeCl_3$, gelooven wij niet, dat een hoog humusgehalte de resultaten van MAGISTAD en BURGESS kan verklaren. Vast staat echter, dat bij de verschillende gronden die hier onderzocht zijn (zie ook proef 20 blz. 33), van het „dooden" van den grond, als gevolg van voorbehandeling met een oplossing van $FeCl_3$ of $AlCl_3$, niets werd bemerkt.

VII. HET BEGRIP „KATIONENWAARDE" GEZIEN IN VERBAND MET HET TOTAAL OPPERVLAK VAN DE ANORGANISCHE DEELTJES IN DEN GROND

Bij de hiervoren beschreven proeven, werd steeds uitgegaan van een bepaalde hoeveelheid grond, t.w. 10 g vochtvrije grond. Hieronder volgt een beschrijving van een proef, waarbij de hoeveelheid grond verschillend werd genomen.

Proef 54.

Verschillende hoeveelheden grond (Soember ondergrond, analyse nos 3/4) werden zoolang gepercoleerd met $\frac{1}{2}$ N. Ca-acetaat (rose reageerend op P.P.), totdat het filtraat rose reageerde op P.P. Daarop volgde percolatie met 250 cc $\frac{1}{2}$ N. NH_4NO_3. Het in de gronden achtergebleven NH_4NO_3 werd uitgewasschen met 80% alcohol, waarna percolatie volgde met 250 cc $\frac{1}{2}$ N. $BaCl_2$. In de filtraten werd de hoeveelheid NH_4-ion bepaald. Het overtollige $BaCl_2$ werd uitgewasschen met water, waarna percolatie volgde met 250 cc $^1/_{20}$ N. HCl. In de filtraten werd barium bepaald. De gevonden waarden zijn in de onderstaande tabel opgegeven in milliaeq. (gem.) op 100 g vochtvrijen grond.

TABEL 77.

Vochtvrije grond in gram	5	10	15	20	25
Gem. geads. NH_4-ion uit $\frac{1}{2}$ N. NH_4NO_3..	11,6	11,5	11,6	11,4	11,3
Gem. geads. Ba-ion uit $\frac{1}{2}$ N. $BaCl_2$	11,5	11,8	11,6	11,6	11,5

Zooals uit bovenstaande cijfers blijkt, is de hoeveelheid kation, welke op 100 g vochtvrijen grond wordt geadsorbeerd, voor de verschillende hoeveelheden afgewogen grond gelijk: *derhalve stijgt het vermogen van den grond om kationen te kunnen omwisselen evenredig met de hoeveelheid grond.*

Uit de vorige proeven is gebleken, dat noch het vooraf schudden van den grond met water, noch het vooraf percoleeren van den grond met zuur, neutraal of alkalisch reageerende zoutoplossingen, het adsorptiecomplex aantast; immers de „kationenwaarde" van den grond was daarna niet veranderd. Verder bleek nog uit een proef, dat de kationenwaarde niet veranderde bij percolatie van den grond met een zoutoplossing waarbij als oplosmiddel alcohol van 80% was gebruikt (NH_4NO_3 of $CaCl_2$ opgelost in 80% alcohol). Naar aanleiding van al deze gegevens, kan derhalve de conclusie worden getrokken, dat het adsorptiecomplex van den grond zeer resistent is en ook, dat de kationenwaarde een voor alle gronden vergelijkbare waarde aangeeft. Waar nu uit het onderzoek van HISSINK [1]) en HUDIG [2]) gebleken is, dat de „adsorptiecapaciteit" van den

[1]) HISSINK, D. J., Transact. of the Faraday Soc., **20**, 551–565 (1914/1925).

[2]) HUDIG, J., „Kalktoestand-onderzoekingen I." Mededeelingen van de Landbouwhoogeschool te Wageningen, Dl 37, verhandeling 3, 1933, blz. 12.

grond (volgens HISSINK de waarde T, zie blz. 46; volgens PRILLWITZ–HUDIG de hoeveelheid Ca-ion, die geadsorbeerd wordt uit een zwak alkalisch reageerende Ca-acetaat-oplossing) verband houdt met de hoeveelheid klei in den grond (volgens HISSINK alle deeltjes $< 20\,\mu$; volgens HUDIG alle deeltjes $< 10\,\mu$), was het thans gewenscht na te gaan, of de kationenwaarde samenhang vertoont met het oppervlak van de gronddeeltjes.

Bij vulkanische gronden heeft men echter de moeilijkheid, dat zooals uit het onderzoek van PRILLWITZ [1]) gebleken is, het grove materiaal poreus is (door DEUSS [2]) „pseudo-zand" genoemd) en „levendig" mededoet aan de uitwisselingsverschijnselen. Niettemin werd toch onderzocht of ook bij een aantal gronden afkomstig uit Java en Sumatra, het totaal oppervlak van de gronddeeltjes betrokken kon worden op de kationenwaarde van den grond en ook, òf uit eventueele afwijkingen conclusies waren te trekken omtrent de activiteit van de gronddeeltjes.

Bij de berekening van het totaal oppervlak van de gronddeeltjes uit de door HUDIG en BIEWENGA verbeterde slibanalysemethode van OLMSTEAD [3]) is van het volgende uitgegaan: *a.* de deeltjes zijn bolvormig; *b.* de afmetingen van de deeltjes in de fractieklassen zijn regelmatig verdeeld; *c.* het s.g. van alle deeltjes is gelijk en voor alle gronden hetzelfde. Bij deze berekening is dus van veronderstellingen uitgegaan, die niet altijd juist zijn, doch uit het onderzoek van HISSINK [4]), HUDIG [5]), en ROBORGH [6]) is gebleken, dat althans in de gronddeeltjes van de Nederlandsche gronden gelijkmatigheden voorkomen en de fouten der veronderstellingen gecompenseerd worden. Derhalve kan het oppervlaktecijfer als *vergelijkingscijfer* gebruikt worden. De berekening van dit cijfer geschiedde als volgt:

Wanneer r de straal is van een bol en S het soortelijk gewicht, dan is het gewicht van die bol (Y) gelijk aan $\frac{4}{3}\pi\, r^3 \times S$. Hieruit kan afgeleid worden, dat: $4\,\pi\, r^2 = \frac{Y \times 3}{S \times r}$; derhalve is het oppervlak van een bol gelijk aan $\frac{Y \times 3}{S \times r}$. Het

---

[1]) PRILLWITZ, P. M. H. H., „De invloed van den basentoestand van den grond op de ontwikkeling van de theeplant", Proefschrift, Wageningen, 1932.

[2]) DEUSS, J. J. B., Meded. Proefstation voor Thee, no 55, 1917.

[3]) Duidelijkheidshalve volgt hieronder een korte beschrijving van de methode OLMSTEAD: U.S. Dept. of Agricult. Techn. Bull., 170, 1930:

10 g vochtvrije grond, vooraf met H_2O_2 geoxydeerd (zie blz. 26) wordt door een membraanfilter afgezogen en daarna eenige malen uitgewasschen met H_2O. Vervolgens wordt het restant door een in een trechter geplaatst 50μ zeefje (door HUDIG en BIEWENGA aangebracht om het „meesleuren" van de fijnere fracties door de grootere, zooveel mogelijk tegen te gaan), in een slibcylinder gespoten. Men voegt toe 20 cc Na-oxalaat-oplossing (bevattende $\pm$ 670 mg Na-oxalaat), vult aan met water tot 1000 cc en laat een nacht overstaan. Het Na-oxalaat dient om de in de vloeistof aanwezige calcium-(magnesium)ionen, die sterk koaguleerend werken op de fijne deeltjes, neer te slaan (zie hierover uitvoerig op blz. 74). De dag daarop, wordt de slibcylinder met inhoud flink omgeschud. Op verschillende diepten en na verschillende tijden wordt 25 cc vloeistof afgepipetteerd en in vooraf gewogen porceleinen schaaltjes overgebracht. Na gedroogd te zijn, worden deze wederom gewogen, waarna uit de gevonden verschillen, na aftrek van de hoeveelheid Na-oxalaat aanwezig in 25 cc vloeistof (blanco proef), de verschillende fracties van den grond berekend werden.

[4]) Zie noot 1, blz. 72.

[5]) Zie noot 2, blz. 72.

[6]) ROBORGH, R. H. J., „A study on the nature of Clay", Proefschrift Wageningen, 1935.

aantal bollen, dat in G gram bollen aanwezig is bedraagt $\frac{G}{Y}$. Het oppervlak daarvan is
$\frac{G}{Y} \times \frac{Y \times 3}{S \times r}$ of wel $\frac{G \times 3}{S \times r}$. Bij de berekening van het oppervlak van de grondeeltjes uit de fractiegewichten werd als klassegemiddelde aangenomen: voor de fractie van 50 tot 20 μ, 35 μ; voor die van 20 tot 10 μ, 15 μ; voor die van 10 tot 5 μ, 7,5 μ; voor die van 5 tot 2 μ, 3,5 μ; voor die van kleiner dan 2 μ, 1 μ; voor die van grooter dan 50 μ, 500 μ. S en 3 werden, als zijnde constante waarden, weggelaten en in plaats van r, werd gemakshalve de middellijn = 2 r in de formule opgenomen. Aan de hand van onderstaand voorbeeld wordt een en ander nader toegelicht.

TABEL 78.

Diameter fractie in μ	Gewicht van de fractie in gram(G) (gemidd.)	Oppervlak van de fractie	
> 50	24,4	gemidd. ø fractie = 500 μ. Oppervlak = $\frac{24,4}{500}$ =	0,–
50–20	9,8	gemidd. ø fractie = 35 μ. Oppervlak = $\frac{9,8}{35}$ =	0,3
20–10	7,7	gemidd. ø fractie = 15 μ. Oppervlak = $\frac{7,7}{15}$ =	0,5
10–5	6,9	gemidd. ø fractie = 7,5 μ. Oppervlak = $\frac{6,9}{7,5}$ =	0,9
5–2	7,9	gemidd. ø fractie = 3,5 μ. Oppervlak = $\frac{7,9}{3,5}$ =	2,3
<2	45,–	gemidd. ø fractie = 1 μ. Oppervlak = $\frac{45}{1}$ =	45,–
Totaal.....	101,7		49,0

Het oppervlaktecijfer van 100 g vochtvrijen grond van Koenden ondergrond (analyse nos 7/8) bedraagt dus 49,–.

Uit bovenstaande berekening blijkt, dat de fractie kleiner dan 2 μ hoofdzakelijk de grootte van het oppervlaktecijfer bepaalt.

Proef 55.

Thans werd van een aantal gronden afkomstig uit Nederland, Java en Sumatra een slibanalyse volgens de methode OLMSTEAD (HUDIG-BIEWENGA) uitgevoerd[1]),

---

[1]) De mogelijkheid bestaat echter, dat bij aanwending van de voorgeschreven hoeveelheid Na-oxalaat, t.w. 20 cc ½ N., (hetwelk dient om het Ca-(Mg)ion, dat sterk koaguleerend werkt op de gronddeeltjes, neer te slaan), zich een evenwicht instelt. Dientengevolge zouden de slibanalysecijfers en dus ook de daaruit berekende oppervlaktecijfers, voor onderling vergelijk van de verschillende gronden, onbruikbaar zijn. Om dit te onderzoeken werden de volgende proeven genomen, waarbij steeds van denzelfden grond werd uitgegaan:

a. 10 g vochtvrije grond, vooraf geoxydeerd met H_2O_2, werd op een membraanfilter gepercoleerd met 300 cc ½ N. NaCl. Vervolgens werd het overtollige NaCl met 250 cc 80% alcohol uitgewasschen, waarna tot droog werd afgezogen. Nadat het filterrestant in een slibcylinder was afgespoten, werd daaraan de door OLMSTEAD voorgeschreven hoeveelheid Na-oxalaat (t.w. 20 cc ½ N.) toegevoerd. Vervolgens werd met water aangevuld tot 1000 cc.

b. 10 g vochtvrije grond, vooraf geoxydeerd met H_2O_2, werd door een membraanfilter gefiltreerd. Nadat het restant met H_2O was uitgewasschen, werd dit afgespoten in een

waarna uit de gevonden waarden de oppervlaktecijfers werden berekend. Daarnaast werd van deze gronden nog het volgende bepaald:

a. Het humusgehalte.

b. Het $CaCO_3$-gehalte.

c. De hoeveelheid calcium-ion in milliaeq., die door 100 g vochtvrijen grond geadsorbeerd wordt bij percolatie met een zwak alkalisch reageerende oplossing van Ca-acetaat (pH = ± 8.3) totdat het percolaat eveneens zwak alkalisch reageert. Deze waarde werd gedeeld door het oppervlaktecijfer.

d. De kationenwaarde van den grond, welke waarde eveneens gedeeld werd door het oppervlaktecijfer.

Bij die gronden welke $CaCO_3$ bevatten, werd de hoeveelheid geadsorbeerd calcium-ion volgens de methode HISSINK bepaald, waarbij echter deze afwijking werd gemaakt, dat in plaats van tweemaal 1000 cc, tweemaal 250 cc NaCl-percolaat werd opgevangen. [1])

De Nederlandsche gronden werden, voorzoover zij niet humusvrij waren, met H_2O_2 humusvrij gemaakt (zie de uitvoerige beschrijving van deze bewerking op blz. 26); zulks met het doel om alleen het anorganisch adsorptiecomplex in dit onderzoek te betrekken. Bij de tropische gronden met een geringe hoeveelheid humus werd het humusvrij maken achterwege gelaten. In die gevallen, waar de behandeling met H_2O_2 toch is geschied, zijn de daarbij gevonden quotienten voor: $\frac{\text{geadsorbeerd Ca-ion}}{\text{oppervlaktecijfer}}$ en : $\frac{\text{kationenwaarde}}{\text{oppervlaktecijfer}}$ tusschen haakjes geplaatst. *Tenslotte zij hier nog aangeteekend, dat om het doorloopen van kleine grondeeltjes bij de vooraf met H_2O_2 geoxydeerde gronden tegen te gaan, een propje filtreerpapier flink aangestampt werd tegen het glaswol onderin de percolatiebuis.* Het resultaat is voor de Nederlandsche gronden samengevat in tabel 79 en voor de gronden afkomstig uit Java en Sumatra in tabel 80.

---

slibcylinder. Na toevoeging van 40 cc ½ N. Na-oxalaat, werd met water aangevuld tot 1000 cc.

c. Hierbij werd te werk gegaan als bij *b*, echter met dit verschil, dat de hoeveelheid toegevoegd ½ N. Na-oxalaat, 20 cc bedroeg.

De dag daarop, werd van de aldus behandelde gronden de verschillende fracties bepaald. De gevonden cijfers voor de verschillende fracties kwamen met elkander overeen, zoodat blijkbaar met 20 cc ½ N. Na-oxalaat, zooals door OLMSTEAD wordt voorgeschreven, alle Ca-(Mg)ionen worden neergeslagen.

[1]) Het aldus bepaalde cijfer voor geadsorbeerd Ca-ion uit Ca-acetaat is niet geheel juist, omdat de hoeveelheid uit $CaCO_3$ afkomstig Ca-ion in de eerste 250 cc NaCl-percolaat niet gelijk is aan de hoeveelheid uit $CaCO_3$ afkomstig Ca-ion in de tweede 250 cc NaCl-percolaat; o.a. als gevolg van de hoogere Ca-ionen-concentratie in de eerste 250 cc NaCl-percolaat (zie GEHRING, A., PEGGAU, A., en WEHRMANN, O., Zeitschrift f. Pflanzenernähr. enz., A, **8**, 329 (1926/1927); RAVIKOVITCH, S., Soil Science, **30**, 79 (1930); CHAPMAN, H. D. and KELLEY, W. P., Soil Science, **30**, 391 (1930).

TABEL 79.

GRONDEN AFKOMSTIG UIT NEDERLAND (humus vooraf geoxydeerd met H_2O_2)

Grond (Soil)	$CaCO_3$ %	Oppervlaktecijfer	Afkomstig uit de omgeving van	Geadsorb. Ca-ion / Oppervlaktecijfer	Kationenwaarde / Oppervlaktecijfer
Etten	nihil	39,7	Etten a. d. Oude IJssel (Gelderland)	0,57	0,43
Rha	sporen	23,4	Rha a. d. IJssel (Gelderland)	0,48	0,42
Amerongen	nihil	45,–	Amerongen a. d. Rijn (Utrecht)	0,50	0,41
Didam	nihil	8,5	Didam (Gelderland)	0,61	0,42
Zevenaar	nihil	46,4	Zevenaar (Gelderland)	0,51	0,44
Druten	sporen	15,6	Druten a. d. Waal (Gelderland)	0,46	0,42
Dreumel I	4,1	16,8	Dreumel a. d. Waal (Gelderland)	0,42	0,40
Dreumel II	2,3	28,8	Dreumel a. d. Waal (Gelderland)	0,55	0,48
Biesbosch	7,8	26,4	Biesbosch, Maas-Waalklei (Z.-H.)	0,45	0,41
Zeeland	sporen	20,1	Goes (Zeeland)	0,52	0,44
Hedel	nihil	18,5	Hedel, Maasklei (Gelderland)	0,62	0,44
Oude Molen	3,4	35,7	Den Bosch, Maasklei (Gelderland)	0,48	0,42
Bergen op Zoom II	sporen	18,2	Bergen op Zoom a. d. Zee (N.-Br.)	0,58	0,51
Groningen I	sporen	10,1	Pieterburen a. d. Zee (Groningen)	0,62	0,51
Groningen II	0,6	22		0,57	0,51
Aalst	sporen	25,5	Aalst, Maas-Waalklei (Gelderland)	0,58	0,52

Uit bovenstaande tabel blijkt, dat de kationenwaarde van den grond nauw verband houdt met het oppervlaktecijfer. [1]) Dat er variaties optreden toont echter aan, dat in de aanname: regelmatigheid in den vorm, het s.g., de geleidelijke afname van de grootte en de hoeveelheid inactieve gronddeeltjes (o.a. kwartsdeeltjes), ten opzichte van de hoeveelheid actieve gronddeeltjes, nog fouten schuilen. [2]) Deze veroorzaken dan een afwijking van hoogstens 15%.[3])

Ook blijkt uit de tabel, dat de waarden voor geadsorbeerd calcium-ion uit een zwak alkalisch reageerende Ca-acetaat-oplossing, onregelmatige quotienten opleveren bij deeling door de oppervlaktecijfers. De oorzaak ervan is, dat bij die bepaling, zooals hiervoren gebleken is (zie blz. 45), alkalische adsorptie van $Ca(OH)_2$

[1]) Nadat ik dit had uitgewerkt, werd zulks nog eens door ROBORGH bevestigd; de hoeveelheid geadsorbeerd NH_4-ion uit NH_4Cl-oplossing, na voorafgaande Ca-acetaat-percolatie (kationenwaarde), bleek nl. ook bij een twaalftal andere Nederlandsche gronden verband te houden met de hoeveelheid fractie $< 2\mu$ (oppervlaktecijfer). Zie ROBORGH, R. H. J., „A study on the nature of clay", Proefschrift Wageningen, 1935, blz. 90.

[2]) Ook in de aanname, dat alléén deeltjes $< 2\mu$ of $< 2\mu$ actief zouden zijn, schuilen fouten. Immers ook de quotienten voor: $\frac{\text{kationenwaarde}}{\text{hoeveelheid fractie} < 2\mu \text{ of} < 10\mu}$ vertoonden variaties. Deze liepen parallel met die van de quotienten voor: $\frac{\text{kationenwaarde}}{\text{oppervlaktecijfer}}$.

[3]) Uit het mineralogisch onderzoek van de zandfracties (fractie $> 30\mu$), dat Professor Dr. Ir. C. H. EDELMAN en Dr. Ir. F. A. VAN BAREN zoo welwillend waren voor mij te verrichten, bleek, dat alleen de gronden Bergen op Zoom II, Groningen I en II behoorden tot een van de Standaard-provincies volgens EDELMAN en VAN BAREN (Zie EDELMAN, C. H., Petrologische Provincies in het Nederlandsche kwartair, Proefschrift Amsterdam, 1933; VAN BAREN, F. A., Het voorkomen en de beteekenis van kali-houdende mineralen in Nederlandsche gronden, Proefschrift Wageningen, 1934); t.w. de A-provincie. De overige gronden waren mengsels van de A-provincie met de B-Lobith-provincie of de A-provincie met de B-Saussuriet-provincie.

TABEL 80. GRONDEN AFKOMSTIG UIT NEDERLANDSCH-INDIË (met humus)

Aanteekening. Bij de gronden, welke vooraf met H_2O_2 werden geoxydeerd, zijn de bij de deelingen verkregen quotienten tusschen haakjes geplaatst.

Grond (Soil)		Humus %	Oppervlaktecijfer	Omschrijving van den grond	Geadsorb. Ca-ion / oppervl.cijfer	Kationenwaarde / oppervl.cijfer	$SiO_2 + Fe_2O_3 + Al_2O_3$ in %	Molecul. quotient $SiO_2 / Fe_2O_3 + Al_2O_3$
Koenden	bovengr.	0,4	43,3	Kleigrond met in den ondergrond concreties afkomstig uit de omgeving van Djocjakarta (Java)	0,63	0,52	4,68	1,6
	ondergr.	0,3	49,–		0,66	0,54	6,50	1,4
Roode grond		0,6	20,8	Roode grond afkomstig uit de omgeving van Djocjakarta (Java)	0,69	0,53	5,84	0,7
Gamplong W.	bovengr.	1,3	59,6	Zware mergelgrond afkomstig uit de omgeving van Djocjakarta (Java)	0,64	0,56	niet bepaald	
	ondergr.	1,–	60,5		0,62	0,56		
Tjeloengan,	bovengr.	1,1	57,6		0,61	0,49	3,24	3,–
	ondergr.	0,6	66,4		0,59	0,56	niet bepaald	
Djering O.,	bovengr.	0,8	34,3	Kleigrond afkomstig uit de omgeving van Djocjakarta (Java)	0,68 (0,62)	0,59 (0,53)	2,74	2,1
	ondergr.	0,3	50,6		0,61	0,59	3,95	2,2
Soo		1,3	31,1	Slib van de Goenoeng Soo nabij Djocjakarta (Java)	0,63 (0,59)	0,45 (0,42)	5,25	1,–
Sermo,	bovengr.	1,–	49,–	Roode kleigrond afkomstig uit de omgeving van Djocjakarta (Java)	0,45 (0,41)	0,34 (0,32)	6,44	1,3
	ondergr.	0,4	67,6		0,40	0,32	5,88	1,4
Marijke	bovengr.	**4,9**	43,–	Humeuse kleigrond afkomstig uit de omgeving van Langkat (Sumatra)	n.bp. (0,40)	0,43 (0,21)	10,13	0,3
	ondergr.	0,6	46,9		n.bp. (0,32)	0,17 (0,14)	niet bepaald	
Serangdjaja,	II	**4,9**	26,2	Lichte humeuse grond afkomstig uit de omgeving van Koealasimpang (Sumatra)	0,95 (0,51)	0,63 (0,32)	1,23	1,2
	IV	**5,2**	26,2		1,21 (0,50)	0,78 (0,37)	1,38	1,–
Soember,	bovengr.	0,5	20,1	Merapi aschgrond afkomstig uit de omgeving van Djocjakarta (Java)	0,82	0,68	3,57	2,3
	ondergr.	0,4	13,4		1,05	0,86	3,82	1,9
Berdjo		0,6	8,5	Slib van de Goenoeng Berdjo nabij Djockjakarta (Java)	**3,89**	**2,54**	7,09	2,4

plaats heeft. De grootte van deze adsorptie houdt, zooals nader zal blijken (zie blz. 85), o.a. verband met de door de zwak alkalisch reageerende Ca-actaat-oplossing gedispergeerde hoeveelheid ijzer- en aluminiumverbindingen in den grond *en staat derhalve los van het oppervlak van de gronddeeltjes, berekend uit de volgens Olmstead (Hudig–Biewenga) uitgevoerde slibanalyse.*

TABEL 80 (zie blz. 77).

In deze tabel zijn opgenomen de cijfers voor: $SiO_2 + Fe_2O_3 + Al_2O_3$ (in %) en het moleculaire quotient $\frac{SiO_2}{Fe_2O_3 + Al_2O_3}$, bij behandeling van den grond: eerst met HCl s.g. 1,035 gedurende 1 uur bij 55° C en daarna met KOH s.g. 1,04 gedurende 10 minuten bij 55° C (zie voor de uitvoerige omschrijving van deze analyse, blz. 113).

Alléén de gronden Tjeloengan en Gamplong W. bevatten $CaCO_3$ en wel het volgende:
Gamplong W. Bovengrond sporen; ondergrond 0,4%
Tjeloengan. Bovengrond sporen; ondergrond 1,1%

Uit de tabel blijkt het volgende:

1. De weinig afgebroken [1]) gronden Koenden bovengrond, Gamplong W. (boven- en ondergrond), Tjeloengan (boven- en ondergrond), Djering O. (boven- en ondergrond) geven alle hetzelfde quotient voor kationenwaarde, gedeeld door het oppervlaktecijfer; derhalve blijkt, dat ook bij deze tropische gronden nauw verband bestaat tusschen de kationenwaarde en het oppervlak van de gronddeeltjes. Wat de Roode grond en Koenden ondergrond betreft, die wel sterk zijn afgebroken [2]) doch naar aanleiding van het gevonden quotient voor: $\frac{\text{kationenwaarde}}{\text{oppervlaktecijfer}}$ bij de hierboven genoemde gronden zijn gerangschikt, kan het volgende vermeld worden.

Bij de slibanalyse van de Roode grond werd opgemerkt, dat ze niet voldoende kon worden gedispergeerd [3]) zoodat het opgegeven oppervlaktecijfer te laag is. Dat bij de slibanalyse van Koenden ondergrond niets van onvoldoende dispersie werd bemerkt, komt doordat deze grond sterk gekoaguleerde ijzer-, mangaan- en kiezelzuurverbindingen bevat. (zie het uitvoerige onderzoek op blz. 137.) Derhalve is ook bij Koenden ondergrond het oppervlaktecijfer te laag opgegeven.

---

[1]) Zie de lage cijfers voor: $SiO_2 + Fe_2O_3 + Al_2O_3$ en de hooge cijfers voor het moleculaire quotient: $\frac{SiO_2}{Fe_2O_3 + Al_2O_3}$

[2]) Zie de hooge cijfers voor: $SiO_2 + Fe_2O_3 + Al_2O_3$ en de lage cijfers voor het moleculaire quotient: $\frac{SiO_2}{Fe_2O_3 + Al_2O_3}$

[3]) Teneinde een betere dispersie te verkrijgen werd aan den grond, na voorafgaande oxydatie met H_2O_2, een weinig ammoniak toegevoegd. Nadat eenigen tijd met een gummistaafje was gewreven, werd over een membraanfilter gefiltreerd, met water uitgewasschen en het restant in een slibcylinder afgespoten. Hieraan werd 20 cc ½ N. Na-oxalaat toegevoegd en met water aangevuld tot 1000 cc. In onderstaand staatje zijn onder 1, 2 en 3 de cijfers vermeld, die gevonden werden bij de slibanalyse volgens OLMSTEAD (HUDIG-BIEWENGA); onder 4 en 5 de cijfers, welke gevonden werden bij voorafgaande behandeling van den grond met ammoniak, zooals hiervoren omschreven, doch verder volgens OLMSTEAD (HUDIG-BIEWENGA); onder 6 de cijfers die door H. A. MIDDELBURG (zie „De invloed van de kalktoestand van juvenielen Merapi-aschgrond op eenige kwaliteitseigenschappen van

2. De sterk lateritisch afgebroken [1]) gronden Soo, Sermo (boven- en ondergrond), Marijke (boven- en ondergrond) hebben een laag quotiënt voor : $\frac{\text{kationenwaarde}}{\text{oppervlaktecijfer}}$. De oorzaak daarvan is, dat in de fijnere fracties ($< 2\,\mu$) veel inactieve ijzer- en aluminiumverbindingen aanwezig zijn [2]), zoodat de verhouding tusschen actief oppervlak en oppervlak van de gronddeeltjes sterk verschoven werd. Wat de gronden Serangdjaja II en IV betreft, die blijkens het opvallend lage cijfer voor totaal $SiO_2 + Fe_2O_3 + Al_2O_3$, niet sterk afgebroken zijn, echter door het lage quotiënt voor: $\frac{\text{kationenwaarde}}{\text{oppervlaktecijfer}}$ bij de sterk lateritisch verweerde gronden zijn gerangschikt, kan het volgende vermeld worden.

In tegenstelling met de andere onderzochte tropische gronden, vertoonden deze gronden na de oxydatie met H_2O_2 een opvallend lichtgrijze kleur; ook de fractie $< 2\,\mu$ was lichtgrijs van kleur; derhalve kan hieruit opgemaakt worden, dat deze gronden òf een groote hoeveelheid kaolien, òf een groote hoeveelheid kwartsmeel bevatten, welke stoffen inactief zijn (zie voor kaolien het onderzoek van VAN DER MEULEN [3])); derhalve is ook bij deze gronden de verhouding tusschen actief oppervlak en oppervlak van de gronddeeltjes sterk verschoven.

3. Bij den vulkanischen grond (aschgrond) Soember (boven- en ondergrond) is het quotiënt een weinig hooger dan bij de onder 1 genoteerde, weinig verweerde gronden. Dit komt doordat het grove materiaal van deze gronden, als gevolg van poreusiteit, sterk actief is; derhalve is het oppervlaktecijfer voor deze gronden te laag opgegeven.

Vorstenlandsche tabak", Proefschrift Wageningen, 1932, blz. 25) voor dezen grond worden opgegeven. Ook hierbij had voorafgaande behandeling met ammoniak plaats.

Diameter fractie in μ	1		2		3		Met ammoniak voorbehandeling 4		5		Opgave Middelburg 6	
	%	O	%	O	%	O	%	O	%	O	%	O
> 50	2,7	–	2,7	–	2,7	–	2,7	–	2,7	–	10,9	–
50–20	4,8	0,1	0,5	–	7,9	0,2	4,8	0,1	4,8	0,1	8,4	0,2
20–10	27,5	1,8	10,4	0,7	14,8	1,–	15,1	1,–	15,1	1,–	20–5 μ 8,6	0,7
10–5	50,6	6,7	49,8	6,6	46,4	6,2	7,6	1,–	7,6	1,–		
5–2	7,–	2,–	29,2	8,3	19,8	5,7	17,–	4,9	45,8	13,1	10,4	3,–
<2	7,1	7,1	7,1	7,1	8,1	8,1	52,5	52,5	23,7	23,7	62,1	62,1
Totaal	99,7	17,7	99,7	22,7	99,7	21,2	99,7	59,5	99,7	38,9	100,4	66,–

O = oppervlaktecijfer van de slibfractie berekend uit het percentage zie blz. 74.

De cijfers laten duidelijk de sterk dispergeerende werking van ammoniak zien.

[1]) Zie noot 2 pag. 78.

[2]) De fractie $< 2\mu$ was donkerbruin van kleur.

[3]) VAN DER MEULEN, J. B., „A relation between the phenomenon of cation-exchange with silica-alumina-complexes and their crystal-structure". Recueil des Travaux Chimiques des Pays-Bas, 54, 107 (1935).

4. De grond Berdjo heeft een opmerkelijk hoog quotiënt voor: $\frac{\text{kationenwaarde}}{\text{oppervlaktecijfer}}$. Hoewel bij de chemische aantasting met zoutzuur opgemerkt werd, dat een buitengewoon groote hoeveelheid magnesium in oplossing gaat (zie blz. 135), zal eerst door een nader onderzoek van dezen grond, het hooge adsorptievermogen per eenheid van oppervlak voldoende verklaard kunnen worden.

5. Uit de quotiënten voor: $\frac{\text{kationenwaarde}}{\text{oppervlaktecijfer}}$ van de niet met H_2O_2 geoxydeerde gronden Serangdjaja II en IV en Marijke bovengrond blijkt, dat, als gevolg van aanwezigheid van een groote hoeveelheid humus, het adsorptievermogen per eenheid anorganisch oppervlak nog niet zoo slecht is. Volgens mededeeling van den inzender waren het dan ook goede cultuurgronden. Echter kan in twijfel worden getrokken of deze gronden met de jaren hun adsorptievermogen zullen behouden; immers, ophoopingen van organische stof kunnen in tropische gronden, die in cultuur gebracht zijn, snel verdwijnen. Wanneer eenmaal de humus grootendeels verbrand is, dan kan men bij deze gronden voor een onaangename verrassing komen te staan.

VIII. KATIONENADSORPTIE NA AANTASTING VAN DEN GROND MET ZOUTZUUR (S.G. 1,035) VOLGENS VAN BEMMELEN

In het voorgaande onderzoek is aangetoond, dat in de sterk lateritisch verweerde gronden een groote hoeveelheid inactieve ijzer- en aluminiumverbindingen aanwezig zijn, die het verband tusschen het totaal-oppervlak van de anorganische gronddeeltjes en de kationenwaarde verstoren. Thans werd nagegaan, welke invloed aantasting van den grond met zoutzuur volgens VAN BEMMELEN[1]) op de kationenwaarde van den grond heeft. Bij deze behandeling worden de hiervoren genoemde ijzer- en aluminiumverbindingen (gelen) grootendeels opgelost en wordt, zooals uit het onderzoek van ROBORGH[2]) gebleken is, het adsorptievermogen van den grond weinig veranderd.

Proef 56.

10 g vochtvrije grond werd met 100 cc HCl s.g. 1,035 gedurende ½ uur op het waterbad gedigereerd bij 55° C. Om de reactie af te breken, werd een gelijke hoeveelheid koud water toegevoegd. Daarna volgde filtratie door een membraanfilter. Het restant werd enkele malen met water uitgewasschen, in een porceleinen schaal afgespoten en op het waterbad drooggedampt. Vervolgens werd de grond met kwartszand vermengd en in een percolatiebuis gebracht. Om te voorkomen, dat fijne gronddeeltjes zouden doorloopen, was een propje filtreerpapier aangestampt tegen het glaswol onderin de percolatiebuis.

In die gevallen, dat de grond vóór de behandeling met zoutzuur humusvrij was gemaakt, geschiedde dit volgens de op blz. 26 beschreven werkwijze; evenwel werd nu de filtratie door het membraanfilter nagelaten, zoodat de grondsuspensie, na de oxydatie met H_2O_2, in het bekerglas werd drooggedampt.

De gronden werden thans zoolang gepercoleerd met N. Ca-acetaat (rose reageerend op P.P.), totdat het filtraat eveneens rose reageerde op P.P. Het in den grond achtergebleven zout werd uitgewasschen met water, waarna percolatie volgde met 250 cc ½ N. NH_4NO_3. In de filtraten werd calcium bepaald („geadsorbeerd Calcium-HCl"). Het overtollige NH_4NO_3 werd uitgewasschen met 80% alcohol, waarna percolatie volgde met 250 cc ½ N. $BaCl_2$. In de filtraten werd de hoeveelheid NH_4-ion bepaald. Het in den grond achtergebleven $BaCl_2$ werd uitgewasschen met water, waarna percolatie volgde met 250 cc $^1/_{20}$ N. HCl. In de filtraten werd barium bepaald. Aangezien bij alle onderzochte gronden werd waargenomen, dat de hoeveelheid ingewisseld NH_4-ion gelijk is aan de hoeveelheid ingewisseld Ba-ion, is het gemiddelde cijfer in de tabellen aangeduid met „kationenwaarde HCl". In de volgende tabellen is het resultaat opgegeven in milliaeq. op 100 g vochtvrijen grond. Duidelijkheidshalve zijn in deze tabellen

[1]) VAN BEMMELEN, J. M., Zeitschr. f. Anorgan. Chemie, **42**, 265–324 (1904).

[2]) ROBORGH, R. H. J., „A study on the nature of Clay", Proefschrift Wageningen, 1935.

ook opgenomen de reeds bekende waarden voor geadsorbeerd calcium bij directe percolatie van den grond met een zwak alkalisch reageerende oplossing van Ca-acetaat (zie blz. 26) en de kationenwaarden (zie blz. 17).

TABEL 81.

GRONDEN AFKOMSTIG UIT NEDERLAND

Grond (soil)	Humus %	Geadsorbeerd calcium uit Ca acetaat		Kationenwaarde (cation-value)	Kationenwaarde HCl (cation value-HCl)
		oorspronkelijke grond	met HCl behandelde grond		
a. Humus vooraf geoxydeerd met H_2O_2:					
Etten		22,8	16,3	17,–	14,7
Rha		11,2	9,2	9,8	8,2
Zevenaar		23,6	19,–	20,6	18,–
Biesbosch		12,–	11,1	10,8	10,–
Zeeland		10,4	8,4	8,9	7,6
Oude Molen		17,3	14,5	15,1	12,9
Dreumel I		7,–	6,4	6,8	6,–
Dreumel II		15,9	13,–	13,8	11,6
Aalst		14,6	12,3	13,1	11,4
Groningen II		12,5	10,4	11,3	9,4
Druten		7,2	6,2	6,6	5,6
b. Met humus:					
Etten	2,6	25,3	23,5	20,8	18,5
Rha	1,5	15,1	13,1	12,–	11,3
Zevenaar	2,4	28,6	26,2	25,5	23,5
Aalst	1,7	19,2	16,2	17,2	14,3

Uit bovenstaande tabel blijkt, dat door de aangegeven behandeling van den grond met zoutzuur de kationenwaarde en de waarde voor geadsorbeerd calcium, zoowel bij de gronden met humus, als bij die, welke vooraf humusvrij gemaakt waren, gedaald zijn.

Aangezien de cijfers van de gronden met humus, na de behandeling met zoutzuur, aanzienlijk hooger zijn dan die van de humusvrije gronden na de behandeling met zoutzuur, *kan hieruit de conclusie worden getrokken, dat het adsorptievermogen van humus, door de aangegeven behandeling met zoutzuur, weinig wordt aangetast.*

Thans werd nagegaan, of ook na de behandeling met zoutzuur verband bestaat tusschen het oppervlak van de gronddeeltjes (oppervlaktecijfer) en de kationenwaarde-HCl.

In de volgende tabellen zijn de quotiënten vermeld voor: $\frac{\text{kationenwaarde}}{\text{oppervlaktecijfer}}$ en: $\frac{\text{geadsorb. calcium uit Ca-acetaat}}{\text{oppervlaktecijfer}}$ van de oorspronkelijke en de vooraf met zoutzuur behandelde gronden.

TABEL 82.

Grond (Soil)	$CaCo_3$ %	geadsorbeerd calcium uit Ca-acetaat / oppervlaktecijfer		Kationen-waarde / oppervlakte-cijfer	Kationen-waarde-HCl / oppervlakte-cijfer
		oorspronke-lijke grond	met HCl behandelde grond		
Etten	nihil	0,57	0,41	0,43	0,37
Rha	sporen	0,48	0,39	0,42	0,35
Zevenaar	nihil	0,51	0,41	0,44	0,39
Biesbosch	7,8	0,45	0,42	0,41	0,38
Zeeland	sporen	0,52	0,42	0,44	0,38
Oude Molen	3,4	0,48	0,41	0,42	0,36
Druten	sporen	0,46	0,40	0,42	0,36
Dreumel I	4,1	0,42	0,38	0,40	0,36
Dreumel II	2,3	0,55	0,45	0,48	0,40
Aalst	sporen	0,58	0,49	0,52	0,45
Groningen II.	0,6	0,57	0,47	0,51	0,43

Bij $CaCO_3$ houdende gronden werd de waarde „geadsorbeerd calcium uit Ca-acetaat" volgens HISSINK bepaald. Dit cijfer is dus niet geheel juist (zie blz. 75).

Uit bovenstaande tabel blijkt, dat zoowel de „kationenwaarde HCl" als de waarde voor: „geadsorbeerd calcium-HCl", nauw verband houdt met het totaal oppervlak van de gronddeeltjes. Voor de waarde verkregen met de adsorptiebepaling met Ca-acetaat, werd hier dus een bevestiging gevonden van de uitkomsten van ROBORGH. [1])

Gaan we thans over naar de tropische gronden; het resultaat van voorbehandeling van den grond met zoutzuur, volgens de op blz. 81 aangegeven werkwijze, is samengevat in de onderstaande tabel. Daarbij zijn de waarden voor „geadsorbeerd calcium uit Ca-acetaat" en „kationenwaarde-HCl" opgegeven in milliaeq. op 100 g vochtvrijen grond. Duidelijkheidshalve zijn in deze tabel ook opgenomen de reeds bekende cijfers voor geadsorbeerd calcium bij directe percolatie van den grond met een oplossing van Ca-acetaat en de kationenwaarde.

TABEL 83. GRONDEN AFKOMSTIG UIT NEDERLANDSCH-INDIË

Grond (Soil)	Humus %	Geadsorbeerd calcium uit Ca-acetaat		Kationen-waarde (cation-value)	Kationen-waarde HCl (cation-value-HCl)
		oorspronke-lijke grond	met HCl behandel-de grond		
a. Humus vooraf geoxydeerd met H_2O_2:					
Soo		18,5	16,3	13,1	13,1
Sermo bovengrond		20,3	19,4	15,8	15,8
Djering O. bovengrond		21,2	20,1	18,3	18,3
Marijke bovengrond		17,4	13,9	9,2	9,–
b. Met humus:					
Soember bovengrond	0,5	16,5	15,6	13,6	13,6
ondergrond	0,4	14,1	13,6	11,5	11,5
Koenden, bovengrond	0,4	27,2	25,2	22,5	21,6
ondergrond	0,3	32,2	29,4	26,5	24,4

[1]) ROBORGH, R. H. J., „A study on the nature of Clay", Proefschrift Wageningen, 1935. (zie blz. 87.)

Uit bovenstaande tabel blijkt, dat behoudens den concreties [1]) houdenden grond Koenden (de concreties waren hoofdzakelijk in den ondergrond aanwezig, die ook de sterkste daling vertoonde) de kationenwaarde bij de Tropische gronden niet verandert.

Zooals hiervoren is gebleken, verandert de kationenwaarde bij de Nederlandsche gronden door behandeling met zoutzuur wèl. Dit verschil wordt blijkbaar veroorzaakt door het in oplossing gaan van zeer fijne gronddeeltjes met actief oppervlak bij de Nederlandsche gronden [2]) in evenredigheid met het totaal oppervlak van de gronddeeltjes, welke zeer fijne deeltjes dan in de tropische gronden niet aanwezig zouden zijn.

Uit de daling van de waarde „geadsorbeerd calcium uit Ca-acetaat" bij de tropische gronden en ook uit de relatief sterkere daling van die waarde ten opzichte van de kationenwaarde bij de Nederlandsche gronden blijkt, dat in den grond actief oppervlak aanwezig is, hetwelk alleen bij de bepaling van de waarde „geadsorbeerd calcium uit Ca-acetaat" een rol speelt en hetwelk door de op blz. 81 aangegeven behandeling met zoutzuur teruggebracht [3]) wordt tot een hoeveelheid die met het actieve oppervlak van de gronddeeltjes nauw verband houdt. Teneinde dit merkwaardige verschijnsel beter te leeren kennen, werd thans zoowel van de oorspronkelijke, als van de vooraf met HCl behandelde gronden, het quotiënt voor: $\frac{\text{geadsorbeerd calcium uit Ca-acetaat}}{\text{kationenwaarde}}$ uitgerekend. Het resultaat is in tabel 84 samengevat. Daarin zijn tevens de cijfers opgenomen die gevonden werden bij behandeling van den grond met zoutzuur en loog volgens één van de methoden van VAN BEMMELEN, t.w. hier met HCl s.g. 1,035 gedurende 1 uur bij 55° C en daarna met NaOH s.g. 1,04 gedurende 10 minuten bij 55° C.

Uit de tabel blijkt, dat de relatief hooge quotiënten (in de tabel vet gedrukt) van de Nederlandsche en tropische gronden, door voorafgaande behandeling met zoutzuur, teruggebracht worden naar de middelwaarde, t.w. respectievelijk ± 1,10 en ± 1,20. Het opmerkelijke van de in de tabel vet gedrukte relatief hooge quotiënten [4]) is nu, dat ze behooren bij gronden, welke blijkens de hooge cijfers voor in zoutzuur oplosbaar $SiO_2 + Fe_2O_3 + Al_2O_3$ en de lage quotiënten voor de moleculaire verhouding: $\frac{SiO_2}{FeO_3 + Al_2O_3}$ een groote hoeveelheid inactieve ijzer- en aluminiumverbindingen bevatten. Bij vergelijking van de cijfers van grond Koenden ondergrond met die van grond Sermo boven-

---

[1]) Zie over deze benaming nader op blz. 6.

[2]) ROBORGH, R. H. J., vermeldt, dat de hoeveelheid fractie < 2μ door behandeling van den grond met zoutzuur volgens VAN BEMMELEN, gevolgd door percolatie met een zwak alkalisch reageerende Ca-acetaat-oplossing, nagenoeg niet verandert (zie Proefschrift Wageningen, 1935 „A Study on the nature of Clay", blz. 85). Echter zij er hier op gewezen, dat de daling van de kationenwaarde van den grond door de behandeling met zoutzuur volgens V. BEMMELEN, gering is; derhalve is verlies van een kleine hoeveelheid uiterst fijne fractie (groot oppervlak) daartoe reeds in staat.

[3]) Van vernietigen is geen sprake, aangezien ook bij de vooraf met HCl behandelde gronden het op blz. 86 onder *a* genoemde verschijnsel werd waargenomen.

[4]) Men bedenke, dat het quotient: $\frac{\text{geadsorbeerd calcium uit Ca-acetaat}}{\text{kationenwaarde}}$ de analysefouten van beide waarden bevat; *derhalve kunnen alleen de extrême gevallen duidelijk tot uiting komen.*

TABEL 84. GRONDEN AFKOMSTIG UIT NEDERLAND

Grond	$CaCo_3$ %	Geadsorbeerd Ca-ion uit Ca-acetaat Kationenwaarde		Extractie volgens v. BEMMELEN	
		oorspronkelijke grond	met zoutzuur behandelde grond	$SiO_2 + Fe_2O_3 + Al_2O_3$ in %	Moleculair quotiënt $\frac{SiO_2}{Fe_2O_3 + Al_2O_3}$
Humus vooraf geoxydeerd met H_2O_2:					
Etten	nihil	1,34	1,11	4,54	0,6
Rha	sporen	1,14	1,12	2,13	1,1
Zevenaar	nihil	1,14	1,05	4,72	1,–
Biesbosch	7,8	1,11	1,11	niet bepaald	
Aalst	sporen	1,11	1,09	2,93	1,2
Groningen II	0,6	1,11	1,15	2,16	2,2
Druten	sporen	1,09	1,11	2,46	3,4
Zeeland	sporen	1,17	1,10	1,99	2,3
Dreumel I	4,1	1,03	1,06	1,88	1,7
Dreumel II	2,3	1,15	1,12	3,24	1,4
Oude Molen	3,4	1,14	1,12	niet bepaald	

GRONDEN AFKOMSTIG UIT NEDERLANDSCH-INDIË ($CaCO_3$-gehalte nihil)

	Humus %				
a. Met humus:					
Soember bovengrond	0,5	1,21	1,15	3,57	2,3
ondergrond	0,4	1,23	1,18	3,82	1,9
Koenden bovengrond	0,4	1,21	1,17	4,68	1,6
ondergrond	0,3	1,21	1,20	6,50	1,4
Sermo bovengrond	1,–	1,31	1,21	6,44	1,3
b. Humus vooraf geoxydeerd met H_2O_2:					
Soo		1,41	1,24	5,25	1,–
Sermo bovengrond		1,28	1,23	6,44	1,3
Djering O. bovengrond		1,16	1,10	2,74	2,1
Marijke bovengrond		1,90	1,54	10,13	0,3

Bij $CaCO_3$ houdende gronden werd de waarde „geadsorbeerd calcium uit Ca-acetaat" volgens HISSINK bepaald. Dit cijfer is dus niet geheel juist (zie blz. 75).

grond, blijkt, dat op deze regelmaat uitzonderingen bestaan. De oorzaak ervan is zeer waarschijnlijk verschil in hydratatiegraad van de ijzer- en aluminium-verbindingen. *Deze nu worden door de zwak alkalisch reageerende Ca-acetaat-oplossing min of meer gedispergeerd en zijn dan oorzaak van de alkalische adsorptie van calcium-hydroxyde.*

Dat door een alkalische reactie inderdaad opzwelling en dispersie van de in den grond aanwezige ijzer- en aluminiumverbindingen optreedt, blijkt uit het verschijnsel, dat afhankelijk van de sterkte van het gebruikte alkali, die verbindingen daarna gemakkelijker door $^1/_{20}$ N. HCl worden aangetast (zie blz. 58 en 59) en ook, dat door voorbehandeling van den grond met NH_4OH bij de slibanalyse, voor de fijnere fracties (fractie $< 2\mu$) hoogere gewichten wórden gevonden (zie blz. 79).

In dit verband kunnen nog de volgende verschijnselen genoemd worden, die bij het percoleeren van de vooraf humusvrij [1]) gemaakte gronden met de zwak alkalisch reageerende Ca-acetaat-oplossing — vooral bij de sterk afgebroken gronden — werden waargenomen en reeds toen een aanduiding waren, dat daarbij niet zuivere physisch-chemische reacties plaats vinden.

a. Bij het percoleeren met de acetaat-oplossing werd waargenomen, dat het lang duurde alvorens het eindpunt (het filtraat reageert rose op P.P.) van de percolatiereactie bereikt was; bij den sterk lateritisch verweerden grond Marijke: (boven- en ondergrond) was het zelfs niet mogelijk dit te bereiken. *De oorzaak ervan is, dat het dispergeeren van de ijzer- en aluminiumverbindingen en dus ook de binding van het hydroxyde uit de acetaat-oplossing, tijd vraagt.*

b. Bij gebruik van een groote hoeveelheid kwartszand werd waargenomen, dat bij voortzetting van de percolatie op den tweeden dag, het filtraat zuur reageerde, ondanks dat het eindpunt van de percolatiereactie (het filtraat reageert rose op P.P.) reeds den eersten dag was bereikt. De reden daarvan is, dat als gevolg van te korten tijdsduur, het dispergeeren van de ijzer- en aluminiumverbindingen en dus ook de binding van het hydroxyde uit de gebruikte acetaat-oplossing, nog niet geheel beëindigd was.

c. Door fijnmaken van den grond in een mortier, of door schudden van den grond met water, werd het werkelijke eindpunt van de percolatiereactie eerder bereikt dan bij den grond als zoodanig (zie blz. 21). De oorzaak ervan is, dat door de fijnere verdeeling van het materiaal, het dispergeeren van de ijzer- en aluminiumverbindingen en dus ook de binding van het hydroxyde uit de acetaat-oplossing, vlugger kan geschieden dan bij den grond als zoodanig.

Hier zij nog opgemerkt, dat bij den sterk lateritisch verweerden grond Marijke bovengrond de op blz. 81 aangegeven behandeling met zoutzuur niet voldoende is geweest om de met Ca-acetaat dispergeerbare ijzer- en aluminiumverbindingen tot een constante hoeveelheid (evenredig met het actieve oppervlak van de grond-deeltjes) terug te brengen; immers het quotiënt: $\frac{\text{geadsorbeerd calcium uit Ca-acataat}}{\text{kationenwaarde}}$ is daarna nog 1,54; derhalve aanzienlijk hooger dan van de andere tropische gronden, t.w. $\pm$ 1,20.

Teneinde den invloed na te gaan van HCl-behandeling op het adsorptievermogen van den grond, werd de volgende proef genomen. Als materiaal diende de grond Soember ondergrond, analyse nos 3/4.

Proef 57.

1. 10 g vochtvrije grond werd met 100 cc HCl (s.g. 1,035) gedurende ½ uur op het waterbad gedigereerd bij 55° C. Vervolgens werd koud water toegevoegd om de reactie af te breken, waarna filtratie volgde door een membraanfilter.

---

[1]) Zooals reeds op blz. 27 is vermeld, werd ook bij gronden met een hoog humusgehalte waargenomen, dat bij het percoleeren met de zwak alkalisch reageerende oplossing van Ca-acetaat, het eindpunt van de percolatie reactie niet bereikt kon worden, nl. werden steeds sporen zuur in het percolaat aangetroffen.

Nadat enkele malen met H_2O was uitgewasschen, werd het filterrestant afgespoten in een porceleinen schaal en op het waterbad gedroogd. De aldus behandelde grond werd vermengd met kwartszand en in een percolatiebuis overgebracht. Om het doorloopen van fijne gronddeeltjes te voorkomen, was een propje filtreerpapier aangestampt tegen het glaswol onderin de percolatiebuis.

2. 10 g vochtvrije grond werd met 100 cc HCl s.g. 1,035 gedurende 1 uur op het waterbad gedigereerd bij ± 100° C en verder behandeld als bij 1.

3. 10 g vochtvrije grond werd met 100 cc HCl van 25%, gedurende ½ uur op het waterbad gedigereerd bij ± 100° C en verder behandeld als bij 1.

4. 10 g vochtvrije grond werd met 100 cc HCl van 25%, gedurende 2 uur op het waterbad gedigereerd bij ± 100° C en verder behandeld als bij 1.

De aldus behandelde gronden werden zoolang gepercoleerd met een zwak alkalisch reageerende oplossing van Ca-acetaat (1 N.), totdat het percolaat rose reageerde op P.P. Vervolgens werd het overtollige zout met water uitgewasschen, waarna percolatie volgde met 250 cc ½ N. NH_4NO_3. In de percolaten werd calcium bepaald. Het overtollige NH_4NO_3 werd met 80% alcohol uitgewasschen, waarna percolatie volgde met 250 cc ½ N. $BaCl_2$. In de percolaten werd de hoeveelheid NH_4-ion bepaald (kationenwaarde HCl). De uitkomsten zijn in de volgende tabel opgegeven in milliaeq. op 100 g vochtvrijen grond. Duidelijkheidshalve zijn daarin ook opgenomen de waarde voor geadsorbeerd calcium uit Ca-acetaat van den oorspronkelijken grond (zie blz. 26) en de kationenwaarde (zie blz. 17).

TABEL 85.

Voorbehandeling	niet voorbehandeld	1 ½ u. bij 55° C met HCl s.g. 1,035	2 1 u. bij ± 100° C met HCl s.g. 1,035	3 ½ u. bij ± 100° C met HCl 25%	4 2 u. bij ± 100° C met HCl 25%
Gem. geadsorb. calcium uit Ca-acetaat ..	14,1	13,6	12,–	8,2	7,8
Gem. Kationenwaarde (Kationenwaarde HCl)	11,5	11,5	7,5	4,1	3,7
$\frac{\text{Geadsorbeerd calcium uit Ca-acetaat}}{\text{Kationenwaarde (Kationenwaarde HCl)}}$	1,23	1,18	1,60	2,–	2,11

Uit bovenstaande cijfers blijkt, dat de kationenwaarde eerst door sterke aantasting van den grond met zoutzuur, daalt. Deze daling geschiedt echter in veel sterkere mate dan die van de waarde: geadsorbeerd calcium uit Ca-acetaat, welk verschijnsel vooral duidelijk waarneembaar is aan de quotiënten voor: $\frac{\text{geadsorbeerd calcium-ion}}{\text{kationenwaarde}}$. De oorzaak ervan is, dat door de toenemende hoeveelheid kiezelzuur, die in den grond door het zoutzuur wordt afgescheiden (als gevolg van de sterkere aantasting en de hoogere concentratie van het zoutzuur), ook een toenemende hoeveelheid calcium bij het percoleeren van den grond met de zwak alkalisch reageerende oplossing van Ca-acetaat, chemisch vastgelegd wordt als calciumsilicaat; derhalve ook een toenemende hoeveelheid calcium bij de daaropvolgende percolatie met NH_4NO_3-oplossing, in het percolaat medebepaald wordt als gevolg van ontleding van Ca-silicaat door de zwak zuur reageerende NH_4NO_3-oplossing.

IX. ONDERZOEK NAAR DE MOGELIJKHEID OM DE COMPLEX-BEZETTING VOLGENS DE VLUG TE BEHANDELEN SCHUDMETHODE VAN VAGELER TE BEPALEN

In de inleiding werd reeds een en ander medegedeeld over de toepassing van verschillende formules op omwisselingsreacties, w.o. ook die van VAGELER [1]) (zie in het bijzonder het aangehaalde citaat van WEISZ op blz. 4 e.v.). Daaruit blijkt, dat de omwisselingsreactie door geen enkele formule geheel gevolgd kan worden. Waar nu uit het voorgaande onderzoek gebleken is, dat de percolatiemethode tot een afloopende reactie voert, zoodat de totaal-hoeveelheid te verdringen kation ook werkelijk bepaald kan worden, werd het nuttig geacht de methode VAGELER aan de percolatiemethode te toetsen.

Bij de methode VAGELER wordt de totaal-hoeveelheid omwisselbaar kation (aangeduid door de letter S) met een formule berekend uit twee verschillende evenwichtsinstellingen tusschen den grond en de verdringingsoplossing. [2]) Als verdringingsmiddel wordt door VAGELER gebruikt:

$^1/_{20}$ N. HCl om de hoeveelheid te verdringen kation, met uitzondering van het H-ion, te bepalen en N. Na-acetaat of N. Ca-acetaat (beide zwak alkalisch reageerend) ter bepaling van de totaal-hoeveelheid te vervangen H-ion.

A. TOTAAL HOEVEELHEID TE VERDRINGEN KATION MET UITZONDERING VAN HET H-ION

Proef 58.

10 g vochtvrije grond werd zoolang gepercoleerd met $\frac{1}{2}$ N. NH_4Cl, totdat 250 cc percolaat was verkregen. In het percolaat werden de verschillende katio-

---

[1]) VAGELER, P. W. E., „Mathematische analyse van verdringingsverschijnselen in den grond". Tijdschrift Landbouw N.O.I., Jaargang 1927/1928.

VAGELER, P. W. E. und WOLTERSDORF, J., Zeitschr. f. Pflanzenernähr. Düng. und Bodenk. A, **15**, 329 (1930); A, **16**, 184 (1930).

[2]) Voor de totaal-hoeveelheid door een verdringingsmiddel te vervangen kation, werd door VAGELER de volgende formule opgesteld:

$$y = \frac{x\ s}{x + q\ s}$$

y = de hoeveelheid geadsorbeerd kation.
x = de hoeveelheid toegevoegd kation.
S = de maximale waarde voor y, wanneer x oneindig is.
q = een voor elken grond typische modulus.

Wordt op eenzelfde hoeveelheid grond bij de eene evenwichtsinstelling a cc verdringingsmiddel gebruikt en bij de andere 2a cc, dan krijgt men wanneer y aangeeft de hoeveelheid geadsorbeerd kation bij gebruik van a cc verdringingsmiddel en y_2, die bij gebruik van 2a cc verdringingsmiddel:

$$y_1 = \frac{aS}{a + qS} \text{ of } a\ y_1 + q\ S\ y_1 = a\ S$$

$$y_2 = \frac{2aS}{2a + qS} \text{ of } 2ay_2 + q\ S\ y_2 = 2aS$$

hieruit S opgelost geeft $S = \frac{y_1 y_2}{2y_1 - y_2}$: derhalve kan S reeds uit twee evenwichtsinstellingen berekend worden.

nen afzonderlijk bepaald en de gevonden cijfers opgeteld [1]) (zie tabel 86*a*).

2. 10 g vochtvrije grond werd zoolang gepercoleerd met ½ N. zoutoplossing ($BaCl_2$, NH_4NO_3 of NaCl), totdat 250 cc percolaat was verkregen. Het in den grond achtergebleven zout werd uitgewasschen met water. waarna percolatie volgde met 250 cc $^1/_{20}$ N. HCl. In het percolaat werd het geadsorbeerde kation bepaald (zie tabel 86*b*).

Deze werkwijze was mogelijk, omdat het percolaat van de onderzochte gronden geen (de gronden anal. nos 3/4 en 5/6) of slechts sporen (de gronden analyse nos 1/2 en 7/8) zuur bevatte. Er werden dus geen noemenswaardige hoeveelheden H-ionen uit het adsorptiecomplex verdrongen.

Het resultaat is in de volgende tabel opgegeven in milliaeq. op 100 g vochtvrijen grond.

TABEL 86.

Analyse nos	1/2	3/4	5/6	7/8
a. Gem. geadsorbeerd kation:				
Na	0,3	0,5	0,4	1,–
Mg	3,6	2,8	6,2	7,8
Ca	9,6	8,–	15,2	17,8
K	0,3	0,3	0,3	0,5
NH_4	afwezig	afwezig	afwezig	afwezig
Totaal	13,8	11,6	22,1	27,1
b. Gem. geadsorbeerd kation, bij directe percolatie van den grond met de tusschen haakjes vermelde ½ N. zoutoplossing:				
Ba ($BaCl_2$)	13,8	10,6	21,5	26,7
NH_4 (NH_4NO_3)	13,4	10,6	21,5	26,8
Na (NaCl)	13,5	10,8	21,6	26,3
Gemiddeld geadsorbeerd kation	13,6	10,7	21,5	26,6

Uit de tabel blijkt, dat de door optelling van de afzonderlijke basen verkregen cijfers, overeenkomen [2]) met die, welke gevonden worden bij de directe bepaling van de totaal-hoeveelheid basen. *De totaal-hoeveelheid basen in milliaeq. per 100 g vochtvrijen grond stond dus vast.*

Thans werd deze waarde ook volgens de methode VAGELER bepaald.

Proef 59.

De gronden (analyse nos 1/2, 3/4, 5/6 en 7/8) werden in verschillende verhoudingen met $^1/_{20}$ N. HCl [3]), gedurende 1 uur geschud. Na filtratie werd het fil-

[1]) Bij percolatie van de gronden analyse nos 1/2, 3/4, 5/6 en 7/8 met 80% alcohol, werden in de percolaten geen kationen aangetroffen, zoodat de in de tabel genoteerde cijfers voor geadsorbeerd kation geen correctie behoeven.

[2]) Men bedenke, dat in het door optelling van de afzonderlijke kationen verkregen totaalcijfer, de analysefouten opgehoopt zijn en ook, dat de quantitatieve bepaling van een geringe hoeveelheid magnesium, zeer onnauwkeurig is.

[3]) Om de concentratie van het toegevoegde zoutzuur precies op $^1/_{20}$ N. te brengen in het begin, werd met het vochtgehalte van den grond rekening gehouden.

traat met $^1/_{10}$ N. NaOH getitreerd tot kleuromslag op P.P. Uit de verschillende cijfers werden de S-waarden van VAGELER berekend.

TABEL 87.

Vochtvrije grond in gram	Verdringingsmiddel in cc	Verhouding grond: verdringingsmiddel	S-Waarde (gemidd.)			
			nos 1/2	nos 3/4	nos 5/6	nos 7/8
12½	200	1–16	16,1	12,6	22,9	30,–
25	200	1–8				
25	200	1–8	16,1	12,9	22,5	31,7
25	100	1–4				
25	100	1–4	20,7	16,–	35,2	72,7
100	200	1–2				

Uit de tabel blijkt, dat hoe kleiner de verhouding grond : verdringingsmiddel genomen wordt, hoe hooger de S-waarde is. Dit is toe te schrijven aan het voorkomen in den grond van gemakkelijk door $^1/_{20}$ N. HCl aantastbare ijzer- en aluminiumverbindingen, zoodat dan ook de grootste storing gevonden wordt bij de kleinste verhouding.

Vergelijkt men de volgens VAGELER bepaalde cijfers voor totaal-hoeveelheid basen met die volgens de percolatiemethode, dan blijkt, dat eerstgenoemde werkwijze hoogere waarden geeft. Zulks moet o.a. toegeschreven worden aan zoutzuurverbruik door de aanwezigheid in den grond van gemakkelijk aantastbare ijzer- en aluminiumverbindingen. In het filtraat was dan ook bij alle proeven ijzer- en aluminium aantoonbaar. De hoeveelheid daarvan te bepalen heeft echter geen zin, aangezien een gedeelte van het door $^1/_{20}$ N. HCl mobiel gemaakte ijzer en aluminium, als basisch ijzer- en aluminiumchloride in den grond achterblijft (zie blz. 100).

Proef 60.

Thans werd nagegaan de invloed van den schudduur op de S-waarde. In de onderstaande tabel zijn de uitkomsten vermeld van een proef, waarbij de grond (Soember ondergrond, analyse nos 3/4) gedurende 1 uur, 3 uren of 5 uren, met wisselende hoeveelheden verdringingsmiddel, geschud is. De S-waarden zijn opgegeven in milliaeq. op 100 g vochtvrijen grond.

TABEL 88.

Vochtvrije grond in gram	Verdringingsmiddel in cc	Verhouding grond: verdringingsmiddel	S-waarde (gemidd.)		
			1 uur	3 uren	6 uren
12½	200	1–16	12,3	13,4	14,6
25	200	1–8			
25	200	1–8	12,5	13,7	15,–
25	100	1–4			

Hieruit blijkt, dat de S-waarde stijgt, naarmate de schudduur langer is. De oorzaak ervan is klaarblijkelijk deze, dat bij een langeren schudduur meer ijzer- en aluminiumverbindingen door $^1/_{20}$ N. HCl worden aangetast; derhalve meer zoutzuurverbruik voor andere doeleinden dan voor verdringing van kationen.

B. TOTAAL HOEVEELHEID TE VERDRINGEN H-ION

De bepaling van de hoeveelheid H-ion in het adsorptiecomplex is buitengewoon moeilijk. In geen geval kan dit geschieden met behulp van Ca- of Na-acetaat, waarbij verondersteld wordt, dat de H-ionen uit het adsorptiecomplex als ongedissocieerd azijnzuur overgaan in het filtraat bij de schudmethode, of in het percolaat bij de percolatiemethode; immers, zooals reeds is aangetoond (zie blz. 45), levert ook de „alkalische adsorptie" van den grond H-ionen. *Deze hebben echter niets te maken met het adsorptie-omwisselings-verschijnsel zelf.* Niettemin heb ik toch onderzocht, op welke wijze de grond zich gedraagt bij het schudden met een oplossing van Ca- of Na-acetaat en ook, of de uit de evenwichtsinstellingen berekende S-waarden voor „verdrongen H-ion", overeenkomen met de bij percolatie gevonden waarden voor getitreerd zuur.

Proef 61.

De gronden (analyse nos 1/2, 3/4, 5/6 en 7/8) werden in verschillende verhoudingen met N. Na-acetaat, gedurende 1 uur geschud; daarna gefiltreerd. Het filtraat werd met $^1/_{10}$ N. NaOH getitreerd tot kleuromslag op P.P. Uit de gevonden titercijfers werden de S-waarden berekend. Deze zijn in de volgende tabel opgegeven in milliaeq. op 100 g vochtvrijen grond.

TABEL 89.

Vochtvrije grond in gram	Verdringingsmiddel in cc	Verhouding grond: verdringingsmiddel	S-waarde (gemidd.)			
			nos 1/2	nos 3/4	nos 5/6	nos 7/8
Verdringingsmiddel Ca-acetaat, (rose reageerend op P.P.)						
12½	200	1–16	3,–	3,7	4,7	4,6
25	200	1–8				
25	200	1–8	1,4	3,1	3,2	3,4
25	100	1–4				
25	100	1–4	1,4	2,4	2,1	2,4
100	200	1–2				
Verdringingsmiddel Na-acetaat (rose reageerend op P.P.)						
12½	200	1–16	1,5	2,3	3,–	1,9
25	200	1–8				
25	200	1–8	1,–	2,3	1,5	1,4
25	100	1–4				
25	100	1–4	1,–	2,–	1,5	1,4
100	200	1–2				

Uit de tabel blijkt, dat de S-waarde daalt, naarmate de verhouding tusschen de hoeveelheid grond en de hoeveelheid verdringingsmiddel kleiner is[1]); dus

[1]) Dit verschijnsel werd ook door P. M. H. H. PRILLWITZ opgemerkt. (Zie „De invloed van den basentoestand van den grond op de ontwikkeling van de theeplant", Proefschrift Wageningen, 1932, blz. 21.

juist het omgekeerde van hetgeen bij de S-waarde van de basen werd gevonden. Dit is echter aan dezelfde oorzaak toe te schrijven, nl. aan de aanwezigheid van gemakkelijk aantastbare ijzer- en aluminiumverbindingen [1]). Derhalve is de storing sterker geweest, naarmate de hoeveelheid grond grooter was ten opzichte van de hoeveelheid verdringingsmiddel.

Proef 62.

Thans werd nagegaan of de S-waarde verandert met den duur van schudden. Het resultaat van deze proef is in de volgende tabel opgegeven in milliaeq. op 100 g vochtvrijen grond (Soember ondergrond, analyse nos 3/4).

TABEL 90.

Verdringingsmiddel Ca-acetaat (rose reageerend op P.P.)

Vochtvrije grond in gram	Verdringingsmiddel in cc	verhouding grond: verdringingsmiddel	S-waarde (gemidd.)		
			1 uur	3 uren	6 uren
12½	200	1–16	3,–	3,7	4,2
25	200	1–8			
25	200	1–8	2,3	2,1	3,1
25	100	1–4			
25	100	1–4	2,3	2,4	2,5
100	200	1–2			

Het blijkt dus, dat de S-waarde bij toenemenden schudduur stijgt. Dit is zeer opmerkelijk, omdat juist bij een langeren schudduur, lagere S-waarden verwacht mogen worden; zulks als gevolg van stijgend zuurverbruik voor het oplossen van de ijzer- en aluminiumverbindingen bij een langeren schudduur.

Evenwel werd reeds hiervoren aangetoond, (zie blz. 85), dat de adsorptie van $Ca(OH)_2$, welke boven de pH-waarde van 7 plaats vindt, afhankelijk is van den duur van inwerking der alkalische oplossing. Dit heeft tot gevolg toenemende azijnzuurvorming, die blijkbaar niet ophoudt bij de verandering van het milieu in zwak zure richting (Ca-acetaat is een bufferoplossing). Derhalve neemt de hoeveelheid azijnzuur bij langeren inwerkingsduur *toe*, als gevolg van de binding van $Ca(OH)_2$ door den grond uit de Ca-acetaat-oplossing en *af*, als gevolg van zuurverbruik voor het oplossen van de gemakkelijk aantastbare ijzer- en aluminiumverbindingen. Beide processen loopen dooreen. De invloed van het eerstgenoemde zal echter grooter zijn; immers, azijnzuur is zwak gedissocieerd, zoodat het oplossen van de ijzer- en aluminiumverbindingen slechts zeer langzaam zal verloopen.

Tenslotte werd ook aandacht besteed aan den invloed van de temperatuur op de reactie tusschen den grond en een oplossing van Ca- of Na-acetaat. KAPPEN wees reeds hierop. [2])

---

[1]) In het filtraat was bij alle proeven ijzer aantoonbaar en wel het sterkst bij de kleinste verhouding tusschen de hoeveelheid grond en de hoeveelheid verdringingsmiddel.

[2]) KAPPEN, H., „Die Boden-Azidität", blz. 92–94.

Proef 63.

De grond (slib van Goenoeng Soo) werd gedurende één uur met N. Ca-acetaat (rose reageerend op P.P.) op verschillende temperaturen gehouden. Na snelle afkoeling werd gefiltreerd en het filtraat met $^1/_{10}$ N. NaOH getitreerd tot kleuromslag op P.P. In de onderstaande tabel zijn de S-waarden opgegeven in milliaeq. op 100 g vochtvrijen grond.

TABEL 91.

Vochtvrije grond in gram	Verdringingsmiddel in cc	verhouding grond: verdringingsmiddel	S-waarde (gemidd.)			
			± 15° C	± 30° C	± 55° C	± 100° C
12½	200	1–16	2,8	4,1	5,4	8,–
25	200	1–8				
25	200	1–8	2,4	3,4	3,–	6,3
25	100	1–4				
25	100	1–4	2,1	2,5	3,2	3,3
100	200	1–2				

Daaruit blijkt, dat de invloed van de temperatuur op de S-waarde zeer groot is. De oorzaak ervan moet grootendeels [1]) toegeschreven worden aan de stijging van de pH van de Ca-acetaat-oplossing bij verhooging van temperatuur [2]); immers, de hoeveelheid geadsorbeerd kation neemt toe naarmate de pH van het milieu hooger is (zie blz. 38).

Thans werd nagegaan, hoeveel zuur in de percolaten terecht komt, wanneer met een zwak alkalisch reageerende oplossing van Na- of Ca-acetaat wordt gepercoleerd, totdat het percolaat zwak alkalisch reageert. Het resultaat (het gemiddelde van 2 bepalingen) is in de volgende tabel opgegeven in milliaeq. op 100 g vochtvrijen grond (zie ook blz. 31).

TABEL 92.

Grond	Soember		Koenden		Slib van de Goenoeng Soo
	bovengrond analyse nos 1/2	ondergrond analyse nos 3/4	bovengrond analyse nos 5/6	ondergrond analyse nos 7/8	
Verdringingsmiddel:					
N. Na-acetaat	1,1	2,2	1,8	1,6	niet bep.
N. Ca-acetaat.....	2,5	3,6	4,3	5,1	6,8

Vergelijken we deze cijfers met de gevonden S-waarden (zie blz. 91), dan blijkt alleen bij de *lage* S-cijfers eenige overeenstemming te bestaan. Bij de *hooge* cijfers

---

[1]) De mogelijkheid bestaat, dat de binding van $Ca(OH)_2$ door den grond, behalve van den inwerkingsduur (zie blz. 86) en de hoeveelheid gevormd azijnzuur, ook nog afhankelijk is van de temperatuur.

[2]) Bij verhooging van de temperatuur neemt de hydrolyse in een Ca-acetaat-oplossing toe. Dit heeft tot gevolg een verhooging van de pH. Zoo werd waargenomen, dat wanneer bij ± 15° C de kleur op P.P. nog lichtrose was, deze door verhitten op ± 100° C donker rose werd, echter nog geen rood (pH ± 10).

evenwel niet en wel zijn de percolatiecijfers hooger.[1]) Dit is aan het volgende toe te schrijven: Bij de percolatiereactie worden de omzettingsproducten in dit geval o.a. azijnzuur afgevoerd; zulks in tegenstelling met de schudreactie. *Derhalve kan de „alkalische adsorptie" bij het percoleeren van den grond met de zwak alkalische reageerende Ca-acetaat-oplossing, veel sterker optreden dan bij het schudden van den grond met die oplossing.* Het verschil zal des te grooter zijn naarmate de grond met de Ca-acetaat-oplossing meer azijnzuur oplevert, m.a.w. de binding van $Ca(OH)_2$ (alkalische adsorptie) tegengewerkt wordt.

Op grond van de verschillende proeven meen ik de volgende conclusie te mogen trekken: *de methode Vageler voor het vaststellen van de totaalhoeveelheid door een verdringingsvloeistof te verdringen kation, is onbruikbaar.*

---

[1]) Ook door PRILLWITZ, P. M. H. H. (zie „De invloed van den basentoestand van den grond op de ontwikkeling van de theeplant", proefschrift Wageningen, 1932, blz. 21) werd dit verschijnsel opgemerkt.

X. ENKELE GEGEVENS OMTRENT HET ADSORPTIEVERMOGEN VAN DEN HUMUS IN DE ONDERZOCHTE GRONDEN

Bij het vaststellen van het begrip kationenwaarde van den grond werd voornamelijk gelet op het anorganisch adsorptiecomplex; immers, in de onderzochte gronden was slechts weinig humus aanwezig. De vraag rijst, of voor het organisch adsorptiecomplex eenzelfde begrip kan worden vastgesteld. Dit vereischt echter een uitgebreid onderzoek, aangezien de humus vele moeilijkheden oplevert. Daarbij moet van zuiveren humus uitgegaan worden, of wel van gronden met een zeer hoog humusgehalte; zulks om cijfers te verkrijgen die voornamelijk op het organisch adsorptiecomplex betrekking hebben en ook „*hooge*" cijfers, zoodat analysefouten bij de beoordeeling van die cijfers, verwaarloosd kunnen worden.

Toch is wel iets te zeggen over het adsorptievermogen van den humus, indien men voorloopig aanneemt[1]), dat, zooals bij het anorganisch adsorptiecomplex werd geconstateerd, de verschillende kationen in aequivalente hoeveelheden worden omgewisseld. De kationenwaarde van den humus, d.i. de hoeveelheid kation die door 100 g vochtvrijen humus wordt geadsorbeerd, werd nu berekend uit het humusgehalte [2]) van den grond en het verschil tusschen de kationenwaarde van den grond met humus en die van den grond ontdaan van den humus. Het resultaat van deze berekening is in de onderstaande tabel samengevat.

TABEL 93.

Gronden (Soils)	Humusgehalte %	Verschil „kationenwaarde"	Geadsorbeerd kation op 100 gr. vochtvrijen humus
Gronden af omstig uit Nederland: (Dutch soils)			
Etten	2,6	3,8	146
Rha	1,5	2,2	146
Amerongen	2,6	3,6	138
Didam	1,3	2,1	161
Zevenaar	2,4	4,9	204
Druten	1,8	3,4	190
Dreumel I	1,4	1,8	129
Dreumel II	1,8	4,–	223
Aalst	1,7	3,8	223
Biesbosch	1,8	2,6	145
Gronden afkomstig uit Ned.-Indië: (Tropical soils)			
Serangdjaja II	4,9	8,1	165
Serangdjaja IV	5,2	10,7	206
Marijke bovengrond	4,9	9,2	188
„ ondergrond	0,6	1,7	283
Soo	1,3	0,8	62
Sermo bovengrond	1,–	1,–	100
Djering O. bovengrond	0,8	2,–	250

[1]) In de onderzochte gronden was het bestaan van een eventueele niet-aequivalentie tusschen de verschillende kationen, althans voor de ionen NH_4 en Ba, nog niet merkbaar.

[2]) Dit werd bepaald volgens de methode ISCHTSCHEREKOW. Zie K. K. GEDROIZ, „Chemische Bodenanalyse". blz. 28.

Uit de cijfers blijkt, dat de kationenwaarde van den in de verschillende gronden aanwezigen humus, niet gelijk is. De afwijkingen zijn zeer groot. Echter mag hieruit nog niet afgeleid worden, dat de humus in de onderzochte gronden een verschillend adsorptievermogen bezit. Immers, ten eerste wordt met de methode ISCHTSCHEREKOW behalve „actieve humus", ook nog inactieve organische en anorganische verbindingen bepaald en ten tweede werden de kationenwaarden uit verschillen berekend; derhalve zijn de opgegeven cijfers niet nauwkeurig.

Wel blijkt uit de cijfers, dat ook met deze bepalingswijze gevonden wordt, dat humus een hoog adsorptievermogen bezit; derhalve wordt hier een bevestiging gevonden van de uitkomsten van HISSINK [1]), die reeds op dit verschijnsel den nadruk legde; zulks naar aanleiding van een onderzoek naar de adsorptiecapaciteit (T-waarde) van humus en „klei" en waarbij die waarde met 0,1 N. $Ba(OH)_2$ bepaald werd.

---

[1]) HISSINK, D. J., Transact. of the Faraday Soc., **20**, 551–565 (1924/25).

ANIONENADSORPTIE

XI. ADSORPTIE VAN HET CL- EN SO_4-ION

MATTSON[1]) heeft bij de „kolloidfractie" van een aantal Amerikaansche grondsoorten anionenadsorptie gevonden. Hij behandelde de uit den grond door centrifugeeren afgescheiden fractie („kolloidfractie") met verdund HCl, H_2SO_4 en H_3PO_4 en nam nl. waar, dat de concentratie van het anion, na het schudden verminderd was. Duidelijkheidshalve volgt hieronder het resultaat van eenige van zijn proeven. Daarbij is de hoeveelheid geadsorbeerd anion opgegeven in milliaeq. per 1 g kolloidfractie (zie tabel 2, blz. 202 en tabel 3 en 4, blz. 203, Proc. First Internat. Congr. of Soil Sc., 1927, p. 199–211).

Grond	Bentonit	Fellon	Sharkey	Marshall	Sassafras	Norfolk	Aragon
HCl: 1,640 milliaeq. op 100 cc.							
geadsorbeerd Cl-ion		–0,004	0,004		0,034	0,026	0,044
H_2SO_4: 1,624 milliaeq. op 100 cc.							
geadsorbeerd SO_4-ion	0,005	–0,003	0,036	0,041	0,151	0,129	0,269
H_3PO_4: 1,768 milliaeq. op 100 cc.							
geadsorbeerd PO_4-ion	0,214	0,518	0,700	0,932	1,152	0,904	1,601
Moleculair quotient: $\frac{SiO_2}{Fe_2O_3 + Al_2O_3}$ van de kolloidfractie	3,81	3,82	3,18	2,82	1,89	1,63	0,55

Naar aanleiding van dit onderzoek kwam MATTSON tot de volgende conclusie:

a. Het PO_4-ion wordt door den grond het sterkst geadsorbeerd, dan volgen in veel mindere mate het SO_4- en het Cl-ion.

b. De hoeveelheid geadsorbeerd anion neemt toe, naarmate meer zuur gebruikt wordt.

c. De hoeveelheid geadsorbeerd anion neemt toe, naarmate het quotiënt voor de moleculaire verhouding: $\frac{SiO_2}{F_2O_3 + Al_2O_3}$ afneemt. Hierbij werd opgemerkt, dat de kolloidfractie van den Norfolkgrond minder anionen adsorbeerde dan die van den Sassafrasgrond, hoewel het moleculaire quotiënt van dezen laatsten aanzienlijk minder bedroeg. De oorzaak ervan schrijft MATTSON toe aan een hooger ijzergehalte van de Sassafras kolloidfractie.

Bij een onderzoek, dat MATTSON naar de kationenadsorptie van een aantal Amerikaansche gronden instelde, werd gevonden, dat het moleculaire quotiënt: $\frac{SiO_2}{F_2O_3 + Al_2O_3}$ eveneens nauw verband houdt met de grootte van de

[1]) MATTSON, S., Journal of the Americ. Soc. of Agronomy, **18**, 458 (1926).
MATTSON, S., Proceedings First Internat. Congr. of Soil Science Communic., II, 1927, pag. 199–211.
MATTSON, S., Soil Science, **30**, 459 (1930); **32**, 343 (1931).

kationenadsorptie en wel neemt dit toe, naarmate het quotiënt stijgt; *dus juist het tegendeel van hetgeen bij de anionenadsorptie werd gevonden.* MATTSON schrijft zulks toe aan het amphotere karakter van het uitvloksel van negatief geladen kiezelzuur met positief geladen ijzer- of aluminiumhydroxyde, dat in de kolloidfractie aanwezig zou zijn. Een bevestiging van zijn meening werd door MATTSON gevonden op grond van een proef met synthetische menggelen van kiezelzuur en ijzer- of aluminiumhydroxyde. Deze gedroegen zich nl. ten opzichte van de hoeveelheid geadsorbeerd kation of anion, analoog als de uit den grond afgescheiden kolloidfractie.

Gaan we thans na, wat in het voorgaande onderzoek omtrent adsorptie van anionen bekend werd, dan blijkt, dat bij percolatie van den grond met chloriden en sulfaten van calcium, barium, magnesium, natrium en ammonium, geen anionenadsorptie optreedt (zie blz. 13). De mogelijkheid bestaat nu, dat zulks wel het geval zou zijn bij percolatie van den grond met chloriden en sulfaten van ijzer en aluminium. Immers, een aanwijzing daarvoor is het feit, dat bij het percoleeren met genoemde zouten (of wel daarna bij het uitwasschen van het overtollige zout met water) ijzer- en aluminiumhydroxyde in den grond neerslaat (zie respectievelijk blz. 65 en 62), welke verbindingen zooals bekend, Cl- en SO_4-ionen kunnen bevatten en ook, dat uit het onderzoek van MATTSON gebleken is, dat het moleculaire quotiënt: $\frac{SiO_2}{Fe_2O_3 + Al_2O_3}$ nauw verband houdt met de grootte van de anionenadsorptie, welk quotiënt dan zou kunnen samenhangen met de hoeveelheid vrij ijzer- en aluminiumhydroxyde in den grond.

Teneinde de juistheid van deze veronderstelling na te gaan, werden de volgende proeven genomen:

Proef 64.

10 g vochtvrije grond (analyse nos 1/2, 3/4, 5/6 en 7/8) werd zoolang gepercoleerd met $\frac{1}{2}$ N. $AlCl_3$, totdat 250 cc percolaat was verkregen. Het overtollige zout werd met water uitgewasschen, waarbij bleek, dat zelfs na gebruik van 300 cc, nog sporen Cl-ionen in het percolaat aanwezig waren. Daarop volgde percolatie met 250 cc $\frac{1}{2}$ N. $Ba(NO_3)_2$ en werd in de percolaten de hoeveelheid Cl-ion bepaald. Voor de verschillende gronden bedroeg dit in milliaeq. op 100 g vochtvrijen grond, respectievelijk (gemidd.) sporen; sporen; 0,05; 0,4. Bij percolatie van den grond met $^1/_{20}$ N. HNO_3 daarna, bleek, dat het percolaat geen Cl-ionen bevatte.

Vervolgens werd gepercoleerd met 250 cc $\frac{1}{2}$ N. $FeCl_3$ en werd het overtollige zout met water uitgewasschen. Ook daarbij bleek, dat zelfs na gebruik van 300 cc, nog sporen Cl-ionen in het percolaat aanwezig waren. Daarop volgde percolatie met 250 cc $\frac{1}{2}$ N. Ba $(NO_3)_2$ en werd in het percolaat de hoeveelheid Cl-ion bepaald. Voor de verschillende gronden bedroeg dit in milliaeq. op 100 g vochtvrijen grond respectievelijk (gemidd.) 0,1; sporen; 0,1; 0,6. Tenslotte werd gepercoleerd met 250 cc $^1/_{20}$ N. HNO_3. In het percolaat werd op Cl gereageerd, doch met negatief resultaat.

Proef 65.

10 g vochtvrije grond (analyse nos 1/2, 3/4, 5/6 en 7/8) werd zoolang gepercoleerd met $\frac{1}{2}$ N. $Al_2(SO_4)_3$, totdat 250 cc percolaat was verkregen. Het overtollige

zout werd met water uitgewasschen, waarbij bleek, dat zelfs na gebruik van 300 cc, nog sporen SO_4-ionen in het percolaat aanwezig waren. Daarop volgde percolatie met 250 cc $\frac{1}{2}$ N. NH_4NO_3. In de percolaten werd de hoeveelheid SO_4-ion bepaald. Voor de verschillende gronden bedroeg dit in milliaeq. op 100 g vochtvrijen grond respectievelijk (gemidd.) sporen; sporen: 0,6; 1,7. Vervolgens werd gepercoleerd met 250 cc $^1/_{20}$ N. HCl. In het percolaat werd op SO_4 gereageerd, doch de reactie viel negatief uit.

Proef 66.

10 g vochtvrije grond (analyse nos 1/2, 3/4, 5/6 en 7/8) werd zoolang gepercoleerd met $\frac{1}{2}$ N. $MnSO_4$, totdat 250 cc percolaat was verkregen. Het overtollige zout werd met water uitgewasschen, waarbij bleek, dat zelfs na gebruik van 300 cc, nog sporen SO_4-ionen in het percolaat aanwezig waren. Daarop volgde percolatie met 250 cc $\frac{1}{2}$ N. NH_4NO_3 en werd in het percolaat de hoeveelheid SO_4-ion bepaald. Voor de verschillende gronden bedroeg dit in milliaeq. op 100 g vochtvrijen grond respectievelijk (gemidd.) sporen; sporen; sporen; 0,2. Vervolgens werd gepercoleerd met 250 cc $^1/_{20}$ N. HNO_3, waarna in het percolaat op SO_4 werd gereageerd. Het resultaat was echter negatief.

Hernieuwde percolatie van den grond met 250 cc $\frac{1}{2}$ N. $MnSO_4$, gevolgd door uitwassching met H_2O, gaf bij alle gronden bij de daaropvolgende percolatie met 250 cc $\frac{1}{2}$ N. NH_4NO_3 slechts sporen SO_4-ionen in het percolaat. *Derhalve kan hieruit opgemaakt worden, dat door den grond uit een oplossing van $MnSO_4$, slechts een minimale hoeveelheid SO_4-ion wordt vastgelegd.* Vervolgens werd gepercoleerd met 250 cc $\frac{1}{2}$ N. $Al_2(SO_4)_3$, waarna het overtollige zout met water werd uitgewasschen. Daarbij bleek, dat zelfs na gebruik van 300 cc, nog sporen SO_4-ionen in het percolaat aanwezig waren. Daarop volgde percolatie met 250 cc $\frac{1}{2}$ N. NH_4NO_3 en werd in de percolaten de hoeveelheid SO_4-ion bepaald. Voor de verschillende gronden bedroeg dit in milliaeq. op 100 g vochtvrijen grond respectievelijk (gemidd.) sporen; sporen; 1,1; 2,3. Tenslotte werd gepercoleerd met 250 cc $^1/_{20}$ N. HCl. In het percolaat werd op SO_4 gereageerd, echter met negatief resultaat.

Proef 67.

10 g vochtvrije grond (analyse nos 1/2, 3/4, 5/6 en 7/8) werd zoolang gepercoleerd met $\frac{1}{2}$ N. $MnCl_2$, totdat 250 cc percolaat was verkregen. Het overtollige zout werd met water uitgewasschen, waarbij bleek, dat zelfs na gebruik van 300 cc, nog sporen Cl-ionen in het percolaat aanwezig waren. Daarop volgde percolatie met 250 cc $\frac{1}{2}$ N. $NaNO_3$. In de percolaten werden slechts sporen Cl-ionen aangetroffen. Tenslotte werd gepercoleerd met 250 cc $^1/_{20}$ N. HNO_3. In het percolaat werd op Cl gereageerd, echter met negatief resultaat.

Uit de proeven blijkt derhalve, dat het SO_4-ion in sterkere mate door den grond wordt gebonden dan het Cl-ion en ook, dat het Cl- en SO_4-ion bij aanwezigheid van ijzer, sterker vastgelegd worden dan bij aanwezigheid van aluminium. Deze uitkomsten zijn dus in overeenstemming met het resultaat van MATTSON (zie blz. 97).

Uit de proeven blijkt tevens, dat voorzoover Cl- en SO_4-ionen door den grond

vastgelegd worden, *deze vastlegging hoofdzakelijk* [1]) *berust op de vorming van onoplosbare basische ijzer en aluminiumverbindingen met Cl of SO_4.*

Dat bij de gronden (analyse nos 1/2, en 3/4) minder Cl- en SO_4-ionen worden vastgelegd dan bij de gronden (analyse nos 5/6 en 7/8), komt doordat deze laatste een veel grooter oppervlak bezitten, waardoor meer ijzer- en aluminiumverbindingen neergeslagen worden (zie de hoogere cijfers voor Fe_2O_3 en Al_2O_3 van laatstgenoemde gronden op respect. blz. 65 en 62. De sterkere adsorptie van het Cl- en SO_4-ion aan ijzer dan aan aluminium kan verklaard worden, doordat bij het percoleeren van den grond met ijzer- en aluminiumzouten (of wel daarna bij het uitwasschen van het overtollige zout met water), meer ijzer- dan aluminium in den grond neerslaat (zie de hoogere cijfers van Fe_2O_3 dan Al_2O_3 op blz. 65 en 62) of wel dat het ijzerneerslag meer Cl- en SO_4-ionen bevat dan dat van aluminium.

De schijnbare uitwisseling van de in den grond vastgelegde Cl- en SO_4-ionen, is toe te schrijven aan het zure percolaat dat ontstaat bij de omwisseling van de H-ionen van de „H-klei", tegen NH_4- of Ba-ionen uit de NH_4NO_3- of $Ba(NO_3)_2$-oplossing en waardoor de onstabiele basische verbindingen van ijzer of aluminium met Cl of SO_4 geheel opgelost worden (zie over het ontstaan van de „H-klei" bij het percoleeren van den grond met ijzer- en aluminiumzouten, respect. blz. 65 en 64). Dat deze basische ijzer- en aluminiumverbindingen met Cl of SO_4 gemakkelijk uiteen vallen, blijkt ook uit het feit, dat bij uitwasschen van den grond met water, zelfs na gebruik van 300 cc. nog Cl- of SO_4-ionen in het percolaat aanwezig zijn; *derhalve worden deze verbindingen reeds door water ontleed.*

De proeven toonen verder aan, dat bij percolatie van den grond met een oplossing van $MnCl_2$ of $MnSO_4$, Cl- en SO_4-ionen in een zeer geringe hoeveelheid worden vastgelegd. De oorzaak ervan is, dat de in den grond aanwezige ijzer- en aluminiumverbindingen, door deze zure percolatievloeistoffen (pH = ± 4) mobiel gemaakt worden.

Ook in het werk van de volgende onderzoekers zijn bewijzen te vinden van het bestaan van deze onoplosbare basische ijzer- en aluminiumverbindingen met Cl of SO_4.

SALLINGER [2]) schudde kwartsmeel met verdunde oplossingen van $AlCl_3$ en constateerde, dat de pH van de $AlCl_3$-oplossing na het schudden gestegen was. Daaruit trok SALLINGER de conclusie, dat basisch aluminiumchloride op de kwartsdeeltjes was neergeslagen. Duidelijkheidshalve is hieronder het resultaat van zijn proef vermeld (zie blz. 400).

Normaliteit van de $AlCl_3$-oplossing	voor het schudden met de kwartssuspensie		na het schudden met de kwartssuspensie	
	pH	H-ionenconcentratie	pH	H-ionenconcentratie
5×10^{-5} N.	5,1	8×10^{-6}	4,8	$11,6 \times 10^{-5}$
8×10^{-5} N.	5,–	1×10^{-5}	4,6	$2,5 \times 10^{-5}$

[1]) Immers, de mogelijkheid bestaat, dat bij het percoleeren van den grond met de ijzer- en aluminiumzouten (of wel daarna bij het uitwasschen van het overtollige zout met water) een geringe hoeveelheid Cl- of SO_4-ionen adsorptief gebonden worden aan positief geladen ijzer- of aluminiumhydroxyde en ook, dat het neerslag van ijzer- of aluminiumhydroxyde met Cl of SO_4, een geringe hoeveelheid adsorptief gebonden Cl- of SO_4-ionen bevat.

[2]) SALLINGER, H., Kolloidchem. Beihefte **25**, 1927.

MIDDELBURG [1]) varieerde de kalktoestand van den grond eenerzijds door bemesting met zwavel, anderzijds door bemesting met kalk. Vervolgens werd van de gronden het Cl-gehalte van het drainwater bepaald.

De volgende tabellen zijn aan dit onderzoek ontleend.

CHLOORGEHALTE VAN HET TOTAAL VERZAMELD DRAINWATER

Zie Tabel 11, blz. 30.

Bemesting	pH grond-suspensie 1–2,5	Cl in mg per liter
		Aschgrond
3 zwavel	3,6	95
2 zwavel	3,8	93
1 zwavel	4,5	44
Onbemest	7,5	16
1 kalk	7,9	21
2 kalk	8,–	39
		Laterietgrond
2 zwavel	3,6	77
1 zwavel	4,1	56
Onbemest	6,–	21
1 kalk	7,5	67
2 kalk	7,8	74
3 kalk	7,9	70

Zie Tabel 19–20, blz. 46.

Bemesting	pH klei-suspensie [2])	Cl in mg per liter
		Aschgrond
1 zwavel	6,7	33
¾ zwavel	7,–	27
½ zwavel	7,2	31
¼ zwavel	7,4	31
Onbemest	7,6	24
¼ kalk	7,7	32
½ kalk	7,7	26
1 kalk	7,8	25
2 kalk	7,9	33
4 kalk	8,–	35
6 kalk	8,1	51
8 kalk	8,2	47

Uit bovenstaande tabellen blijkt, dat het Cl-gehalte van het drainwater het laagst is bij den onbemesten grond. Het neemt echter toe, naarmate de grond tevoren meer zuur dan wel meer alkalisch is gemaakt. De oorzaak ervan kan

[1]) 4 g „klei" (fractie $< 20\mu$) op 50 cc H_2O.

[2]) MIDDELBURG, H. A., „De invloed van den kalktoestand van juvenielen Merapi-aschgrond op eenige kwaliteitseigenschappen van Vorstenlandsche tabak." Proefschrift Wageningen, 1932.

thans als volgt verklaard worden. *Het van nature in den grond aanwezige basische ijzer- en aluminiumchloride, wordt al naarmate het milieu meer alkalisch is gemaakt, ontleed in toenemende hoeveelheden onoplosbaar* $Fe(OH)_3$, $Al(OH)_3$ *en oplosbare chloriden en al naarmate het milieu meer zuur is gemaakt, in toenemende hoeveelheden oplosbare ijzer- en aluminiumverbindingen en chloriden.* Dat nu bij toenemende zwavelbemesting van den grond, de stijging van het Cl-gehalte in het drainwater minder sterk is dan bij toenemende kalkbemesting, is toe te schrijven aan de aantasting van den grond door zwavel. Daardoor wordt ijzer en aluminium in den grond mobiel gemaakt, wat weer tot gevolg heeft, dat de uitspoeling van het Cl-ion als $FeCl_3$ en $AlCl_3$ tegengewerkt wordt; immers, de door zwavel in omloop gebrachte ijzer- en aluminiumverbindingen verschuiven de evenwichtsreactie:

Onoplosbaar basisch Fe en Al-chloride $\rightleftarrows$ oplosbare Fe en Al-verbindingen en oplosbare chloriden.

weer naar links.

Ook de uitkomsten van MATTSON's proeven zijn niet in strijd met onze opvatting omtrent de vorming van onoplosbare basische verbindingen van ijzer en aluminium met Cl of SO_4. Immers, MATTSON schudde den grond met verdund HCl of H_2SO_4, waardoor ijzer en aluminium in den grond mobiel gemaakt worden. Daarna slaan ze in het zwak zure milieu neer als basische verbindingen met Cl of SO_4 [1]).

---

[1]) Met de mogelijkheid moet worden rekening gehouden, dat dit neerslag ook een geringe hoeveelheid adsorptief gebonden Cl-ionen bevat.

XII. ADSORPTIE VAN HET PO_4-ION

Zooals in het voorgaande hoofdstuk is vermeld, meent MATTSON [1]), dat het PO_4-ion door den grond geadsorbeerd wordt. Ook VENEMA [2]) komt, aan de hand van een becijfering van DÉMOLON's proeven, tot dezelfde conclusie. De maximale hoeveelheid PO_4-ion, die door den grond geadsorbeerd kan worden (S-waarde), berekende VENEMA met de formule van VAGELER uit de uitkomsten van DÉMOLON's proef, waarbij een bepaalde hoeveelheid grond met wisselende hoeveelheden monocalciumfosfaatoplossing geschud was.

Aangezien uit het voorgaande onderzoek gebleken is, dat de adsorptie van het Cl- en SO_4-anion door den grond hoofdzakelijk berust op het ontstaan van onoplosbare chemische stoffen (zie blz. 100), was het gewenscht om de door MATTSON en VENEMA waargenomen adsorptie van het PO_4-anion, aan een nader onderzoek te onderwerpen. Dit onderzoek werd als volgt onderverdeeld:

1. De invloed van de hoeveelheid grond op de adsorptie van het PO_4-ion uit een monocalciumfosfaatoplossing.
2. De invloed van den inwerkingsduur en de concentratie van de monocalciumfosfaatoplossing, op de adsorptie van het PO_4-ion door den grond.
3. De adsorptie van het PO_4-ion uit een monocalciumfosfaatoplossing door een suspensie van ijzerhydroxyde.
4. Onderzoek naar een verband tusschen de hoeveelheid PO_4-ion, die door den grond wordt geadsorbeerd uit een oplossing van monocalciumfosfaat en het totaal-oppervlak van de gronddeeltjes.
5. Onderzoek naar een verband tusschen de hoeveelheid PO_4-ion, die door den grond wordt geadsorbeerd uit een oplossing van monocalciumfosfaat en de hoeveelheid SiO_2, Fe_2O_3 en Al_2O_3 in den grond.
6. De wijze waarop het PO_4-ion door den grond wordt vastgelegd.

1. *De invloed van de hoeveelheid grond op de adsorptie van het PO_4-ion uit een monocalciumfosfaatoplossing.*

Proef 68.

Verschillende hoeveelheden van een $CaCO_3$ vrijen grond (Soember ondergrond, analyse nos 3/4) werden gedurende 1 uur geschud met 100 cc monocalciumfosfaatoplossing (aequivalent aan 0,472 milliaeq. PO_4-ion) en 200 cc water. Na het schudden werd gefiltreerd door een membraanfilter en werd in de filtraten de hoeveelheid PO_4-ion volgens LORENZ (weging van het ammoniumfosformolybdaatneerslag) bepaald. In de onderstaande tabel is de hoeveelheid geadsorbeerd PO_4-ion opgegeven in milliaeq.

---

[1]) Zie de literatuuropgave op blz. 97, noot 1.

[2]) VENEMA, K. C. W., Landbouwkundig Tijdschrift, **43**, 364 (1931).

TABEL 94.

Hoeveelheid grond in gram	5	10	15	20	25	30
Gemidd. geadsorbeerd PO_4-ion	0,037	0,066	0,094	0,122	0,148	0,174
Gemidd. geadsorbeerd PO_4-ion berekend op 10 g grond	0,074	0,066	0,063	0,061	0,059	0,058

Zooals uit bovenstaande tabel blijkt, is de hoeveelheid PO_4-ion, die op 10 g grond geadsorbeerd wordt, niet constant; derhalve kan hieruit de conclusie worden getrokken, dat geen rechte evenredigheid bestaat tusschen de hoeveelheid grond en de hoeveelheid geadsorbeerd PO_4-ion. Daaruit volgt, dat bij de verschillende hoeveelheden grond niet dezelfde adsorptiegrens werd bereikt.

Teneinde de afname van de hoeveelheid PO_4-ion, die bij toenemende hoeveelheden grond op 10 g grond geadsorbeerd wordt, nog beter tot uiting te doen komen, werd de volgende proef genomen:

Proef 69.

Verschillende hoeveelheden van een $CaCO_3$ vrijen grond (Soember ondergrond, analyse nos 3/4) werden met een constante hoeveelheid monocalciumfosfaatoplossing (aequival. aan 0,921 milliaeq. PO_4-ion) gedurende 5 uren op een kokend waterbad verwarmd ($\pm$100° C.) onder eenige malen omroeren en bijvoegen van het verdampte water. Bij deze proef is dus de concentratie van de monocalciumfosfaatoplossing aan schommelingen onderhevig. Doch aangezien alle gronden op dezelfde wijze werden behandeld en door de sterke adsorptie van het PO_4-ion, als gevolg van de hooge temperatuur, de invloed van de concentratieschommelingen gering is, zijn de analyse-cijfers als *vergelijkingsmateriaal* voldoende nauwkeurig. Het resultaat is in de volgende tabel samengevat, waarbij de cijfers voor geadsorbeerd PO_4-ion zijn opgegeven in milliaeq.

TABEL 95.

Hoeveelheid grond in gram	5	10	15	20
Gemidd. geadsorbeerd PO_4-ion	0,246	0,367	0,441	0,500
Gemidd. geadsorbeerd PO_4-ion berekend op 10 g grond	0,492	0,367	0,294	0,250

Zeer duidelijk is ook uit deze tabel op te maken, dat geen rechte evenredigheid bestaat tusschen de hoeveelheid grond en de hoeveelheid geadsorbeerd PO_4-ion. Derhalve werd ook hier bij de verschillende hoeveelheden grond niet dezelfde adsorptiegrens bereikt.

2. *De invloed van den inwerkingsduur en de concentratie van de monocalciumfosfaatoplossing, op de adsorptie van het PO_4-ion door den grond.*

Proef 70.

Telkens 20 g van een $CaCO_3$ vrijen grond (Soember onder grond, analyse nos 3/4) werden met 100 cc monocalciumfosfaatoplossing (aequival. aan 0,595 milliaeq.

PO_4-ion) en 200 cc H_2O, gedurende respect. ½ u, 1 u., 2 u., 4 u. en 6 u. geschud. Daarna volgde een half uur lang filtratie door een membraanfilter en werd in de verschillende filtraten de hoeveelheid PO_4-ion bepaald. Dit bedroeg respect. (gemidd.) 0,121; 0,135; 0,146; 0,155; 0,163 milliaeq. op 20 g grond.

Thans werd nagegaan of het vooraf weken van den grond met water invloed heeft op de hoeveelheid PO_4-ion, die geadsorbeerd wordt uit een oplossing van monocalciumfosfaat.

Proef 71.

Telkens 20 g van een $CaCO_3$ vrijen grond (Soember ondergrond, analyse nos 3/4) werden gedurende een zekeren tijd met water geschud. Na toevoeging van een constante hoeveelheid monocalciumfosfaat-oplossing, (aequival. aan 0,595 milliaeq. PO_4-ion), werd een zekeren tijd verder geschud. Het resultaat is in de volgende tabel samengevat. Daarin zijn de cijfers voor geadsorbeerd PO_4-ion opgegeven in milliaeq. op 20 g grond.

TABEL 96.

Inwerkingsduur van het water	0 uur	1 uur	3 uren	5 uren	5½ uur	5¾ uur	5 uren en 55 min.
Inwerkingsduur van de monocalciumfosfaat-oplossing ..	6 uren	5 uren	3 uren	1 uur	½ uur	¼ uur	5 min.
Gemidd. geadsorb. PO_4-ion..	0,156	0,151	0,145	0,125	0,115	0,102	0,092

Uit bovenstaande tabel blijkt, dat naarmate de grond langer met de monocalciumfosfaat-oplossing in aanraking is geweest ook een grootere hoeveelheid PO_4-ion wordt geadsorbeerd; *derhalve is de grond door het vooraf weken met water niet actiever geworden.*

Teneinde na te gaan, of de adsorptie van het PO_4-ion door den grond het verloop vertoont, zooals door FREUNDLICH en VAGELER voor een adsorptiereactie is aangegeven, werd de volgende proef genomen.

Proef 72.

Telkens 20 g van een $CaCO_3$ vrijen grond (Soember ondergrond, analyse nos 3/4) werden gedurende 1 uur geschud met een oplossing van monocalciumfosfaat van wisselende concentratie. Het resultaat is in grafiek I vermeld, waarbij de cijfers voor PO_4-ion zijn opgegeven in milligrammen ammonium-fosfor-molybdaatneerslag (Methode LORENZ).

De reciproque waarden van de hoeveelheden toegevoegd PO_4-ion (als monocalciumfosfaat-oplossing) en de hoeveelheden geadsorbeerd PO_4-ion zijn uitgezet in fig. B van grafiek I (zie blz. 122). Zooals uit deze figuur blijkt, kan door de punten een rechte lijn worden getrokken. Dit zou een bewijs zijn, dat de reactie volgens de formule van VAGELER verloopt; immers, zooals bekend, bestaat een contrôle op de hyperbolisch verloopende adsorptiekromme van VAGELER hierin,

dat door de punten, aangevende de reciproque waarden, een rechte lijn kan worden getrokken. [1])

Ook werden de waarden voor geadsorbeerd PO_4-ion en de daarbij behoorende eindconcentraties op logarithmisch papier uitgezet. Zooals uit grafiek I figuur A (zie blz. 122) blijkt, kan ook door deze punten een rechte lijn worden getrokken. Dit zou dan een bewijs zijn, dat de reactie volgens de formule van FREUNDLICH verloopt; immers, zooals bekend, bestaat een contrôle op de adsorptiekromme van FREUNDLICH hierin, dat door de punten, aangevende de logarithmische waarden, een rechte lijn kan worden getrokken. [2])

Uit het resultaat zou derhalve afgeleid kunnen worden, dat de adsorptie van het PO_4-ion door den grond door beide formules kan worden voorgesteld.

Dit nu is zeer opmerkelijk, aangezien tusschen beide formules een principieel verschil bestaat. Zij geven nl. verschillend verloopende krommen weer (zie hierover ook het aangehaalde citaat van WEISZ op blz. 4 en 5). De oorzaak van deze tegenstrijdigheid is, dat bij de proef een tekort traject van een curve bepaald werd. *Derhalve kan de gevonden curve evengoed het resultaat geweest zijn van een chemische binding van het PO_4-ion aan het oppervlak van de ijzer- en aluminiumhydroxydedeeltjes in den grond; d.w.z van een chemische reactie in een heterogeen systeem.*

Immers, FISHER [3]) heeft er reeds op gewezen dat deze reactie veel gelijkenis vertoont met een adsorptiereactie. Duidelijkheidshalve volgt hieronder de desbetreffende passage uit zijn artikel (zie blz. 599).

---

[1]) De adsorptieformule van VAGELER (zie de literatuuropgave op blz. 88 noot 1) is als volgt:

$y = \frac{x\,S}{x + q\,S}$. Hierin zijn y en x de veranderlijke grootheden respect. de hoeveelheid geadsorbeerd PO_4-ion en de hoeveelheid toegevoegd PO_4-ion. q is een constante grootheid, afhankelijk van de gebruikte grondsoort, terwijl S de maximale waarde aangeeft voor y, wanneer x oneindig is.

Stellen wij in deze formule $q\,S = c$ dan gaat ze over in:

$y = \frac{x\,S}{x + c} = \frac{x}{\frac{x}{S} + \frac{c}{S}}$ en vervolgens bij aanname dat $\frac{1}{x} = a$; $\frac{1}{y} = b$; $\frac{1}{S} = k$; in

$$\frac{1}{b} = \frac{\frac{1}{a}}{\frac{\frac{1}{a}}{\frac{1}{k}} + q} = \frac{1}{k + q\,a} \qquad \left(\frac{C}{S} = \frac{q\,S}{S} = q\right)$$

Hieruit volgt dat $b = k + q\,a$, welke vergelijking grafisch door een rechte lijn kan worden weergegeven.

[2]) De adsorptieformule van FREUNDLICH (zie de literatuuropgave op blz. 3, noot 5) is als volgt:

$x = k\,y^{\frac{1}{p}}$. Hierin zijn x en y de veranderlijke grootheden respect. de hoeveelheid geadsorbeerd PO_4-ion en de eindconcentratie van de monocalciumfosfaat-oplossing; terwijl K en $\frac{1}{p}$ de constante grootheden zijn. De logarithme uit deze vergelijking getrokken geeft $\log x = \log k + \frac{1}{p} \log y$, welke vergelijking grafisch door een rechte lijn kan worden weergegeven.

[3]) FISHER, E. A., „Base-exchange in relation to adsorption". Transactions of the Faraday Society, **20**, 599–602 (1924/25).

„in any case the criterion of adsorption almost universally employed by agricultural workers, is the empirical so called „adsorption isotherm" of FREUNDLICH: if the amounts of adsorption when plotted against the final concentrations of the solution give a parabolic curve, the absorption is called an adsorption and no further interest as a rule is taken in the mechanism of the action. And this, in spite of the fact that many true chemical reactions in heterogeneous systems can be expressed by the Freundlich equation such e.g. as the interaction of calciumcarbonate and ammoniumchloride or the neutralisation of nitric acid by a soil."

Proef 73.

Deze proef verliep analoog aan de vorige, behoudens dat de inwerkingsduur van de monocalciumfosfaatoplossing grooter werd genomen; de grond verbleef nl. gedurende 24 uren bij kamertemperatuur ($\pm$ 20° C.) met een oplossing van monocalciumfosfaat. Het analyseresultaat werd evenals bij de vorige proef, grafisch uitgezet (zie grafiek II, fig. A en B, blz. 123).

Ook uit deze grafiek blijkt, dat de adsorptie van het PO_4-ion door den grond, zoowel door de formule van VAGELER, als door die van FREUNDLICH kan worden weergegeven. De maximale hoeveelheid PO_4-ion (S), die door Soember ondergrond, analyse nos 3/4, geadsorbeerd kan worden, bedroeg bij deze proef — volgens de formule van VAGELER berekend — 1,495 milliaeq. op 100 g vochtvrijen grond tegen 1,095 bij de vorige. — *Derhalve werd geen constante eindwaarde voor S gevonden, hoewel de formule van Vageler op de onderzochte trajecten kon worden toegepast.*

Hierdoor vindt de opvatting, dat de PO_4-vastlegging plaats vindt aan het oppervlak van de ijzer- en aluminium-hydroxyde deeltjes, sterken steun.

Teneinde de vastlegging van het PO_4-ion door den grond beter te leeren begrijpen, werd ze thans ook aan een „H-klei" nagegaan. Volgens bovenstaande opvatting zou nl. verwacht mogen worden, dat als gevolg van de zure reactie van de „H-klei", meer ijzer en aluminium in den grond mobiel gemaakt worden; derhalve een grootere vastlegging van het PO_4-ion dan bij den grond als zoodanig.

Proef 74.

Telkens 20 g van een $CaCO_3$ vrijen grond (Soember ondergrond, analyse nos 3/4) werden in Philips' bekerglazen (conisch toeloopend) overgoten met $^1/_{50}$ N. HCl. Nadat de volgende dag het heldere deel van de bovenstaande vloeistof was gedecanteerd, werd opnieuw $^1/_{50}$ N. HCl toegevoegd. Deze bewerking werd 4 $\times$ herhaald. Daarop volgde filtratie van de gronden door een membraanfilter. Nadat het overtollige zoutzuur met water was uitgewasschen, werd het filterrestant in een porceleinen schaal afgespoten en op het waterbad ($\pm$100° C) gedroogd. De gronden werden als volgt verder behandeld:

a. gedurende 1 uur werd geschud met een oplossing van monocalciumfosfaat van verschillende concentraties;

b. gedurende 6 uren werd geschud met een oplossing van monocalciumfosfaat van verschillende concentraties;

c. gedurende 24 uren bleef de grond bij kamertemperatuur ($\pm$ 20° C) in aanraking met een oplossing van monocalciumfosfaat van verschillende concentraties, waarbij overdag enkele malen werd omgeschud.

Daarna volgde filtratie door een membraanfilter en werd in de filtraten de

hoeveelheid PO_4-ion bepaald. De uitkomsten zijn ook bij deze proeven grafisch uitgezet (zie respect. grafiek 3 blz. 124, grafiek 4, blz. 125; grafiek 5, blz. 126).

Ook nu blijkt uit de grafieken, dat de adsorptie van het PO_4-ion door de „H-klei", zoowel door de formule van VAGELER als door die van FREUNDLICH kan worden weergegeven. Immers, zoowel door de punten, aangevende de reciproque waarden van de hoeveelheden geadsorbeerd PO_4-ion en de hoeveelheden toegevoegd PO_4-ion, als door de punten, aangevende de logarithmische waarden van de hoeveelheden geadsorbeerd PO_4-ion en de eindconcentraties, kan met voldoende nauwkeurigheid een rechte lijn worden getrokken: *Derhalve blijkt ook uit deze proef, dat een te kort traject van een kromme werd bepaald, zoodat geen definitieve conclusie te trekken is omtrent den aard van de reactie zelf.* Tevens blijkt, dat de volgens VAGELER berekende maximale hoeveelheid PO_4-ion, die door 100 g „H-klei" geadsorbeerd kan worden (S), geen constante waarde is, hoewel die formule op de onderzochte trajecten kon worden toegepast.

Tenslotte zij hier nog aangeteekend, dat de bij de adsorptieproeven met de „H-klei" gevonden cijfers voor vastgelegd PO_4-ion, *hooger* zijn dan die voor den grond als zoodanig. De oorzaak ervan moet ongetwijfeld gezocht worden in de zure reactie van de grondsuspensie der „H-klei".

Waar nu ook met deze proef gevonden werd, dat de reactie allerminst tot het einde was verloopen, werd dit verschijnsel nader bestudeerd.

Proef 75.

Telkens 5 en 10 g grond (Koenden ondergrond, analyse nos 7/8) werden gedurende respectievelijk — ½ u., 1 u., 2 u., 3 u., 5 u., 7 u., 7 u. + 1 nacht overstaan en den volgenden dag nog eens 3 u., — op het waterbad verwarmd (± 100° C) met een constante hoeveelheid monocalciumfosfaatoplossing (waarin 1,497 milliaeq. PO_4-ion). Tijdens de reactie werd af en toe omgeschud en het verdampte water bijgevuld. De concentratie van de monocalciumfosfaatoplossing was dus bij deze proef niet constant (zie hierover bij proef 69). Het resultaat is in de onderstaande tabel samengevat. Daarbij is de hoeveelheid geadsorbeerd PO_4-ion opgegeven in milliaeq.

TABEL 97.

Reactieduur in uren	Geadsorbeerd PO_4-ion (gemidd.)		Verhouding tusschen geadsorbeerd PO_4-ion bij 5 en 10 g grond
	5 g grond	10 g grond	
½	0,192	0,336	1 : 1,75
1	0,238	0,385	1 : 1,62
2	0,300	0,472	1 : 1,57
3	0,341	0,509	1 : 1,49
5	0,398	0,576	1 : 1,45
7	0,435	0,613	1 : 1,41
7 uur op het waterbad, daarna 1 nacht overstaan bij kamertemp. en den volgenden dag nog eens 3 uur op het waterbad	0,559	0,756	1 : 1,35

Uit bovenstaande tabel blijkt, dat de reactie steeds verder gaat, zoodat het eindpunt niet bereikt kon worden. *Derhalve zal het noodzakelijk zijn om een conven-*

tioneele methode vast te stellen, teneinde verschillende gronden met elkander te kunnen vergelijken wat betreft hun vermogen om PO_4-ionen te kunnen adsorbeeren. Dat echter deze wijze van werken voor het vaststellen van een eigenschap, hoogst onbevredigend is, behoeft hier geen nader betoog.

Nu de proeven 73, 74 en 75 op dezelfde oorzaak wijzen, wordt het hoe langer hoe waarschijnlijker, dat het in den grond aanwezige ijzer- en aluminiumhydroxyde, het PO_4-ion vastleggen; derhalve schijnt het alsof deze vastlegging los staat van het eigenlijke adsorptiecomplex voor zoover dit, althans in de zuiverste vorm opgevat, geen vrij ijzer en/of aluminiumhydroxyde bevat.

Het lag dus voor de hand om thans na te gaan, op welke wijze het PO_4-ion door een suspensie van ijzer- of aluminiumhydroxyde wordt vastgelegd.

3. *De adsorptie van het PO_4-ion uit een monocalciumfosfaatoplossing door een suspensie van ijzerhydroxyde.*

Het bij de volgende proeven gebruikte ijzerhydroxyde werd als volgt bereid. Ammoniak werd toegevoegd aan een oplossing van $FeCl_3$. Het gevormde neerslag werd op een Buchnerfilter met water uitgewasschen en daarna enkele weken gedialiseerd in een perkament membraan. Het verkregen ijzerhydroxyde, dat slechts sporen Cl bevatte, werd overgebracht in een 3-liter-flesch, waarna met water werd aangevuld. Eerst na flink omschudden werd een bepaald volume ijzerhydroxyde-suspensie afgepipetteerd, zoodat steeds dezelfde hoeveelheid ijzerhydroxyde werd verkregen.

Proef 76.

a. Gelijke hoeveelheden ijzerhydroxyde-suspensie (waarin 10,4 mg Fe_2O_3) werden met verschillende hoeveelheden monocalciumfosfaatoplossing, gedurende 1 uur geschud. Daarna volgde filtratie en werd in de filtraten de hoeveelheid PO_4-ion bepaald.

b. Deze proef verliep analoog aan de vorige, behoudens de afwijking dat de inwerkingsduur van de monocalciumfosfaatoplossing langer werd genomen; het ijzerhydroxyde bleef nl. gedurende 24 uren in aanraking met de monocalciumfosfaatoplossing bij kamertemperatuur ($\pm 20°$ C).

Het resultaat van proef 76 *a* en *b* werd grafisch uitgezet (zie respect. grafiek 6, blz. 127 en grafiek 7 blz. 128).

Daaruit blijkt, dat de reactie zoowel volgens de formule van VAGELER, als volgens die van FREUNDLICH kan worden weergegeven en ook, dat bij een langeren inwerkingsduur (24 uur laten staan) een hoogere waarde voor S wordt gevonden. *Derhalve kan hieruit de conclusie worden getrokken, dat er overeenkomst bestaat tusschen het gedrag van de ijzerhydroxyde-suspensie en dat van den grond ten opzichte van de monocalciumfosfaatoplossing.*

4. *Onderzoek naar een verband tusschen de hoeveelheid PO_4-ion, die door den grond wordt geadsorbeerd uit een oplossing van monocalciumfosfaat en het totaal-oppervlak van de gronddeeltjes.*

Aangezien uit het onderzoek van de kationenadsorptie gebleken is, dat er verband bestaat tusschen de kationenwaarde van den humus vrij gemaakten grond en het oppervlak van de anorganische deeltjes in den grond, werd thans

nagegaan, of ook de hoeveelheid geadsorbeerd PO_4-ion betrokken kon worden op het oppervlaktecijfer. In zooverre zou dit laatste onderzoek eenvoudiger zijn, omdat uit een proefje bleek, dat humus (onderzocht werd het voor kationen zeer actieve mosveen, zie blz. 71,) geen PO_4-ionen adsorbeert uit een oplossing van monocalciumfosfaat; derhalve was het humus-vrij maken van den grond, alvorens daarvan de grootte van de PO_4-adsorptie werd bepaald, overbodig.

Proef 77.

Teneinde voor de verschillende gronden een maatstaf te hebben voor de hoeveelheid PO_4-ion (in milliaeq.), die door 100 g vochtvrijen grond wordt geadsorbeerd, werden de volgende conventioneele werkwijzen gevolgd.

Werkwijze a. 10 g vochtvrije grond verbleef met 250 cc monocalciumfosfaatoplossing (waarin 0,603 milliaeq. PO_4-ion) gedurende 24 uren in een thermostaat bij 29°–30° C. Overdag werd enkele malen omgeschud. Vervolgens werd door een membraanfilter gefiltreerd, waarna in 100 cc van het filtraat, de hoeveelheid PO_4-ion werd bepaald (volgens LORENZ).

Werkwijze b. 10 g vochtvrije grond werd met een oplossing van monocalciumfosfaat (waarin 0,585 milliaeq. PO_4-ion) gedurende 5 uren op het kokende waterbad verwarmd. Tijdens de reactie werd enkele malen omgeschud en het verdampte water bijgevuld. Vervolgens werd de inhoud van het bekerglas quantitatief overgespoeld in een maatkolfje van 250 cc en met water aangevuld. Na filtratie door een membraanfilter werd in 100 cc van het filtraat de hoeveelheid PO_4-ion bepaald (volgens LORENZ).

Hier zij aangeteekend, dat ondanks het primitieve karakter van beide conventioneele werkwijzen, bij een herhaling van de analyse toch bevredigende uitkomsten werden verkregen. De afwijking bedroeg ongeveer 5 %.

In tabel 98 is het aantal milliaeq. PO_4-ion, dat door 100 g vochtvrijen grond wordt gebonden, vergeleken met het totaal-oppervlak van de gronddeeltjes door de quotiënten: $\frac{\text{geadsorbeerd } PO_4\text{-ion} \times 100}{\text{oppervlaktecijfer}}$ uit te rekenen. In de tabel zijn alleen die gronden opgenomen, welke $CaCO_3$ vrij waren (dan wel sporen $CaCO_3$ bevatten) en niet sterk zuur reageerden. Dit werd gedaan om te voorkomen, dat behalve het oppervlaktecijfer, nog andere factoren in dit onderzoek zouden worden betrokken; immers, door een zure reactie van den grond of door overmaat Ca-ionen kunnen PO_4-ionen op andere wijze vastgelegd worden, dan met dit onderzoek beoogd werd na te gaan.

Uit de tabel blijkt, dat tusschen de hoeveelheid geadsorbeerd PO_4-ion en het oppervlak van de gronddeeltjes, geen verband te vinden is; derhalve wordt de sterkte van die adsorptie door andere factoren bepaald. Daarvoor komen in de eerste plaats in aanmerking de voor de kationenadsorptie inactief gebleken ijzer- en aluminium-verbindingen en wel om deze reden, dat ijzer- en aluminiumfosfaat onoplosbaar zijn. De aanwezigheid van bedoelde verbindingen in den grond, werd aangetoond door het verschijnsel van de „alkalische adsorptie" en bij de tropische gronden bovendien nog bij het onderzoek naar het verband tusschen de kationenwaarde en het totaal-oppervlak van de gronddeeltjes. Dit laatste geldt dus niet voor de Nederlandsche gronden. Blijkbaar zijn ze hier

TABEL 98.

Grond	Oppervlaktecijfer	$CaCO_3$ %	pH van het filtraat na afloop van de reactie		Gebonden PO_4-ion in milliaeq.		Geb. PO_4-ion × 100 / oppervlaktecijfer	
			werkwijze		werkwijze		werkwijze	
			a	*b*	*a*	*b*	*a*	*b*
Gronden afkomstig uit Nederland:								
Didam	8,5	nihil	5,6	5,2	0,58	1,87	6,8	22,–
Groningen I	10,1	sporen	6,–	n. bep.	0,14	n. bep.	1,4	n. bep.
Druten	15,6	,,	5,6	,,	0,11	,,	0,7	,,
Bergen op Zoom II	18,2	sporen	5,6	5,5	0,24	1,35	1,3	7,4
Hedel	18,5	nihil	5,5	5,6	0,32	1,48	1,7	8,–
Zeeland	20,1	sporen	5,6	5,6	0,20	1,05	1,–	5,2
Rha	23,4	,,	5,8	5,8	0,77	2,19	3,3	9,4
Aalst	25,2	,,	5,9	n. bep.	0,64	n. bep.	2,5	n. bep.
Etten	39,7	nihil	5,5	5,5	1,52	3,61	3,8	9,1
Zevenaar	46,4	,,	5,4	n. bep.	1,37	n. bep.	3,–	n. bep.
Gronden afkomstig uit Nederlandsch-Indië:								
Berdjo	8,5	nihil	5,8	5,9	0,54	1,64	6,4	19,3
Soember ondergrond	13,4	,,	5,5	5,9	1,15	2,73	8,6	20,4
bovengrond	20,1	,,	5,8	6,2	0,75	2,55	3,7	12,7
Soo	31,1	,,	5,8	6,1	2,34	4,46	7,5	14,3
Djering O. bovengrond	34,3	,,	5,7	5,9	1,–	2,65	2,9	7,7
Koenden bovengrond	43,3	,,	5,8	6,4	1,79	3,63	4,1	8,4
ondergrond	49,–	,,	5,8	6,3	2,34	4,04	4,8	8,2
Sermo bovengrond	49,–	,,	5,8	6,3	2,22	4,14	4,5	8,4
Djering O. ondergrond	50,6	,,	5,6	5,9	1,24	2,94	2,4	5,8
Tjeloengan bovengrond	57,6	sporen	6,1	6,3	1,52	3,28	2,6	5,7
Sermo ondergrond	67,6	nihil	5,7	6,2	2,15	3,83	3,2	5,7

in een geringe hoeveelheid (zie hierover nader op blz. 120) en (of) in een sterk gedehydrateerden toestand aanwezig. De bewerking bij de slibanalyse volgens OLMSTEAD zou dan nog niet voldoende geweest zijn om ze *merkbaar* te dispergeeren; echter wel de zwak alkalisch reageerende Ca-acetaatoplossing („alkalische adsorptie").

5. *Onderzoek naar een verband tusschen de hoeveelheid PO_4-ion, die door den grond wordt geadsorbeerd uit een oplossing van monocalciumfosfaat en de hoeveelheid SiO_2, Fe_2O_3 en Al_2O_3 in den grond.*

Met de volgende proef werd getracht op willekeurige, doch reproduceerbare wijze, het in den grond aanwezige actieve ijzer- en aluminiumhydroxyde met verdund zoutzuur op te lossen; derhalve de PO_4-vastlegging uit een monocalciumfosfaatoplossing te verminderen, indien althans die vastlegging aan *vrije* **sesquidoxyden** moet worden toegeschreven.

Proef 78.

Telkens 20 g van een $CaCO_3$ vrijen grond (Koenden ondergrond, analyse nos 7/8) bleven met 250 cc zoutzuur van wisselende concentraties, gedurende 24 uren bij kamertemperatuur ($\pm 20°$ C) overstaan. Overdag werd enkele malen omge-

schud. Nadat den volgenden dag door een membraanfilter was gefiltreerd, werd het overtollige HCl met water uitgewasschen, totdat slechts sporen chloor aantoonbaar waren. In de filtraten werd de hoeveelheid $Fe_2O_3 + Al_2O_3$ bepaald [1]). Het filterrestant werd in een porceleinen schaal afgespoten en op het waterbad gedroogd.

De aldus behandelde gronden werden gedurende 1 uur geschud met een oplossing van monocalciumfosfaat (waarin 0,749 milliaeq. PO_4-ion), waarna filtratie volgde door een membraanfilter. In de filtraten werd de hoeveelheid PO_4-ion bepaald volgens LORENZ.

Het resultaat is in de volgende tabel samengevat.

TABEL 99.

Sterkte van het zoutzuur	mg $Fe_2O_3 + Al_2O_3$ op 20 gr. grond	milliaeq. geadsorbeerd PO_4-ion op 20 g grond
$^1/_{50}$ N.	50.–	0,515
$^1/_{20}$ N.	84	0,539
$^1/_{10}$ N.	133	0,531
$^1/_2$ N.	295	0,467
1 N.	379	0,480
2 N.	veel	0,493

Uit bovenstaande tabel blijkt, dat ondanks door zoutzuur stijgende hoeveelheden $Fe_2O_3 + Al_2O_3$ werden opgelost, het vermogen van den grond om na de extractie PO_4-ionen te kunnen vastleggen, weinig veranderd is. Derhalve is de extractie met HCl blijkbaar onvoldoende geweest om het actieve ijzer en aluminium uit den grond te verwijderen.

Proef 79.

Telkens 20 g van verschillende $CaCO_3$ vrije gronden bleven met 250 cc zoutzuur van verschillende concentraties, gedurende 24 uur overstaan bij kamertemperatuur ($\pm 20°$ C). Overdag werd enkele malen omgeschud. Nadat den volgenden dag gefiltreerd was, werd in de filtraten de hoeveelheid $Fe_2O_3 + Al_2O_3$ bepaald.

In de volgende tabel is het cijfer voor $Fe_2O_3 + Al_2O_3$ vergeleken met de hoeveelheid PO_4-ion die door den grond volgens de werkwijzen *a* en *b* (zie blz. 110) wordt geadsorbeerd, door de quotienten: $\frac{\text{mg } Fe_2O_3 + Al_2O_3 \text{ (op 20 g grond)}}{\text{milliaeq. geadsorb. } PO_4\text{-ion (op 100 g grond)}}$ uit te rekenen.

Bij een aandachtige beschouwing van tabel 100, blz. 113, blijkt, dat geen verband te construeeren is tusschen de hoeveelheid geadsorbeerd PO_4-ion en de hoeveelheid $Fe_2O_3 + Al_2O_3$, die door zoutzuur wordt opgelost.

Door de willekeur, waarop bij de bepaling van de hoeveelheid actief ijzer- en aluminiumhydroxyde in den grond is te werk gegaan, kan echter op bovengenoemde uitspraak terecht kritiek worden uitgeoefend. Daarom werd nog een nader onderzoek ingesteld. Als aanknoopingspunt hiervoor diende MATTSON's opmerking, dat het moleculaire quotiënt: $\frac{SiO_2}{F_2O_3 + Al_2O_3}$ van de fijnste fractie („kolloidfractie"), als basis kan dienen voor de hoeveelheid geadsorbeerd kation en anion (zie ook blz. 97).

[1]) In de $^1/_{50}$ en $^1/_{20}$ N. HCl filtraten, was hoofdzakelijk aluminium aanwezig.

TABEL 100.

Grond	Berdjo	Soember bovengrond	Soember ondergrond	Koenden ondergrond	Soo
1/50 N. HCl					
mg $Fe_2O_3 + Al_2O_3$	46	42	36	50	18
$\frac{\text{mg } Fe_2O_3 + Al_2O_3}{\text{geadsorb. } PO_4\text{-ion}}$ werkwijze *a*	85	56	31	21	8
werkwijze *b*	28	16	13	12	4
1/20 N. HCl.					
mg $Fe_2O_3 + Al_2O_3$	103	70	68	83	31
$\frac{\text{mg } Fe_2O_3 + Al_2O_3}{\text{geadsorb. } PO_4\text{-ion}}$ werkwijze *a*	191	93	60	35	13
werkwijze *b*	63	27	25	21	7
1/10 N. HCl.					
mg $Fe_2O_3 + Al_2O_3$	245	114	108	133	42
$\frac{\text{mg } Fe_2O_3 + Al_2O_3}{\text{geadsorb. } PO_4\text{-ion}}$ werkwijze *a*	454	152	94	57	18
werkwijze *b*	149	45	40	33	9
1/2 N. HCl.					
mg $Fe_2O_3 + Al_2O_3$	800	200	230	295	140
$\frac{\text{mg } Fe_2O_3 + Al_2O_3}{\text{geadsorb. } PO_4\text{-ion}}$ werkwijze *a*	1482	267	200	126	60
werkwijze *b*	488	78	84	73	30
Geadsorbeerd PO_4-ion:					
werkwijze *a*	0,54	0,75	1,15	2,34	2,34
werkwijze *b*	1,64	2,55	2,73	4,04	4,46

In dit geval echter werd het moleculaire quotiënt: $\frac{SiO_2}{F_2O_3 + Al_2O_3}$ bepaald door behandeling van den grond met zoutzuur en loog volgens VAN BEMMELEN [1]) en wel, omdat gebleken is (zie blz. 83) dat door deze wijze van extraheeren in hoofdzaak de voor de kationenadsorptie inactieve ijzer- en aluminiumverbindingen worden opgelost.

20 g vochtvrije grond wordt met 200 cc HCl s.g. 1,035 gedurende 1 uur op het waterbad gedigereerd bij 55° C. Na toevoeging van ± 200 cc koud water om de reactie af te breken, wordt gefiltreerd. Nadat de grond enkele malen met water is uitgewasschen, wordt met 200 cc NaOH s.g. 1,04 gedurende 10 minuten op het waterbad gedigereerd bij 55° C. Vervolgens wordt ± 200 cc. koud water toegevoegd om de reactie af te breken, waarna filtratie volgt door een Buchnerfilter. Men zuigt af tot een droog uiterlijk van het filterrestant.

De analysefout, die door het niet uitwasschen (bij uitwasschen ontstaat een troebel filtraat) van het overtollige loogextract in den grond wordt gemaakt, is gering; immers wat in het filterrestant achterblijft, is op de totale hoeveelheid af te filtreeren loogextract ± 450 cc (voor uitspoelen van het bekerglas ± 50 cc) van geen beteekenis.

In het zoutzuur extract wordt SiO_2, Fe_2O_3 en Al_2O_3 bepaald en in het loogextract SiO_2 en zoo noodig Al_2O_3.

In de volgende tabel is het resultaat opgegeven in procenten en zijn de gronden gerangschikt naar toenemende grootte van het moleculaire quotiënt: $\frac{SiO_2}{Fe_2O_3 + Al_2O_3}$. Tevens zijn daarin de kationenwaarden van de verschillende gronden vermeld. Bij de tropische gronden is in die gevallen, dat de humus vooraf met H_2O_2 werd geoxydeerd, de kationenwaarde van den humusvrijen grond tusschen haakjes geplaatst.

[1]) BEMMELEN, J. M. VAN, Zeitschr. f. Anorgan. Chemie. **42**, 265–324 (1904).

TABEL 101.

Gronden	SiO_2 %	Fe_2O_3 %	Al_2O_3 %	Totaal %	$\frac{SiO_2}{Fe_2O_3 + Al_2O_3}$	Kationenwaarde	
Gronden afkomstig uit Nederland: (vooraf humusvrij gemaakt)							
Etten	0,94	2,70	0,90	4,54	0,6	17,–	
Amerongen	0,91	1,52	0,91	3,34	0,8	18,4	
Zevenaar	1,45	2,24	1,03	4,72	1,–	20,6	
Didam	0,33	0,42	0,25	1,–	1,1	3,6	
Rha	0,73	0,85	0,55	2,13	1,1	9,8	
Aalst	1,04	1,28	0,61	2,93	1,2	13,1	
Dreumel II	1,25	1,34	0,65	3,24	1,4	13,8	
Hedel	0,80	0,90	0,27	1,97	1,6	8,2	
Dreumel I	0,84	0,64	0,40	1,88	1,7	6,8	
Bergen op Zoom.II	0,87	0,57	0,34	1,78	2,1	9,3	
Groningen II	1,04	0,85	0,27	2,16	2,2	11,3	
Zeeland	1,02	0,62	0,35	1,99	2,3	8,9	
Bergen op Zoom I	0,70	0,45	0,20	1,35	2,4	niet bepaald	
Groningen I	0,61	0,43	0,14	1,18	2,5	5,2	
Druten	1,51	0,53	0,42	2,46	3,4	6,6	
Gronden afkomstig uit Nederlandsch-Indië:						Humus %	Kationenwaarde
Marijke bovengrond	1,50	2,20	6,43	10,13	0,3	**4,9**	18,4 (9,2)
Roode grond	1,59	1,79	2,46	5,84	0,7	0,6	11,–
Serangdjaja IV	0,48	0,22	0,68	1,38	1,–	**5,2**	20,5 (9,8)
Soo	1,67	1,76	1,82	5,25	1,–	1,3	13,9 (13,1)
Serangdjaja II	0,49	0,12	0,62	1,23	1,2	**4,9**	16,5 (8,4)
Sermo bovengrond	2,51	1,95	1,98	6,44	1,3	1,–	16,8 (15,8)
ondergrond	2,34	1,92	1,62	5,88	1,4	0,4	21,7
Koenden ondergrond	2,62	2,03	1,85	6,50	1,4	0,3	26,5
bovengrond	2,–	1,68	1,–	4,68	1,6	0,4	22,5
Soember ondergrond	1,88	0,74	1,20	3,82	1,9	0,4	11,5
Djering O. bovengrond	1,42	0,50	0,82	2,74	2,1	0,8	20,3 (18,3)
ondergrond	2,14	0,46	1,35	3,95	2,2	0,3	29,8
Soember bovengrond	1,90	0,62	1,05	3,57	2,3	0,5	13,6
Berdjo	3,75	2,08	1,26	7,09	2,4	0,6	21,6
Tjeloengan bovengrond	1,90	0,77	0,57	3,24	3,–	1,1	28,5

Uit bovenstaande tabel blijkt, dat geen enkel verband te vinden is tusschen de kationen-waarde en het moleculaire quotiënt: $\frac{SiO_2}{Fe_2O_3 + Al_2O_3}$ bepaald volgens de extractiemethode van VAN BEMMELEN.

Dit resultaat is dus niet hoopvol, voor hetgeen de zoutzuur (loog)-extractiemethode van VAN BEMMELEN naar aanleiding van MATTSON's onderzoek zou kunnen aangeven wat betreft de hoeveelheid geadsorbeerd anion nl. toename hiervan bij dalende waarden van het moleculaire quotiënt: $\frac{SiO_2}{Fe_2O_3 + Al_2O_3}$. Niettemin werd hiernaar toch een onderzoek ingesteld. Het resultaat is in de volgende tabel samengevat en zijn de gronden ook in deze tabel gerangschikt naar toenemende grootte van het moleculaire quotiënt: $\frac{SiO_2}{Fe_2O_3 + Al_2O_3}$.

TABEL 102.

Gronden (Soils)	$CaCO_3$ %	meer milliaeq. SiO_2 dan Fe_2O_3 + Al_2O_3 op 100 g vochtvrijen grond	$\frac{SiO_2}{Fe_2O_3 + Al_2O_3}$	Gebonden PO_4-ion in milliaeq. op 100 g vochtvrijen grond werkwijze a	b
Gronden afkomstig uit Nederland (Dutch soils):					
Etten	nihil	−10,1	0,6	1,52	3,61
Amerongen	nihil	−3,4	0,8	2,31	4,51
Zevenaar	nihil	0,2	1,–	1,37	niet bepaald
Didam	nihil	0,5	1,1	0,58	niet bepaald
Rha	sporen	1,4	1,1	0,77	2,19
Aalst	sporen	3,3	1,2	0,64	niet bepaald
Dreumel II	2,3	6,3	1,4	0,50	niet bepaald
Hedel	nihil	5,2	1,6	0,32	1,48
Dreumel I	4,1	6,1	1,7	0,33	niet bepaald
Bergen op Zoom II	sporen	7,7	2,1	0,24	1,35
Groningen II	0,6	9,4	2,2	0,40	niet bepaald
Zeeland	sporen	9,7	2,3	0,20	1,05
Bergen op Zoom I	sporen	6,9	2,4	0,10	0,81
Groningen I	sporen	6,–	2,5	0,14	niet bepaald
Druten	sporen	17,7	3,4	0,11	niet bepaald
Gronden afkomstig uit Nederlandsch-Indië (Tropical soils):					
Marijke bovengrond	nihil	−51,8	0,3	4,81	niet bepaald
Roode grond	nihil	− 8,8	0,7	3,73	niet bepaald
Serangdjaja IV	nihil	0	1,–	2,98	niet bepaald
Soo	nihil	− 1,–	1,–	2,34	4,46
Serangdjaja II	nihil	1,3	1,2	2,32	niet bepaald
Sermo bovengrond	nihil	10,2	1,3	2,22	4,14
ondergrond	nihil	11,–	1,4	2,15	3,83
Koenden ondergrond	nihil	12,9	1,4	2,34	4,04
bovengrond	nihil	12,9	1,6	1,79	3,63
Soember ondergrond	nihil	15,–	1,9	1,15	2,73
Djering O. bovengrond	nihil	12,6	2,1	1,–	2,65
ondergrond	nihil	19,6	2,2	1,24	2,94
Soember bovengrond	nihil	17,8	2,3	0,75	2,55
Berdjo	nihil	37,2	2,4	0,54	1,64
Tjeloengan bovengrond	sporen	21,3	3,–	1,52	3,28

In kolom 2 van deze tabel is een becijfering ondergebracht, die op de volgende gedachte berust. Indien Fe- en Al-hydroxyde invloed hebben op de hoeveelheid geadsorbeerd PO_4-ion, dan kan uitgerekend worden hoeveel milliaeq. SiO_2 door het zoutzuur(loog) méér vrij gemaakt worden dan het aantal milliaeq. $Fe_2O_3 + Al_2O_3$ (alles op 100 g vochtvrijen grond berekend).

Een beschouwing van tabel 102 geeft echter het onverwachte resultaat, dat er inderdaad *een aanwijzing bestaat voor een verband tusschen : eenerzijds het moleculaire quotiënt :* $\frac{SiO_2}{Fe_2O_3 + Al_2O_3}$, *het aantal milliaeq. SiO_2, dat meer aanwezig is dan het aantal milliaeq. $Fe_2O_3 + Al_2O_3$ en anderzijds het aantal milliaeq. PO_4-ion, dat uit een monocalciumfosfaatoplossing wordt geadsorbeerd.* Het verband zou dan hierin bestaan, dat hoe geringer het moleculaire quotiënt: $\frac{SiO_2}{Fe_2O_3 + Al_2O_3}$ en de waarde: meer mil-

liaeq. SiO_2 dan $Fe_2O_3 + Al_2O_3$ zijn, hoe meer PO_4-ionen geadsorbeerd worden.

Echter komen in de opeenvolging der cijfers, vooral bij de Nederlandsche gronden, onregelmatigheden voor. Zoo zou b.v. bij den grond Etten, een hooger cijfer voor de hoeveelheid vastgelegd PO_4-ion verwacht mogen worden op grond van het moleculaire quotiënt: $\frac{SiO_2}{Fe_2O_3 + Al_2O_3}$ en de waarde: meer milliaeq. SiO_2 dan $Fe_2O_3 + Al_2O_3$.

Men bedenke evenwel, dat de bij de verschillende bepalingen gevolgde methodiek allerminst onberispelijk genoemd mag worden, zoodat dan ook o.a. de volgende foutenbronnen voor die afwijkingen aansprakelijk zijn.

De extractiebepaling volgens VAN BEMMELEN is een conventioneele methode. Wel geeft ze, mits goed uitgevoerd, reproduceerbare resultaten (afwijking $\pm$ 5%), doch bij verhooging van temperatuur, verhittingsduur of concentratie van het zoutzuur, worden andere hoeveelheden opgelost.

Hier werd nagegaan of verhitten op 55° C gedurende 1 uur in plaats van gedurende ½ uur, verandering brengt in het moleculaire quotiënt: $\frac{SiO_2}{F_2O_3 + Al_2O_3}$. In de volgende tabel zijn de uitkomsten van deze proef (proef 81) samengevat.

TABEL 103.

Grond	gedurende ½ uur met HCl s.g. 1,035 bij 55° C					gedurende 1 uur met HCl s.g. 1,035 bij 55° C				
	SiO_2 %	Fe_2O_3 %	Al_2O_3 %	Totaal %	$\frac{SiO_2}{Fe_2O_3 + Al_2O_3}$	SiO_2 %	Fe_2O_3 %	Al_2O_3 %	Totaal %	$\frac{SiO_2}{Fe_2O_3 + Al_2O_3}$
Gronden afkomstig uit Nederlandsch-Indië:										
Soember bovengrond	1,62	0,41	0,94	2,97	2,3	1,90	0,62	1,05	3,57	2,3
Soo	1,29	1,39	1,12	3,80	1,1	1,67	1,76	1,82	5,25	1,–
Djering O. bovengrond ..	1,45	0,47	0,86	2,78	2,1	1,42	0,50	0,82	2,74	2,1
Marijke bovengrond.....	1,25	1,67	3,13	6,05	0,5	1,50	2,20	6,43	10,13	0,3
Gronden afkomstig uit Nederland:										
Etten.....	0,94	2,28	0,71	3,93	0,7	0,94	2,70	0,90	4,54	0,6
Zevenaar.....	1,37	1,96	0,96	4,29	1,–	1,45	2,24	1,03	4,72	1,–

Uit de tabel blijkt, dat het moleculaire quotiënt: $\frac{SiO_2}{Fe_2O_3 + Al_2O_3}$ weinig verandert indien de inwerkingsduur van het zoutzuur belangrijk korter wordt genomen; dit in tegenstelling met de waarde: meer milliaeq. SiO_2 dan $Fe_2O_3 + Al_2O_3$. *Daaruit volgt, dat het moleculaire quotiënt:* $\frac{SiO_2}{Fe_2O_3 + Al_2O_3}$, *als vergelijkingswaarde, zuiverder is.*

Het is bekend dat in den grond kiezelzuurophoopingen kunnen voorkomen. Is zulks het geval, dan is het cijfer voor het moleculaire quotiënt: $\frac{SiO_2}{Fe_2O_3 + Al_2O_3}$ en die voor de waarde: meer milliaeq. SiO_2 dan $F_2O_3 + Al_2O_3$, als vergelijkingscijfer onnauwkeurig, aangezien dat cijfer een systematische fout bevat. Teneinde na te gaan of deze ophoopingen, ook in de in de tabel genoemde gronden aanwezig zijn, werd de volgende proef genomen.

Proef 82.

20 g vochtvrije grond werd met 200 cc NaOH s.g. 1,035 gedurende 10 minuten op het waterbad gedigereerd bij ± 55° C. Nadat koud water was toegevoegd om de reactie af te breken, werd gefiltreerd door een Buchnerfilter en tot droog afgezogen. Bij deze bepaling werd dus een geringe, te verwaarloozen analysefout gemaakt (zie blz. 113). Het resultaat is in de volgende tabel samengevat. Daarin zijn de cijfers voor SiO_2 en Al_2O_3 opgegeven in procenten. Ook zijn in de tabel vermeld de cijfers voor het moleculaire quotiënt: $\frac{SiO_2}{Fe_2O_3 + Al_2O_3}$ van die Nederlandsche en tropische gronden, waarvan het totaalcijfer voor $SiO_2 + Al_2O_3$ hooger is dan respect. 0,1 en 0,3%. Voor die gronden, waarvan het totaalcijfer onder de hierboven genoemde grenzen ligt, werd het moleculaire quotiënt niet uitgerekend. Immers, met dit onderzoek werd slechts beoogd het opsporen van gronden met een sterk afwijkend vrij kiezelzuur gehalte, zoodat het uitrekenen van moleculaire quotiënten van gronden met lage totaalcijfers voor $SiO_2 + Al_2O_3$, geen zin had. De in kiezelzuurgehalte afwijkende gronden zouden derhalve kenbaar zijn aan een relatief hoog totaalcijfer voor: $SiO_2 + Al_2O_3$ met een daarbij behoorend hoog moleculair quotiënt voor: $\frac{SiO_2}{Al_2O_3}$.

TABEL 104.

Gronden (Soils)	SiO_2 %	Al_2O_3 %	Totaal %	$\frac{SiO_2}{Al_2O_3}$
Gronden afkomstig uit Nederland (Dutch soils):				
Etten	0,09	0,12	0,21	1,3
Rha	0,05	0,02	0,07	
Zeeland	0,14	0,09	0,23	2,5
Hedel	0,05	0,01	0,06	
Amerongen	0,14	0,20	0,34	1,2
Bergen op Zoom I	0,05	0,01	0,06	
Bergen op Zoom II	0,06	0,01	0,07	
Didam	0,09	0,23	0,32	0,7
Zevenaar	0,07	0,09	0,16	1,3
Druten	0,14	0,02	0,16	**groot**
Dreumel I	0,05	0,01	0,06	
Dreumel II	0,04	0,01	0,05	
Aalst	0,04	0,01	0,05	
Groningen I	0,04	0,01	0,05	
Groningen II	0,05	0,01	0,06	
Gronden afkomstig uit Nederl.-Indië (Tropical soils):				
Soember bovengrond	0,23	0,03	0,26	
ondergrond	0,21	0,03	0,24	
Koenden bovengrond	0,25	0,04	0,29	
ondergrond	0,55	0,26	0,81	**3,6**
concreties [1]) ondergrond	1,–	0,27	1,27	**6,3**
Berdjo	0,16	0,06	0,22	
Soo	0,64	0,77	1,41	1,4
Sermo bovengrond	1,04	0,93	1,97	1,9
ondergrond	1,40	1,10	2,50	2,2
Djering O. bovengrond	0,20	0,03	0,23	
ondergrond	0,39	0,16	0,55	**4,1**
Tjeloengan bovengrond	0,34	0,10	0,44	**5,7**
Roode grond	0,89	1,10	1,99	1,4
Serangdjaja II	0,15	0,47	0,62	0,5
Serangdjaja IV	0,22	0,56	0,78	0,7
Marijke bovengrond	0,32	3,70	4,02	0,1

[1]) Zie over deze benaming nader op blz. 6.

Uit de tabel blijkt, dat de Nederlandsche grond Druten en de tropische gronden Koenden ondergrond (concreties [1]) ondergrond), Djering Oost ondergrond, Tjeloengan bovengrond, een grootere hoeveelheid vrij kiezelzuur in den grond bevatten dan de andere. Bij genoemde gronden werd dus het moleculaire quotiënt: $\frac{SiO_2}{Fe_2O_3 + Al_2O_3}$ relatief te hoog bepaald. Dit is in overeenstemming met hetgeen bij deze gronden in verband met de adsorptie van het PO_4-ion werd waargenomen, nl. te hooge PO_4-adsorptie ten opzichte van het moleculaire quotient: $\frac{Si_2O}{Fe_2O_3 + Al_2O_3}$ (zie tabel 102).

Indien de reactie van de grondsuspensie niet overal gelijk is, kan zulks tot gevolg hebben dat systematische afwijkingen ontstaan bij de bepaling van de hoeveelheid geadsorbeerd PO_4-ion; immers, hoe sterker de reactie naar den zuren kant verschoven is, hoe meer PO_4-ionen door den grond geadsorbeerd worden; zulks als gevolg van de toename in werkzaamheid van ijzer en aluminium in een meer zuur milieu. Teneinde na te gaan, of deze afwijkingen ook bij de onderzochte gronden voorkomen, werd de volgende proef genomen.

Proef 83.

Van de verschillende gronden werd de pH van de grondsuspensie bepaald nadat de gronden gedurende 1 nacht met water (1 : 2,5) hadden gestaan in een thermostaat bij 29°–30° C. Ook werd de pH van de filtraten bepaald na afloop van de reactie (volgens de werkwijzen *a* en *b*, zie blz. 110) tusschen den grond en de monocalciumfosfaatoplossing.

Bij de pH-bepalingen werd de chinhydronelectrode gebruikt, behoudens bij de pH-bepalingen van de grondsuspensies van de tropische gronden. Daarbij werd de waterstofelectrode gebruikt, omdat, zooals uit het onderzoek van WHITE en v. BEUKERING [2]) gebleken is, de chinhydronelectrode bij tropische gronden foutieve uitkomsten geeft; zulks als gevolg van de aanwezigheid van mangaanverbindingen [3]) in storende hoeveelheden.

Uit tabel 105 blijkt, dat de Nederlandsche grond Amerongen en de tropische gronden Marijke bovengrond, Serangdjaja II, Serangdjaja IV, in sterke mate afwijken van de overige. Het cijfer voor geadsorbeerd PO_4-ion werd dus bij deze gronden relatief te hoog bepaald.

Dan nog kunnen afwijkingen ontstaan, doordat bij het einde van de proef de adsorptie-reactie nog niet beëindigd is, zoodat geen goed beeld wordt verkregen omtrent het totale vermogen van den grond om PO_4-ionen te kunnen adsorbeeren en ook, *doordat in het reactiemilieu de calcium (Mg)-ionen-concentratie bij*

---

[1]) Zie over deze benaming nader op blz. 6.

[2]) WHITE, J. TH. en BEUKERING, J. VAN, Handel. 5e N.I. Nat. Wetenschappelijk Congres, Soerabaia 1928.

[3]) BRIOUX, CH. et PIEN, J., Transact. Sec. Comm. of the International Soc. of Soil Science, Groningen 1926, blz. 22.

HEINTZE, S. G. und CROWTHER, E. M., Verh. d. zw. Komm. d. Internat. Bodenk. Geselsch., Budapest, 1929, A 102.

TABEL 105.

Gronden (Soils)	pH-grond suspensie (pH-soil suspension) 1:2.5	pH-filtraat werkwijze *a*	pH-filtraat werkwijze *b*
Gronden afkomstig uit Nederland: (Dutch soils)			
Etten	5,1	5,5	5,5
Rha	6,8	5,8	5,8
Zeeland	6,2	5,6	5,6
Hedel	6,8	5,5	5,6
Amerongen	**4,8**	**5,2**	5,2
Bergen op Zoom I	6,9	5,5	5,6
Bergen op Zoom II	7,–	5,6	5,5
Didam	5,5	5,6	5,2
Zevenaar	5,6	5,4	niet bepaald
Druten	6,4	5,6	niet bepaald
Dreumel I	7,6	5,6	niet bepaald
Dreumel II	7,6	6,–	niet bepaald
Aalst	7,–	5,9	niet bepaald
Groningen I	7,2	6,–	niet bepaald
Groningen II	7,5	6,3	niet bepaald
Gronden afkomstig uit Nederlandsch-Indië: (Tropical soils)			
Soember bovengrond	7,2	5,8	6,2
ondergrond	5,–	5,5	5,9
Koenden bovengrond	6,7	5,8	6,4
ondergrond	7,1	5,8	6,3
Berdjo	6,7	5,8	5,9
Soo	6,1	5,8	6,1
Sermo bovengrond	6,4	5,8	6,3
ondergrond	6,5	5,7	6,2
Tjeloengan bovengrond	6,6	6,1	6,3
Djering O. bovengrond	6,6	5,7	5,9
ondergrond	7,–	5,6	5,9
Roode grond	7,2	5,6	niet bepaald
Marijke bovengrond	**4,7**	5,4	niet bepaald
Serangdjaja II	**4,2**	**4,1**	niet bepaald
Serangdjaja IV	**3,9**	**4,3**	niet bepaald

de verschillende gronden niet gelijk is. Tenslotte kan nog verwacht worden, dat bij de Nederlandsche en bij de tropische gronden, afwijkingen zullen voorkomen, die verband houden òf met de herkomst van den grond òf met veranderingen in de wijze van verweeren tengevolge van cultuurmaatregelen (men denke b.v. aan kalkbemesting).

Zooals uit de verschillende gegevens blijkt, bestaan onregelmatigheden in het verband tusschen het moleculaire quotiënt: $\frac{SiO_2}{Fe_2O_3 + Al_2O_3}$ en het aantal milliaeq. PO_4-ion die door den grond wordt geadsorbeerd. *Derhalve is een voorspelling van de PO_4-adsorptie op grond van een extractie volgens de methode van* VAN BEMMELEN, *niet mogelijk.* Wel is uit dit onderzoek duidelijk gebleken, dat de Nederlandsche gronden bij eenzelfde moleculair

quotient voor: $\frac{SiO_2}{Fe_2O_3 + Al_2O_3}$, een geringere adsorptie voor het PO_4-ion vertoonen dan de tropische en ook, dat bij de Nederlandsche gronden bij eenzelfde moleculair quotiënt voor: $\frac{SiO_2}{Fe_2O_3 + Al_2O_3}$ de hoeveelheid milliaeq. SiO_2 meer dan $Fe_2O_3 + Al_2O_3$, minder bedraagt dan bij de tropische. *Een en ander wordt veroorzaakt door verschil in verweeringswijze en herkomst van het grondmateriaal.*

In dit verband zij er hier nog eens op gewezen, dat reeds bij het uitwasschen van de overmaat NH_4NO_3 in den grond met 80% alcohol, gevonden werd, dat de *aard* van het kolloidale materiaal van de Nederlandsche en de tropische gronden verschillend is (zie blz. 11).

6. *De wijze waarop het PO_4 door den grond wordt vastgelegd.*

Teneinde in dit vraagstuk een nader inzicht te verkrijgen, werden de volgende proeven genomen.

Proef 84.

Telkens 10 g van een $CaCO_3$ vrijen grond (Koenden bovengrond, analyse nos 5/6) werden gedurende 4 uren op het kokende waterbad gedigereerd met 300 cc monocalciumfosfaatoplossing (waarin 1,634 milliaeq. PO_4-ion), onder eenige malen omroeren en bijvullen van het verdampte water. Vervolgens werd gefiltreerd door een membraanfilter, waarna met water werd uitgewasschen totdat $\pm$ 300 cc filtraat was verkregen. In het filtraat werd de hoeveelheid PO_4-ion bepaald. Daaruit werd berekend hetgeen door 10 g grond uit de monocalciumfosfaatoplossing was geadsorbeerd. Dit bedroeg 0,925 milliaeq.

De gronden op het membraanfilter werden daarna op twee wijzen gepercoleerd (zie *a* en *b*) en de percolatievloeistof geleidelijk afgezogen onder voorzorg, dat 250 cc percolaat in ongeveer 20 minuten werd verkregen.

a. Gepercoleerd werd met 3 $\times$ 250 cc H_2O, waarna in de opeenvolgende percolaten de hoeveelheid PO_4-ion werd bepaald. Dit bedroeg respect. 0,034; 0,026 en 0,020 milliaeq. — Daarop volgde percolatie met $\pm$150 cc $^1/_{10}$ N. NaOH [1]), waarna in het percolaat de hoeveelheid PO_4-ion werd bepaald. Dit bedroeg 0,418 milliaeq.

b. Achtereenvolgens werd gepercoleerd met 250 cc H_2O, 250 cc N. NaCl, en $\pm$ 150 cc $^1/_{10}$ N. NaOH [1]), waarbij de percolaten afzonderlijk werden opgevangen. Daarin werd de hoeveelheid PO_4-ion bepaald. Dit bedroeg respect. 0,028; 0,021 en 0,385 milliaeq.

Uit bovenstaande proef blijkt, dat het PO_4-ion niet door het chloor-ion wordt verdrongen. Derhalve is het onwaarschijnlijk, dat in den grond PO_4-ionen adsorptief gebonden zijn aan positief geladen ijzer- of aluminiumhydroxyde-deeltjes. Ook blijkt uit de proef, dat de door den grond gebonden PO_4-ionen, door overmaat OH-ionen vrijgemaakt worden.

De oorzaak hiervan is blijkbaar de chemische splitsing van ijzer- en aluminiumfosfaat in hare componenten.

---

[1]) Het was niet mogelijk om met meer dan 150 cc $^1/_{10}$ N. NaOH te percoleeren, aangezien de loog hoe langer hoe slechter doorliep en ten slotte op het membraanfilter stagneerde.

Teneinde de juistheid van deze veronderstelling ook nog met ander bewijsmateriaal aan te toonen, werd de volgende proef genomen.

Proef 85.

a. Bij kooktemperatuur werd ijzerfosfaat in zuur milieu neergeslagen, door toevoeging van een oplossing van NaH_2PO_4 aan die van $FeCl_3$. Het neerslag werd op een Buchnerfilter met water uitgewasschen totdat het filtraat chloor-vrij was. Vervolgens werd een weinig van het neerslag op een membraanfilter gebracht, waarna percolatie volgde met 3 × 250 cc H_2O en tenslotte met 150 cc $^1/_{10}$ N. NaOH. De percolatievloeistof werd ongeveer even snel afgezogen als bij de vorige proef (proef 84).

In de afzonderlijk opgevangen filtraten werd de hoeveelheid PO_4-ion bepaald. Dit bedroeg in milliaeq. respectievelijk 0,015; 0,013; 0,016; 2,119.

b. Bij kooktemperatuur werd aluminiumfosfaat in zuur milieu neergeslagen door toevoeging van een oplossing van NaH_2PO_4 aan die van $AlCl_3$. Het neerslag werd op een Buchnerfilter gebracht en met water uitgewasschen, totdat het filtraat chloor-vrij was. Vervolgens werd een weinig van het neerslag op een membraanfilter gebracht, waarna percolatie volgde met 3 × 250 cc H_2O en tenslotte met 150 cc $^1/_{10}$ N. NaOH. De percolatievloeistof werd op dezelfde wijze als bij *a* beschreven, afgezogen.

In de afzonderlijk opgevangen percolaten werd de hoeveelheid PO_4-ion bepaald. Dit bedroeg in milliaeq. respectievelijk sporen, sporen, sporen, 1,477.

Uit bovenstaande proef blijkt derhalve, dat versch neergeslagen ijzer- en aluminiumfosfaat door $^1/_{10}$ N. NaOH gemakkelijk ontleed worden. [1])

Hoewel uit de verschillende proeven en beschouwingen gebleken is, dat bij het schudden of het laten staan van den grond met een oplossing van monocalciumfosfaat „adsorptie" van PO_4-ionen niet mag worden uitgesloten, kan echter de conclusie worden getrokken, dat daarbij het PO_4-ion hoofdzakelijk in den vorm van ijzer- en aluminiumfosfaat (calciumfosfaat) wordt vastgelegd. Op de grootte van deze vastlegging hebben invloed: de met elkaar in reactie gebrachte reagentia (grond-monocalciumfosfaatoplossing) en de omstandigheden waaronder de reactie plaats vindt, zooals de temperatuur en de inwerkingsduur.

De reactie zelf kon niet tot een einde gebracht worden.

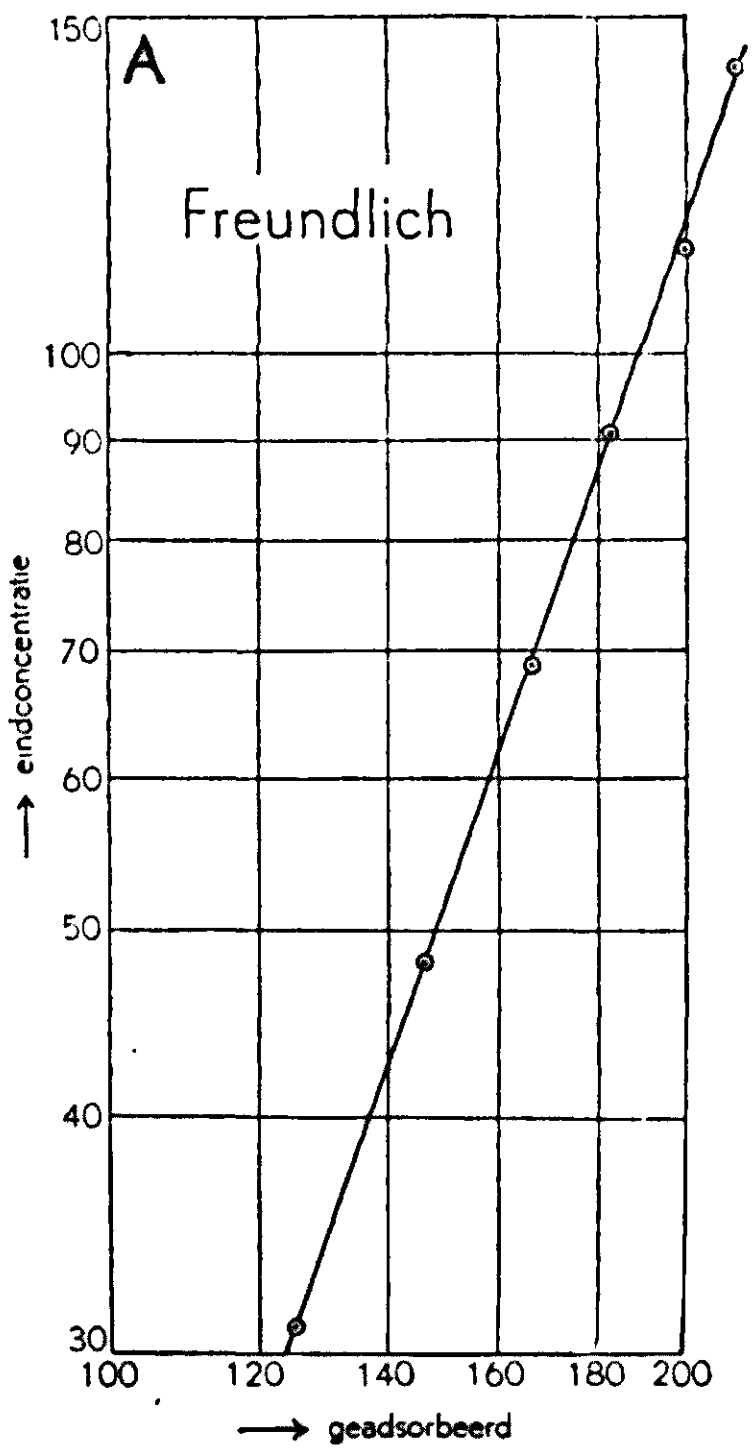
---

[1]) Het is echter niet uitgesloten, dat in het ijzer- of aluminiumfosfaatneerslag een geringe hoeveelheid adsorptief gebonden PO_4-ionen aanwezig zijn. Deze zullen bij de ontleding van de neerslagen door $^1/_{10}$ N. NaOH, eveneens in het percolaat terechtkomen.

GRAFIEK I

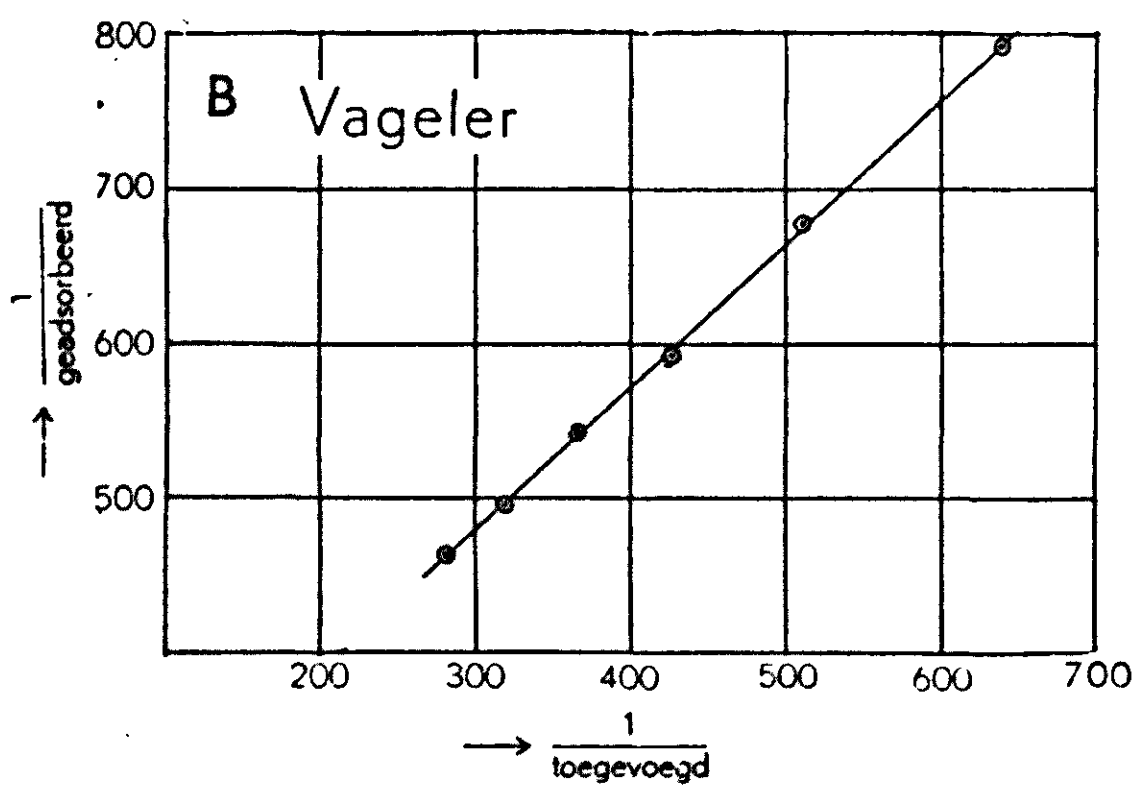
SOEMBER ONDERGROND

P_2O_5 varieerend — 1 uur schudden
H_2O varieerend
Grond constant (20 g)



No	H_2O in cc	Monocalciumfosfaat-oplossing		Eindconcentratie in mg neerslag				Gemiddeld geadsorb. PO_4-ion in mg neerslag	pH filtraat
		cc	Aequival. aan mg neerslag	1ste	2de	3de	gem.		
1	160	40	157.2	30	32	32	31.3	126	5.6
2	150	50	196.5	50	48	47	48.3	148	5.5
3	140	60	235.8	66	67	68	66.6	169	5.5
4	130	70	275.1	89	91	94	91.3	184	5.5
5	120	80	314.4	114	115	112	113.6	201	5.5
6	110	90	353.7	140	142	140	140.6	213	5.5

100 cc monocalciumfosfaatoplossing = aequival. aan 393 mg ammoniumfosformolybdaatneerslag (Lorenz) = = 0,167 milliaeq. PO_4-ion.



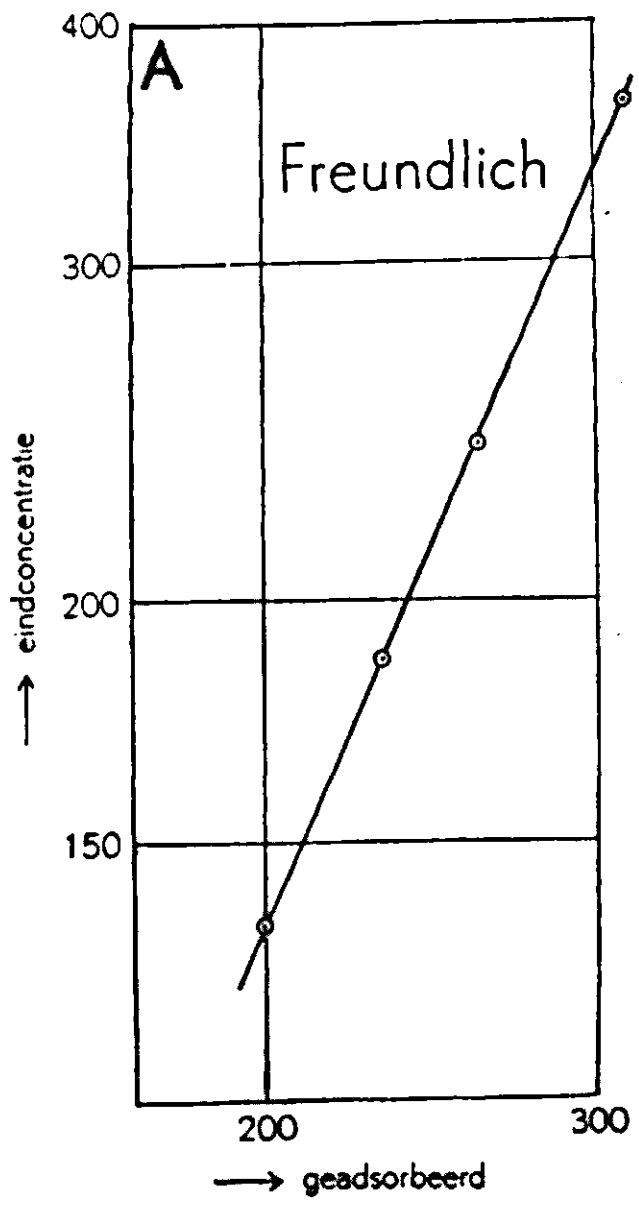
No	$\frac{1}{\text{geadsorbeerd}}$	$\frac{1}{\text{toegevoegd}}$
1	794×10^{-5}	636×10^{-5}
2	676	508
3	591	424
4	543	363
5	497	318
6	469	283

S berekend uit no 1–3 = 532 mg neerslag; S berekend uit no 1–5 = 497 mg neerslag;
S gemiddeld = 514 mg neerslag = 0,219 milliaeq. PO_4-ion

GRAFIEK II

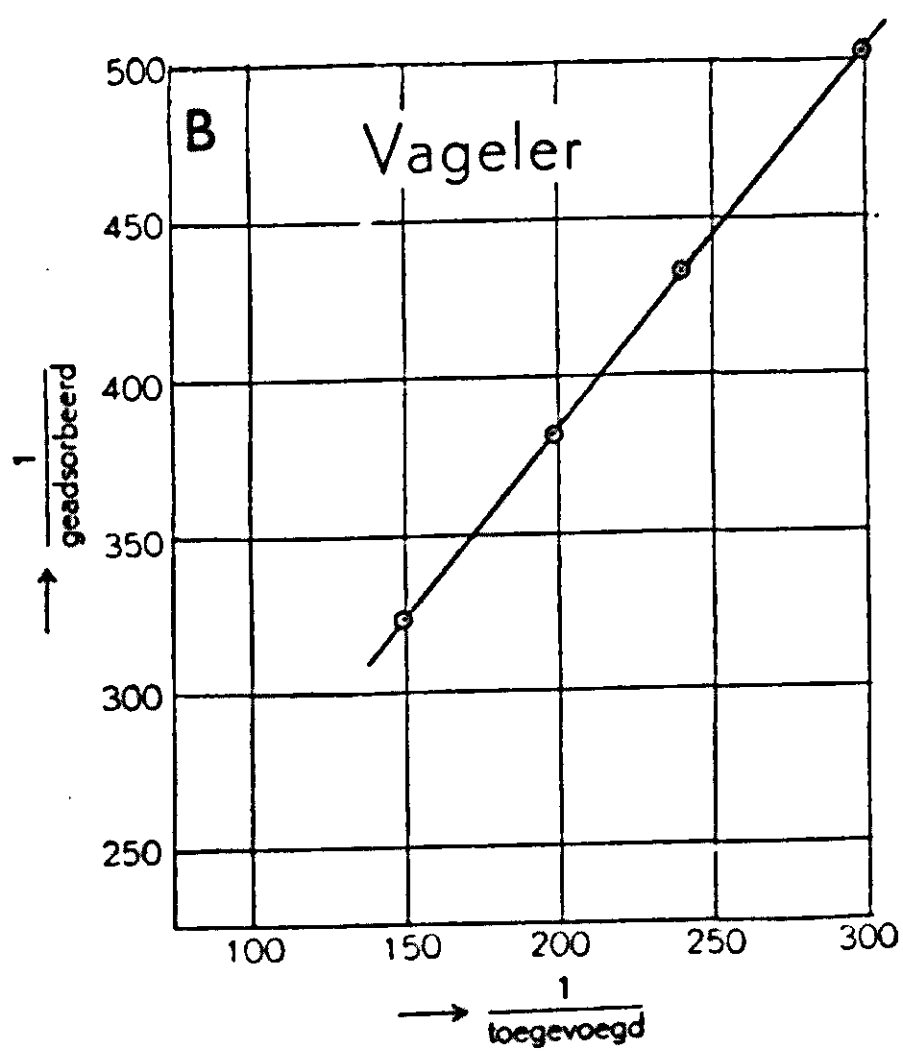
SOEMBER ONDERGROND

P_2O_5 varieerend — inwerkingsduur 24 uren
H_2O varieerend
Grond constant (20 gr)



No	H_2O in cc	Monocalcium-fosfaatoplossing		Eindconcentratie in mg neerslag				Gemiddeld geadsorb. PO_4-ion in mg neerslag	pH filtraat
		cc	Aequival. aan mg neerslag	1ste	2de	3de	gem.		
1	160	40	334,8	136	135	136	135,6	199	5,4
2	150	50	418,5	188	186	188	187,3	231	5,5
3	140	60	502,2	239	240	241	242,–	260	5,4
4	120	80	669,6	363	360	360	361,–	309	5,1

100 cc monocalciumfosfaatoplossing = aequival. aan 837 mg ammoniumfosformolybdaatneerslag (Lorenz) = = 0,356 milliaeq. PO_4-ion.



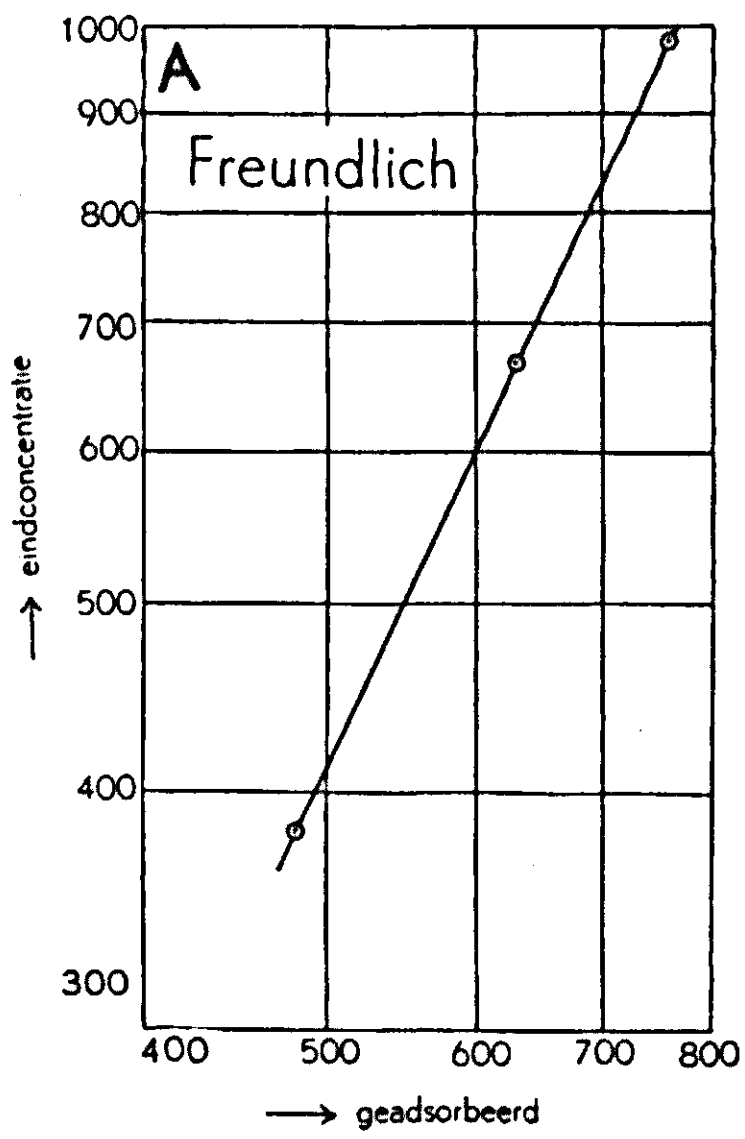
No	$\frac{1}{\text{geadsorbeerd}}$	$\frac{1}{\text{toegevoegd}}$
1	502×10^{-5}	299×10^{-5}
2	433	239
3	384	199
4	324	149

S berekend uit no 1–4 = 691 mg neerslag; S berekend uit no 2–5 = 713 mg neerslag;
S gemiddeld = 702 mg neerslag = 0,299 milliaeq. PO_4-ion

GRAFIEK III

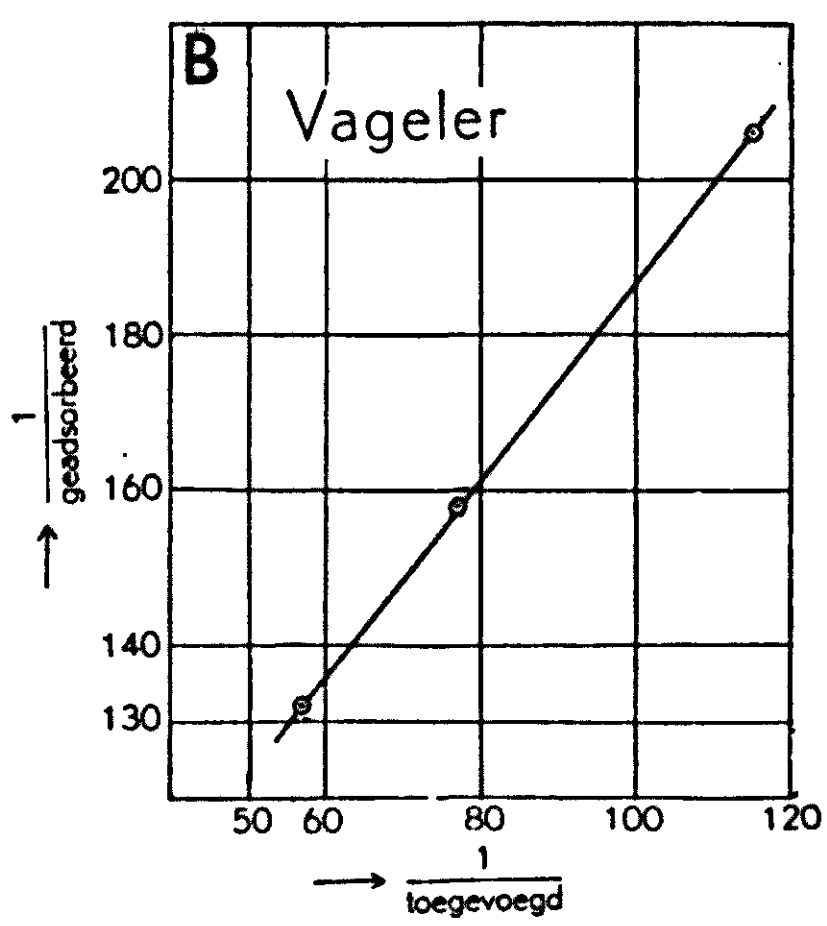
SOEMBER ONDERGROND
(z.g. „H. Klei")

P_2O_5 varieerend — 1 uur schudden
H_2O varieerend
Grond constant (20 gr)



No	H_2O in cc	Monocalcium-fosfaatoplossing		Eindconcentratie in mg neerslag				Gemiddeld geadsorb. PO_4-ion in mg neerslag	pH filtraat
		cc	Aequival. aan mg neerslag	1ste	2de	3de	gem.		
1	100	100	867,5	381	382	381	381,3	486	3,8
2	50	150	1301,2	670	670	668	669,3	632	3,7
3	--	200	1735,–	985	980	976	980,3	755	3 7

100 cc monocalciumfosfaatoplossing = aequival. aan 867,5 mg ammoniumfosformolybdaatneerslag (Lorenz) = 0,369 milliaeq. PO_4-ion.



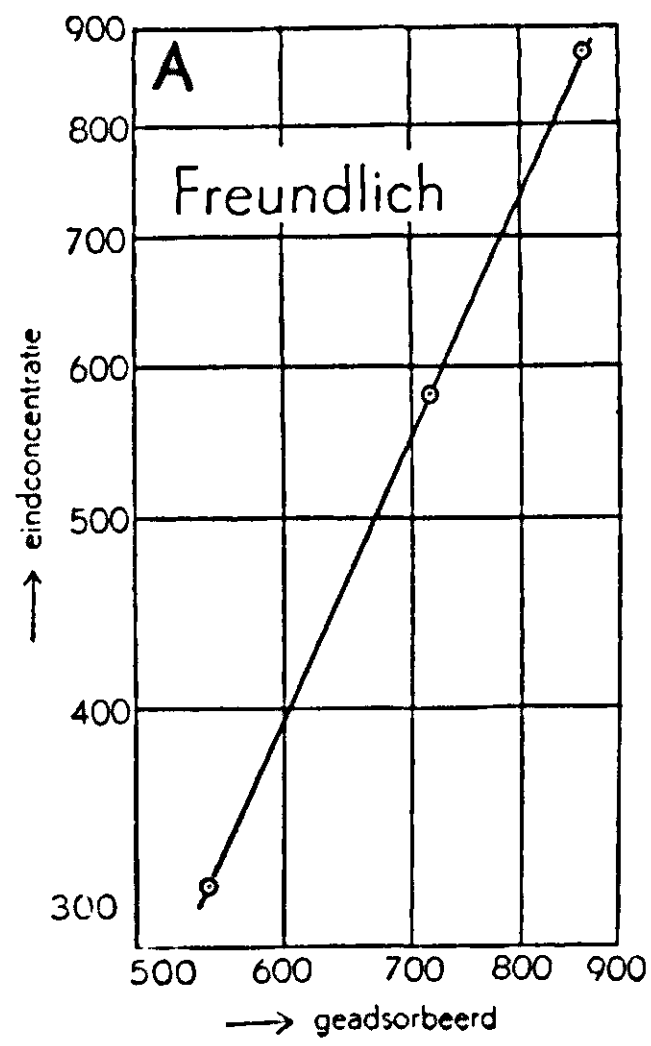
No	$\frac{1}{\text{geadsorbeerd}}$	$\frac{1}{\text{toegevoegd}}$
1	206×15^{-5}	115×10^{-5}
2	158	77
3	132	57

S berekend uit no 1–2 = 1583 mg neerslag; S berekend uit no 1–3 = 1691 mg neerslag;
S gemiddeld = 1637 mg neerslag = 0,697 milliaeq. PO_4-ion

GRAFIEK IV

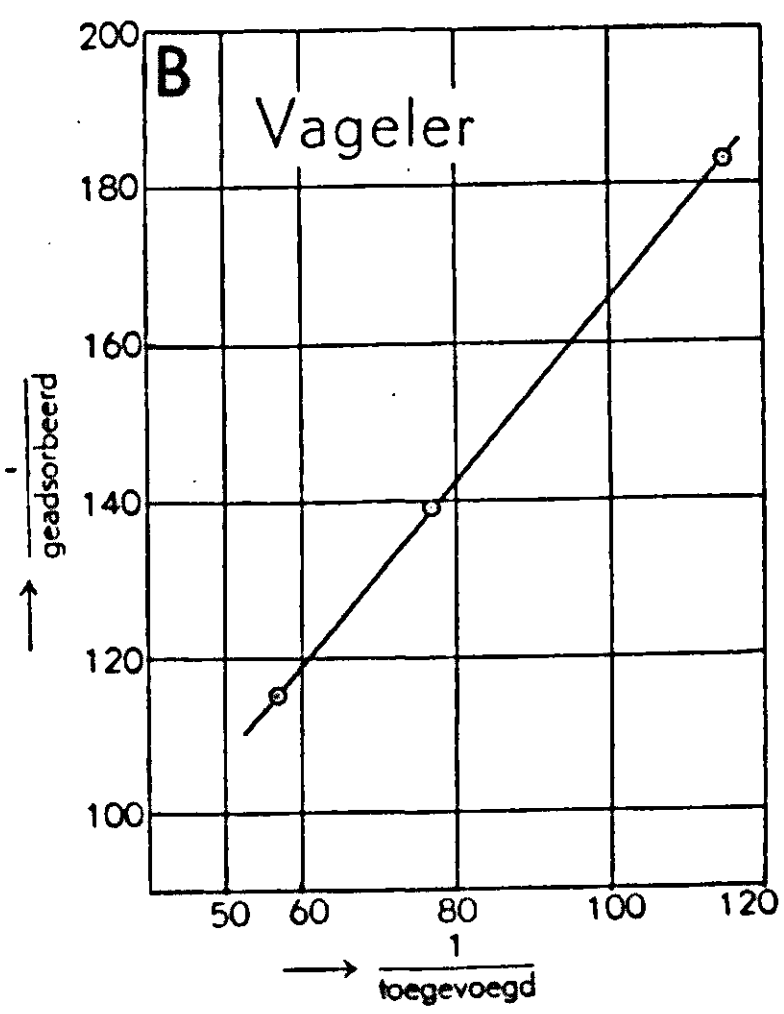
SOEMBER ONDERGROND
(z.g. „H Klei")

P_2O_5 varieerend — 6 uur schudden
H_2O varieerend
Grond constant (20 g)



No	H_2O in cc	Monocalcium-fosfaatoplossing		Eindconcentratie in mg neerslag				Gemiddeld geadsorb. PO_4-ion in mg neerslag	pH filtraat
		cc	Aequival. aan mg neerslag	1ste	2de	3de	gem.		
1	100	100	867,5	320	324	322	322,–	545	4,–
2	50	150	1301,2	580	585	579	581,3	720	3,9
3	–	200	1735,–	867	873	870	870,–	865	3,8

100 cc monocalciumfosfaatoplossing = aequival. aan 867,5 mg ammoniumfosformolybdaatneerslag (Lorenz) = 0,369 mililaeq. PO_4-ion.



No	$\frac{1}{\text{geadsorbeerd}}$	$\frac{1}{\text{toegevoegd}}$
1	183×10^{-5}	115×10^{-5}
2	139	77
3	115	57

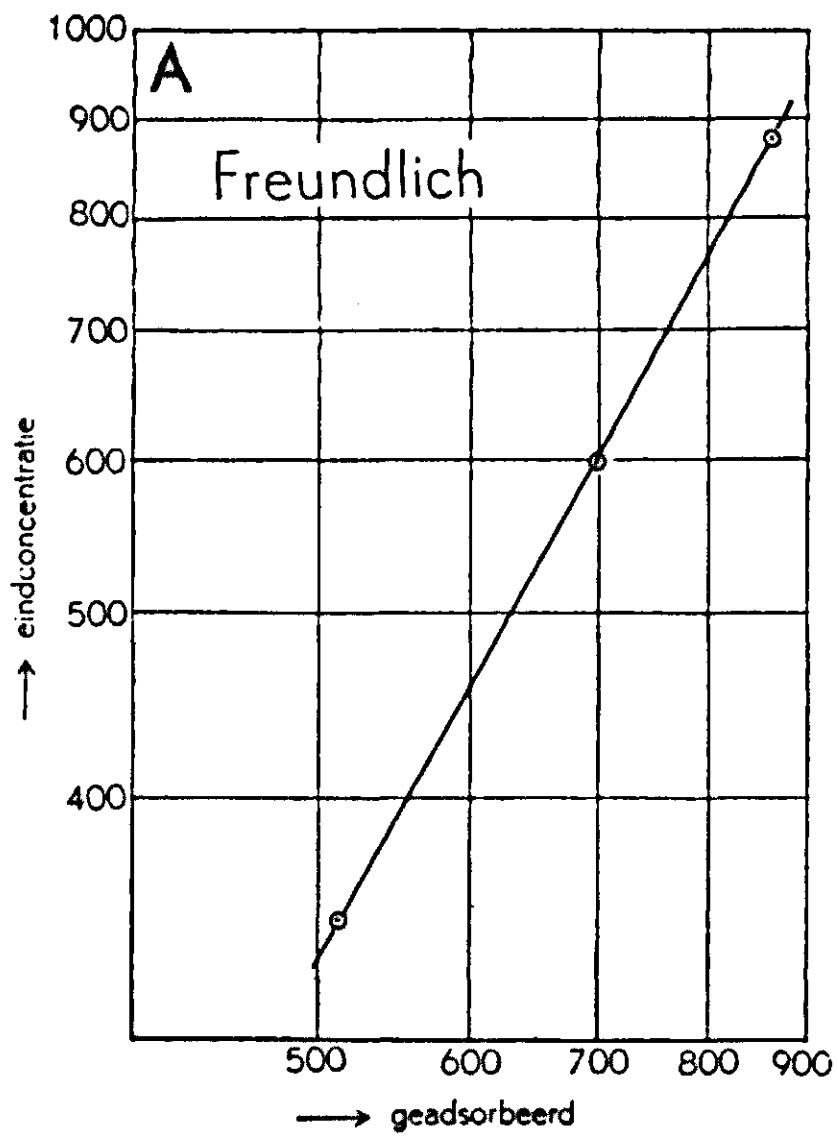
S berekend uit no 1–2 = 2012 mg neerslag; S berekend uit no 1–3 = 2095 mg neerslag;
S gemiddeld = 2053 mg neerslag = 0,875 milliaeq. PO_4-ion

GRAFIEK V

SOEMBER ONDERGROND

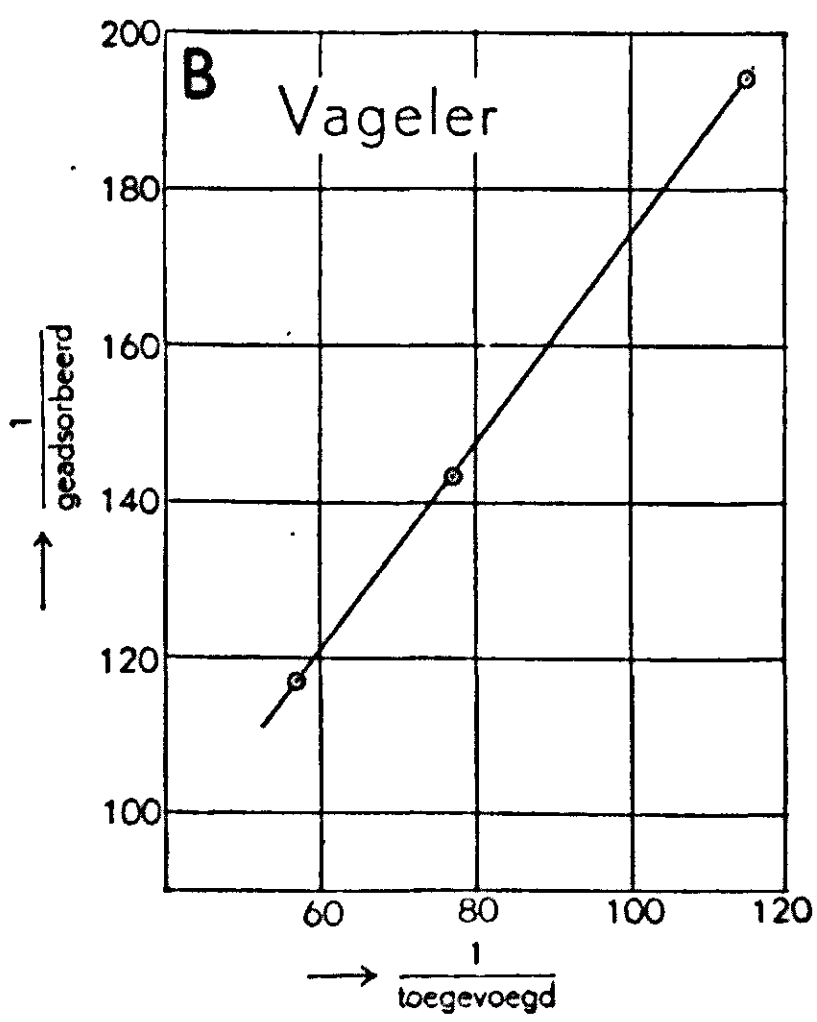
(z.g. „H Klei")

P_2O_5 varieerend — inwerkingsduur 24 uren
H_2O varieerend
Grond constant (20 g)



No	H_2O in cc	Monocalcium-fosfaatoplossing		Eindconcentratie in mg neerslag				Gemiddeld geadsorb. PO_4-ion in mg neerslag	pH filtraat
		cc	Aequival. aan mg neerslag	1ste	2de	3de	gem.		
1	100	100	867,5	350	356	351	352,3	515	3,9
2	50	150	1301,2	597	605	601	601,–	700	3,9
3	–	200	1735,–	878	880	875	877,6	857	3,8

100 cc monocalciumfosfaatoplossing = aequival. aan 867,5 mg ammoniumfosformolybdaatneerslag (Lorenz) = 0,369 milliaeq. PO_4-ion.



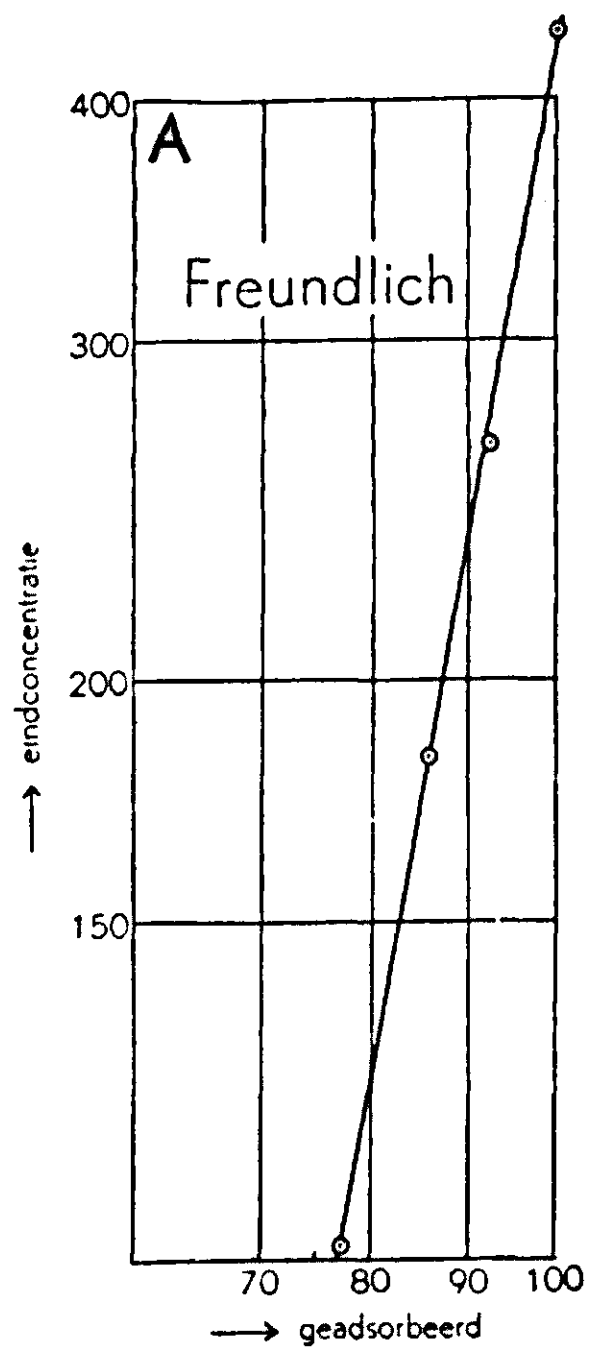
No	$\frac{1}{\text{geadsorbeerd}}$	$\frac{1}{\text{toegevoegd}}$
1	194×10^{-5}	115×10^{-5}
2	143	77
3	117	57

S berekend uit no 1–2 = 2485 mg neerslag; S berekend uit no 1–3 = 2551 mg neerslag;
S gemiddeld = 2518 mg neerslag = 1,073 milliaeq. PO_4-ion

GRAFIEK VI

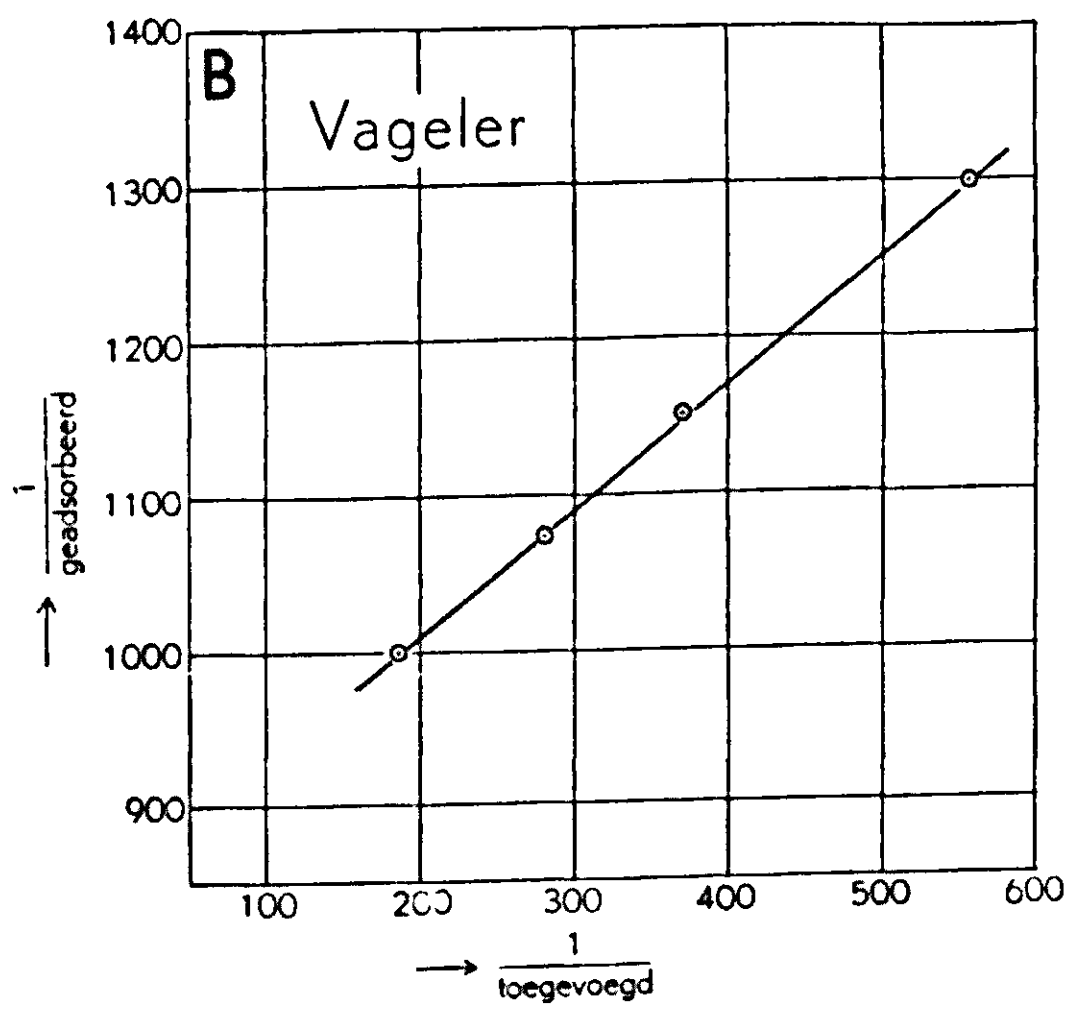
$Fe(OH)_3$ SUSPENSIE

P_2O_5 varieerend — 1 uur schudden
H_2O varieerend
$Fe(OH)_3$ suspensie constant (50 cc)



No	H_2O in cc	Monocalcium-fosfaatoplossing		Eindconcentratie in mg neerslag				Gemiddeld geadsorb. PO_4-ion in mg neerslag	pH filtraat
		cc	Aequival. aan mg neerslag	1ste	2de	3de	gem.		
1	150	50	179,3	102	103	101	102,3	77	6,3
2	125	75	268,9	181	182	183	182,-	87	6,3
3	100	100	358,5	266	265	266	265,6	93	6,2
4	50	150	537,8	436	438	439	437,6	100	6,2

50 cc $Fe(OH)_3$ suspensie = aequival. aan 10,4 mg Fe_2O_3.
100 cc monocalciumfosfaatoplossing = aequival. aan 358,5 mg ammoniumfosformolybdaatneerslag (Lorenz) = 0,153 milliaeq. PO_4-ion.



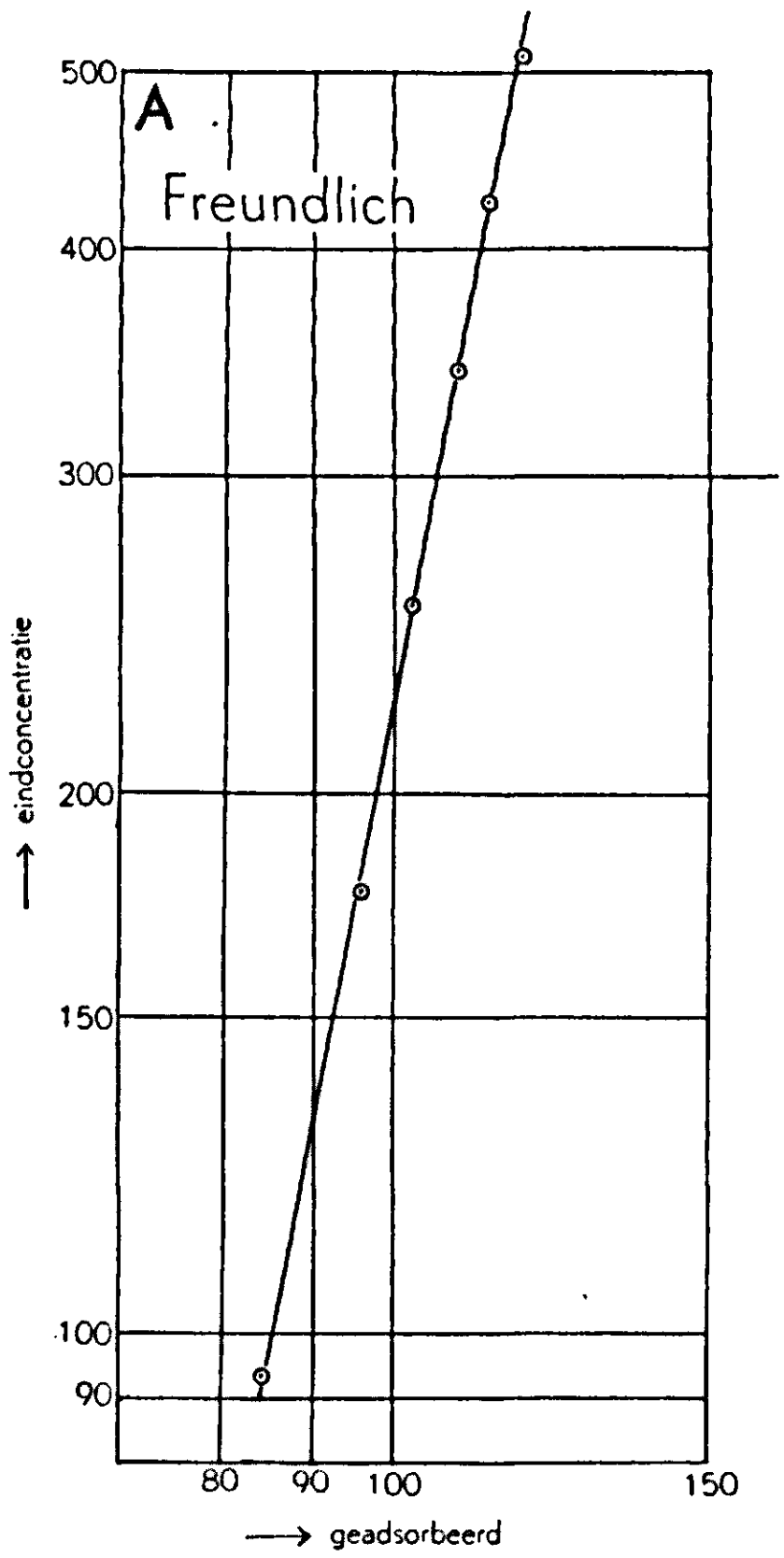
No	$\frac{1}{\text{geadsorbeerd}}$	$\frac{1}{\text{toegevoegd}}$
1	1299×10^{-5}	558×15^{-5}
2	1150	372
3	1075	279
4	1000	186

S berekend uit no 1–3 = 120 mg neerslag; S berekend uit no 2–4 = 131 mg neerslag;
S gemiddeld = 125 mg neerslag = 0,053 milliaeq. PO_4-ion

GRAFIEK VII

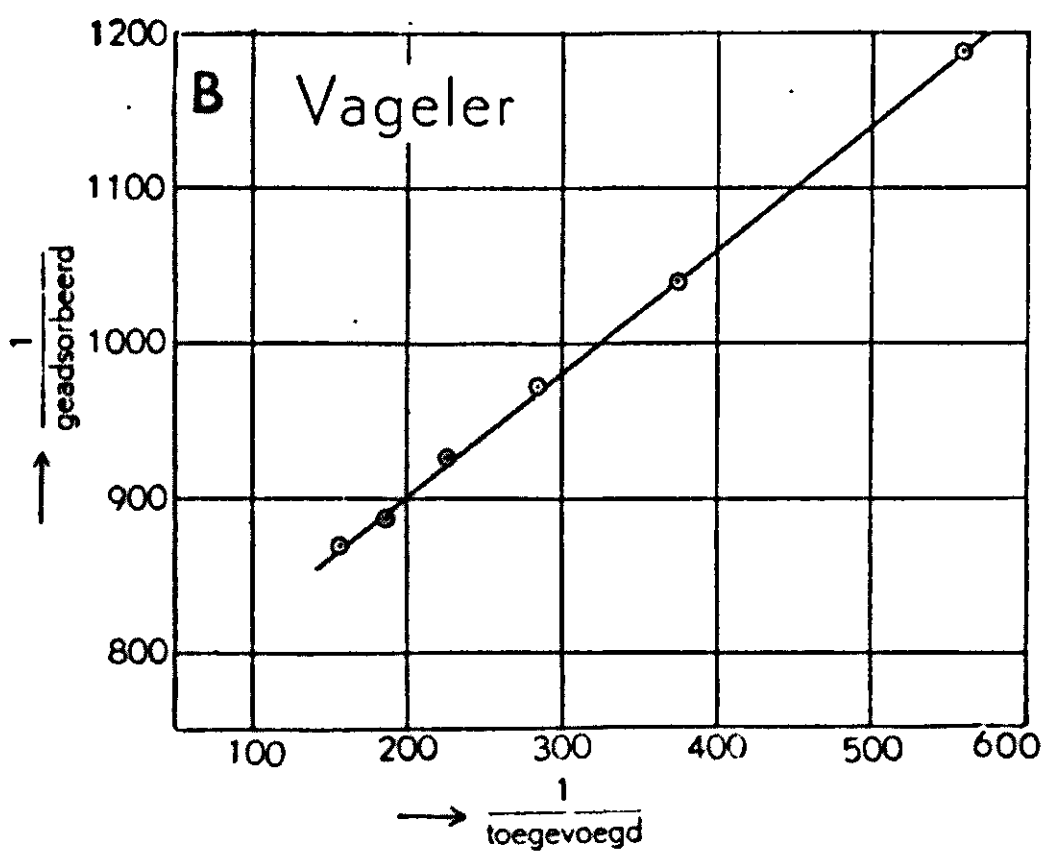
$Fe(OH)_3$ SUSPENSIE

P_2O_5 varieerend inwerkingsduur 24 uren
H_2O varieerend
$Fe(OH)_3$ suspensie constant (50 cc)



No	H_2O in cc	Monocalcium-fosfaatoplossing		Eindconcentratie in mg neerslag				Gemiddeld geadsorb. PO_4-ion in mg neerslag	pH filtraat
		cc	Aequival. aan mg neerslag	1ste	2de	3de	gem.		
1	150	50	179,3	95	94	97	95,3	84	6,4
2	125	75	268,9	174	173	176	173,–	96	6,3
3	100	100	358,5	254	257	256	255,6	103	6,2
4	75	125	448,1	339	340	341	340,–	108	6,2
5	50	150	537,8	427	424	424	425,–	113	6,1
6	25	175	627,4	512	513	512	512,3	115	6,1

50 cc $Fe(OH)_3$ suspensie aequival. aan 10,4 mg Fe_2O_3.
100 cc monocalciumfosfaatoplossing = aequival. aan 358,5 mg ammoniumfosformolybdaatneerslag (Lorenz) = 0,153 milliaeq. PO_4-ion.



No	$\frac{1}{\text{geadsorbeerd}}$	$\frac{1}{\text{toegevoegd}}$
1	1190×10^{-5}	558×10^{-5}
2	1042	372
3	971	279
4	926	223
5	885	186
6	870	159

S berekend uit no 1–2 = 132 mg neerslag; S berekent uit no 2–5 = 140 mg neerslag;
S gemiddeld = 136 mg neerslag = 0,058 milliaeq. PO_4-ion

BIJLAGE

OMSCHRIJVING VAN DE ONDERZOCHTE GRONDEN BENEVENS ENKELE GEGEVENS OVER DE PHYSISCHE EN CHEMISCHE SAMENSTELLING

Allereerst volgen eenige aanwijzingen over de gevolgde bepalingsmethoden:

Vochtgehalte. Zie blz. 8.

Slibanalyse. Zie blz. 73.

Humus. Dit werd bepaald volgens de methode ISCHTSCHEREKOW, waarvan een uitvoerige beschrijving te vinden is in K. K. GEDROIZ, „Chemische Bodenanalyse", blz. 28.

Gloeiverlies. Een bepaalde hoeveelheid grond werd nauwkeurig afgewogen en gedurende een uur in de moffeloven bij ± 600° C gegloeid. Uit de gewichtsvermindering werd, onder aftrek van het vocht- en humusgehalte, het gloeiverlies berekend.

Extractie met zoutzuur. Hierbij werd te werk gegaan, zooals op blz. 113 nader is uiteengezet.

Calcium carbonaat. Dit werd bepaald met het toestelletje van GEISSLER, waarvan een uitvoerige beschrijving te vinden is in het „Handboek voor de Suikerrietcultuur op Java", deel I van H. A. P. M. TERVOOREN.

H-ionen concentratie (pH). Voor deze bepaling zij verwezen naar blz. 118.

Alle cijfers zijn betrokken op „vochtvrijen" (zie blz. 8) grond.

Gronden afkomstig uit Nederland.

AALST. Kaliarme kleigrond afkomstig uit de omgeving van Aalst (Gelderland). *Kleur:* lichtbruin. *Structuur:* matig. *Bovengrond:* Het monster werd genomen van 0–40 cm.

Slibanalyse:

Diameter fractie in μ	%
>50	45.—
50–20	9,9
20–10	8,2
10–5	5,–
5–2	5,1
< 2	22,3
Totaal	94,5

Extractie met zoutzuur: 1 uur met HCl s.g. 1,035 bij 55° C: P_2O_5 = 0,108%, zie verder blz. 114.

Humus = 1,7%. pH grondsuspensie = 7.
$CaCO_3$ = sporen.

AMERONGEN. Zware humeuse onvruchtbare kleigrond, afkomstig uit de omgeving van Amerongen (Utrecht). Zeer oude rivierklei, in een dunne laag liggend op diluviaal zand; heeft jaren lang onder bosch gelegen. *Bovengrond:* Het monster werd genomen van 0–40 cm.

Slibanalyse:

Diameter fractie in μ	%
>50	30,9
50–10	5,8
10–5	7,9
5–2	11,–
< 2	40,5
Totaal	96,1

Extractie met zoutzuur: 1 uur met HCl s.g. 1,035 bij 55° C: P_2O_5 = 0,021%, zie verder blz. 114.

Humus = 2,6%. pH grondsuspensie = 4,8. $CaCO_3$ is afwezig.

BERGEN OP ZOOM, I. Zavelgrond, afkomstig uit de omgeving van Bergen op Zoom (Noord-Brabant). *Kleur:* donkergrijs. *Structuur:* los. *Bovengrond:* het monster werd genomen van 0–30 cm.

Extractie met zoutzuur: 1 uur met HCl s.g. 1,035 bij 55° C: P_2O_5 = 0,086%, zie verder blz. 114.

Humus = 1,5%. pH-grondsuspensie = 6,9. $CaCO_3$ = sporen.

BERGEN OP ZOOM, II. Zavelgrond, afkomstig uit de omgeving van Bergen op Zoom (Noord-Brabant). *Kleur:* donkergrijs. *Structuur:* los. *Bovengrond:* Het monster werd genomen van 0–30 cm.

Slibanalyse:

Diameter fractie in μ	%
>50	31,6
50–20	34,5
20–10	10,2
10–5	1,8
5–2	3.–
< 2	15,5
Totaal	96,6

Extractie met zoutzuur: 1 uur met HCl s.g. 1,035 bij 55° C: P_2O_5 = 0,083%, zie verder blz. 114.

Humus = 2%. pH grondsuspensie = 7. $CaCO_3$ = sporen.

BIESBOSCH. Humeuse zavelgrond, afkomstig uit de Nieuwe Bieschboschpolder (Zuid-Holland). *Kleur:* lichtbruin. *Structuur:* los. *Bovengrond:* Het monster werd genomen van 0–30 cm.

Slibanalyse:

Diameter fractie in μ	%
>50	21,1
50–20	16,8
20–10	17,2
10–5	8,4
5–2	9,9
< 2	20,8
Totaal	94,2

Humus = 1,8%. $CaCO_3$ = 7,8%.

DIDAM. Middelmatig vruchtbare, fijne zandgrond, ter plaatse vaak leemgrond genoemd, afkomstig uit de omgeving van Didam (Gelderland). *Kleur:* lichtbruin. *Structuur:* los. *Bovengrond:* Het monster werd genomen van 0–30 cm.

Slibanalyse:

Diameter fractie in μ	%
>50	70,1
50–10	15,–
10–5	1,4
5–2	2,7
< 2	6,9
Totaal	96,1

Extractie met zoutzuur: 1 uur met HCl s.g. 1,035 bij 55° C: P_2O_5 = 0,127%, zie verder blz. 114.

Humus = 1,3%. pH-grondsuspensie = 5,5. $CaCO_3$ is afwezig.

DREUMEL, I. Zavelgrond, afkomstig uit de omgeving van Dreumel (Gelderland). *Kleur:* lichtbruin. *Structuur:* los. *Bovengrond:* het monster werd genomen van 0–30 cm.

Slibanalyse:

Diameter fractie in μ	%
>50	53,4
50–20	12,8
20–10	5,6
10–5	5,2
5–2	3,4
< 2	14,2
Totaal	94,6

Extractie met zoutzuur: 1 uur met HCl s.g. 1,035 bij 55° C: P_2O_5 = 0,115%, zie verder blz. 114.

Humus = 1,4%. pH grondsuspensie = 7,6. $CaCO_3$ = 4,1%.

DREUMEL II., Lichte kleigrond, afkomstig uit de omgeving van Dreumel (Gelderland). *Kleur:* lichtbruin. *Structuur:* los. *Bovengrond:* het monster werd genomen van 0–30 cm.

Slibanalyse:

Diameter fractie in μ	%
>50	35,–
50–20	18,5
20–10	7,6
10–5	6,8
5–2	6,8
< 2	24,9
Totaal	99,16

Extractie met zoutzuur: 1 uur met HCl s.g. 1,035 bij 55° C: P_2O_5 = 0,175%, zie verder blz. 114.

Humus = 1,8%. pH grondsuspensie = 7,6. $CaCO_3$ = 2,3%.

DRUTEN. Middelmatig vruchtbare, lichte zavelgrond, afkomstig uit de omgeving van Druten (Gelderland). *Kleur:* grijsbruin. *Structuur:* los. *Bovengrond:* het monster werd genomen van 0–30 cm.

Slibanalyse:

Diameter fractie in μ	%
>50	63,9
50–10	13,4
10–5	4,5
5–2	4,5
< 2	13,2
Totaal	99,5

Extractie met zoutzuur: 1 uur met HCl s.g. 1,035 bij 55° C: P_2O_5 = 0,221%, zie verder blz. 114.

Humus = 1,8%. pH grondsuspensie = 6,4. $CaCO_3$ = sporen.

ETTEN. Zware kleigrond, afkomstig uit de omgeving van Etten bij Ter-Borg (Gelderland). Typische oude IJsselklei. *Kleur:* lichtbruin. *Structuur:* matig. *Bovengrond:* het monster werd genomen van 0–30 cm.

Slibanalyse:

Diameter fractie in μ	%
>50	35,8
50–10	7,2
10–5	6,5
5–2	7,9
< 2	36,2
Totaal	93,6

Extractie met zoutzuur:

	HCl s.g. 1.035 ½ uur bij 55° C. %	HCl s.g. 1,035 1 uur bij 55° C %	HCl 25 % 1 uur bij ± 100° C %
SiO_2	0,94	0,94	4,33
Fe_2O_3	2,28	2,70	5,01
Al_2O_3	0,71	0,90	2,97
$\frac{SiO_2}{Al_2O_3}$	2,2–	1,8	2,5
$\frac{SiO_2}{Fe_2O_3+Al_2O_3}$	0,7	0,6	1,2
P_2O_5	0,061	0,064	0,137

Humus = 2,6%. pH grondsuspensie = 5,1. $CaCO_3$ is afwezig.

GRONINGEN, I. Lichte zavelgrond, afkomstig uit de omgeving van Pieterburen (Groningen). Typische lichte wadgrond. *Kleur:* grijsbruin. *Structuur:* los. *Bovengrond:* het monster werd genomen van 0–30 cm.

Slibanalyse:

Diameter fractie in μ	%
>50	53,5
50–20	24,3
20–10	4,6
10–5	3,–
5–2	3,2
< 2	7,7
Totaal	96,3

Extractie met zoutzuur: 1 uur met HCl s.g. 1,035 bij 55° C: P_2O_5 = 0,069%, zie verder blz. 114.

Humus = 1,6%. pH grondsuspensie = 7,2. $CaCO_3$ = sporen.

GRONINGEN, II. Lichte vruchtbare kleigrond, afkomstig uit de omgeving van Pieterburen (Groningen). *Kleur:* grijsbruin. *Structuur:* los. *Bovengrond:* het monster werd genomen van 0–30 cm.

Slibanalyse:

Diameter fractie in μ	%
>50	30,8
50–20	32,6
20–10	8,2
10–5	3,8
5–2	3,–
< 2	19,9
Totaal	98,3

Extractie met zoutzuur: 1 uur met HCl s.g. 1,035 bij 25° C: P_2O_5 = 0,079%, zie verder blz. 114.

Humus = 1,8%. pH grondsuspensie = 7,5. $CaCO_3$ = 0,6%.

HEDEL. Lichte kleigrond, afkomstig uit de omgeving van Hedel aan de Maas (Gelderland). Op deze grond werd door de Kali-Mij het bekende proefveld aangelegd. *Kleur:* donkerbruin. *Structuur:* los. *Bovengrond:* Het monster werd genomen van 0–30 cm.

Slibanalyse:

Diameter fractie in μ	%
>50	59,6
50–20	8,8
20–10	6,8
10–5	3,2
5–2	3,6
< 2	16,2
Totaal	98,2

Extractie met zoutzuur: 1 uur met HCl s.g. 1,035 bij 55° C: P_2O_5 = 0,100%, zie verder blz. 114.

Humus = 1,2%. pH grondsuspensie = 6,8. $CaCO_3$ is afwezig.

OUDE MOLEN. Kleigrond, afkomstig uit de omgeving van Oude Molen aan de Maas, ten W. van 's Hertogenbosch (Noord-Brabant). *Kleur:* donkerbruin. *Structuur:* los. *Bovengrond:* Het monster werd genomen van 0–30 cm.

Slibanalyse:

Diameter fractie in μ	%
>50	18,–
50–20	19,9
20–10	14,–
10–5	6,4
5–2	7,6
< 2	31,1
Totaal	97,–

Humus = 2%. $CaCO_3$ = 3,4%.

RHA. Lichte typische oude IJsselklei, liggende op diluviaal zand, afkomstig uit de omgeving van Rha bij Steenderen (Gelderland). *Kleur:* lichtbruin. *Structuur:* los. *Bovengrond:* Het monster werd genomen van 0–30 cm.

Slibanalyse:

Diameter fractie in μ	%
>50	49,6
50–10	13,8
10–5	8,7
5–2	4,1
< 2	20,5
Totaal	96,7

Extractie met zoutzuur: 1 uur met HCl s.g. 1,035 bij 55° C: P_2O_5 = 0,083%, zie verder blz. 114.

Humus = 1,5%. pH grondsuspensie = 6,8.
$CaCO_3$ = sporen.

ZEELAND. Zeer fijne, slempige, lichte kleigrond, afkomstig uit de omgeving van 's Heere Abtskerke bij Goes (Zeeland). *Kleur:* donkergrijs. *Structuur:* los. *Bovengrond:* Het monster werd genomen van 0–30 cm.

Slibanalyse:

Diameter fractie in μ	%
>50	26,8
50–20	27,9
20–10	15,6
10–5	4,4
5–2	3,4
< 2	16,6
Totaal	95,7

Extractie met zoutzuur: 1 uur met HCl s.g. 1,035 bij 55° C: P_2O_5 = 0,060%, zie verder blz. 114.

Humus = 2,5%. pH grondsuspensie = 6,2.
$CaCO_3$ = sporen.

ZEVENAAR. Zware kleigrond, afkomstig uit de omgeving van Zevenaar (Gelderland). *Kleur:* lichtbruin. *Structuur:* matig. *Bovengrond:* Het monster werd genomen van 0–30 cm.

Slibanalyse:

Diameter fracite in μ	%
>50	9,1
50–20	7,–
20–10	14,–
10–5	13,2
5–2	12,5
< 2	39,8
Totaal	95,6

Extractie met zoutzuur: 1 uur met HCl s.g. 1,035 bij 55° C: P_2O_5 = 0,096%, zie verder blz. 114.

Humus = 2,4%. pH grondsuspensie = 5,6.
$CaCO_3$ is afwezig.

Gronden afkomstig uit Nederlandsch-Indië.

BERDJO. Vruchtbaar slib, afkomstig van den Goenoeng (heuvel) Berdjo en afgezet in het areaal behoorende tot de suikerfabriek Rewoeloe, (Djocjakarta), Java. *Kleur:* donkergeel. *Structuur:* los.

Slibanalyse:

Diameter fractie in μ	%
>50	68,5
50–20	11,9
20–10	6,6
10–5	3,–
5–2	3,3
< 2	6,4
Totaal	99,7

Extractie met zoutzuur:

	HCl SG 1.035 1 uur bij 55° C %	HCl 25 % 1 uur bij ± 100° C %
SiO_2	3,75	11,14
Fe_2O_3	2,08	6,15
Al_2O_3	1,26	5,20
$\frac{SiO_2}{Al_2O_3}$	5,–	3,6
$\frac{SiO_2}{Fe_2O_3+Al_2O_3}$	2,4	2,1
Mn_3O_4	0,04	0,18
CaO	0,66	1,–
MgO	1,07	2,12
P_2O_5	0,045	0,075

Humus = 0,6%. Gloeiverlies = 4,8%.
pH grondsuspensie = 6,7. $CaCO_3$ is afwezig.

DJERING OOST. Zware, middelmatig vruchtbare kleigrond, afkomstig van het areaal behoorende tot de suikerfabriek Rewoeloe, (Djocjakarta), Java. *Kleur:* zwartgrijs. *Structuur:* compact. *Bovengrond:* Het monster werd genomen van 0–40 cm. *Ondergrond:* Het monster werd genomen van 40–80 cm.

Slibanalyse:

Diameter fractie in μ	Bovengrond %	Ondergrond %
>50	29,8	13,7
50–20	10,8	9,3
20–10	16,–	13,8
10– 5	6,0	7,5
5– 2	7,6	10,9
< 2	29,8	45,3
Totaal	100,0	100,5

Extractie met zoutzuur:

	BOVENGROND			ONDERGROND	
	HCl s.g. 1.035 ½ uur bij 55° C %	HCl s.g. 1,035 1 uur bij 55° C %	HCl 25 % 1 uur bij ± 100° C %	HCl s.g. 1,035 1 uur bij 55° C %	HCl 25 % 1 uur bij ± 100° C %
SiO_2	1,45	1,42	10,23	2,14	16,32
Fe_2O_3	0,47	0,50	4,34	0,46	5,46
Al_2O_3	0,86	0,82	5,58	1,35	9,38
$\frac{SiO_2}{Al_2O_3}$	2,8	3,–	3,1	2,7	3,–
$\frac{SiO_2}{Fe_2O_3+Al_2O_3}$	2,1	2,1	2,1	2,2	2,2
Mn_3O_4	niet bepaald	0,11	0,22	0,06	0,25
CaO	,,	0,42	0,78	0,50	0,65
MgO	,,	0,08	0,22	0,17	0,32
P_2O_5	0,019	0,021	0,038	0,007	0,028

Bovengrond: Humus = 0,8%. pH grondsuspensie = 6,6. $CaCO_3$ is afwezig.
Ondergrond: Humus = 0,3%. pH grondsuspensie = 7.–. $CaCO_3$ is afwezig.

GAMPLONG WEST. Zware mergelklei, afkomstig van het areaal behoorende tot de suikerfabriek Sedayoe (Djocjakarta, Java) en aangegeven als middelmatig tot weinig vruchtbaar. *Kleur:* zwartgrijs. *Structuur:* compact. *Bovengrond:* Het monster werd genomen van 0–20 cm. *Ondergrond:* Het monster werd genomen van 30–80 cm. De ondergrond bevatte kleine witte concreties, hoofdzakelijk bestaande uit Calciumcarbonaat. Daarnaast ook nog hagelvormige concreties van ijzer en mangaan.

Slibanalyse:

Diameter fractie in μ	Bovengrond %	Ondergrond %
>50	11,–	11,1
50–20	7,7	3,6
20–10	10,4	13,6
10–5	7,2	6,8
5–2	7,6	8.–
< 2	55,5	56,3
Totaal	99,4	99,4

Bovengrond: Humus = 1,3%. $CaCO_3$ = sporen.
Ondergrond: Humus = 1%. $CaCO_3$ = 0,4%.

KOENDEN. Zware middelmatig vruchtbare grond, vermengd met slib van de Goenoeng (heuvel) Berdjo, afkomstig van het areaal behoorende tot de suikerfabriek Rewoeloe (Djocjakarta), Java. *Kleur:* bruin. *Structuur:* compact. *Bovengrond:* Het monster werd genomen van 0–50 cm. *Ondergrond:* Het monster werd genomen van 50–100 cm.

De ondergrond bevatte vele concreties [1]) met een grillig gevormd uiterlijk, die bij samendrukken gemakkelijk uitéénvielen in een fijn poeder, waarin verschillende witte en donkere punten voorkwamen. Teneinde een inzicht te verkrijgen omtrent de chemische samenstelling van de concreties en de erbij behoorende boven- en ondergrond, werden zoowel de concreties als de boven- en ondergrond, behandeld volgens de loogextractiemethode omschreven op blz. 117 en de zoutzuur-(loog)extractiemethode omschreven op blz. 113.

Extractie met NaOH s.g. 1,04. 10 minuten bij 55° C.:

	Bovengrond %	Ondergrond %	Concretie %
SiO_2	0,25	0,55	1,–
Al_2O_3	0,04	0,26	0,27
Totaal	0,29	0,81	1,27

Moleculair quotient: $\frac{SiO_2}{Al_2O_3}$

Bovengrond: niet uitgerekend (zie blz. 117)
Ondergrond: = 3,6
Concreties = 6,3

[1]) Het is de vraag of hier van concreties in eigenlijken zin gesproken mag worden; immers, het is zeer goed mogelijk, dat we hier te maken hebben met doorverweerde gesteenteresten (het soort gesteente kon niet meer vastgesteld worden).

Uit het hooge verhoudingscijfer voor het moleculaire quotient: $\frac{SiO_2}{Al_2O_3}$ blijkt, dat zoowel in den ondergrond als in de concreties, een grootere hoeveelheid vrij kiezelzuur voorkomt, dan in den bovengrond.

Extractie met zoutzuur:

	BOVENGROND upper-soil		ONDERGROND sub-soil		CONCRETIE concretion	
	HCl s.g. 1,035 1 uur bij 55° C %	HCl 25 % 1 uur bij ± 100° C %	HCl s.g. 1,035 1 uur bij 55° C %	HCl 25 % 1 uur bij ± 100° C %	HCl s.g. 1,035 1 uur bij 55° C %	HCl 25 % 1 uur bij ± 100° C %
SiO_2	2,–	13,39	2,62	21,40	4,39	21,06
Fe_2O_3	1,68	7,08	2,03	8,07	4,03	9,23
Al_2O_3	1,–	7,67	1,85	16,45	2,06	15,98
$\frac{SiO_2}{Al_2O_3}$	3,3	3,–	2,4	2,2	3,6	2,2
$\frac{SiO_2}{Fe_2O_3+Al_2O_3}$	1,6	1,9	1,4	1,7	1,6	1.6
Mn_3O_4	0,18	0,26	0,11	0,12	0,30	1,49
CaO	0,46	1,11	0,53	1,02	0,63	0,87
MgO	0,20	0,40	0,20	0,25	0,17	0,26
Na_2O	0,03	0,10	0,06	0,06	niet bepaald	0,09
P_2O_5	0,022	0,035	0,012	0,600	0,020	0,100

Uit bovenstaande cijfers kan de conclusie getrokken worden, dat in de concreties ophoopingen voorkomen van ijzerhydroxyde, mangaanhydroxyde en kiezelzuur.

Teneinde na te gaan of de concreties in staat zijn om kationen te adsorbeeren, werden de volgende proeven genomen:

a. 10 g vochtvrije concretie (vermengd met kwartszand) werd gepercoleerd met ½ N. Ca-acetaat oplossing (rose op P.P.), totdat het filtraat eveneens rose reageerde op P.P. Het filtraat werd met loog getitreerd tot kleuromslag op P.P. Dit bedroeg 4,8 milliaeq. op 100 g vochtvrije concretie. Vervolgens werd het overtollige Ca-acetaat uitgewasschen met water, waarna percolatie volgde met 250 cc ½ N. NH_4NO_3. In het percolaat werd calcium bepaald. Dit bedroeg 32,6 milliaeq. op 100 g vochtvrije concretie. Het overtollige NH_4NO_3 werd uitgewasschen met 80% alcohol, waarna percolatie volgde met 250 cc ½ N. $BaCl_2$. In het filtraat werd de hoeveelheid NH_4-ion bepaald. Gevonden werd 24,3 milliaeq. op 100 g vochtvrije concretie. Het overtollige $BaCl_2$ werd uitgewasschen met H_2O, waarna percolatie volgde met 250 cc $^1/_{20}$ N. HCl. In het filtraat werd Barium bepaald. Het resultaat was 24,1 milliaeq. op 100 g vochtvrije concretie.

b. 10 g vochtvrije concretie, (vermengd met kwartszand) werd zoolang gepercoleerd met ½ N. NH_4NO_3, totdat 250 cc percolaat was verkregen. In het filtraat werd calcium en magnesium bepaald. Dit bedroeg respectievelijk 18,– en 3,6 milliaeq. op 100 g vochtvrije concretie. Het overtollige NH_4NO_3 werd uitgewasschen met 80% alcohol, waarna percolatie volgde met 250 cc $^1/_{20}$ N. HCl. In het filtraat werd de hoeveelheid NH_4-ion bepaald. Gevonden werd 23,5 milliaeq. op 100 g vochtvrije concretie.

Zooals uit bovenstaande proeven blijkt, is bij de concreties het vermogen tot omwisseling van kationen aanwezig. De gevonden cijfers voor geadsorbeerd kation, komen overeén met die van Koenden ondergrond analyse nos 7/8 (zie blz. 26 en 89).

Slibanalyse:

Diameter fractie in μ	Bovengrond %	Ondergrond %
>50	21,4	24,4
50–20	14,9	9,8
20–10	8,6	7,7
10–5	7,7	6,9
5–2	9,2	7,9
<2	38,6	45,–
Totaal	100,4	101,7

Bovengrond: Humus = 0,4%. Gloeiverlies = 6,4% pH grondsuspensie = 6,7.
Ondergrond: Humus = 0,3%. Gloeiverlies = 9,4%. pH grondsuspensie = 7,1.
Conrecties: Humus = 0,1%. Gloeiverlies =10,7%. , niet bepaald.
$CaCO_3$ bij alle afwezig.

MARIJKE. Vruchtbare kleigrond, afkomstig uit de omgeving van Langkat (O.kust van Sumatra). *Kleur:* bruin. *Structuur:* los. *Bovengrond:* Het monster werd genomen van 0–20 cm. *Ondergrond:* Het monster werd genomen van 20–40 cm.

Slibanalyse:

Diameter fractie in μ	Bovengrond %	Ondergrond %
>50	19,9	24,–
50–20	7,3	7,4
20–10	9,4	14,–
10–5	10,–	6,4
5–2	13,2	4,8
< 2	37,1	43,4
Totaal	96,9	100,–

Extractie met zoutzuur. Bovengrond: 1 uur met HCl s.g. 1,035 bij 55° C: P_2O_5 = 0,078%, zie verder blz. 114.

Bovengrond: Humus = 4,9%; pH grondsuspensie = 4,7%. $CaCO_3$ is afwezig.
Ondergrond: Humus = 0,6%; pH grondsuspensie = 4,5%. $CaCO_3$ is afwezig.

ROODE GROND (*bovengrond*). Afkomstig uit de omgeving van de desa Patoek nabij het Zuidergebergte, (Djocjakarta), Java. *Kleur:* rood. *Structuur:* los. *Slibanalyse:* Zie de cijfers op blz. 79.

Extractie met zoutzuur: 1 uur met HCl s.g. 1,035 bij 55° C: P_2O_5 = 0,008%, zie verder blz. 114.

Humus = 0,6%. pH grondsuspensie = 7,2. $CaCO_3$ is afwezig.

SERANGDJAJA, II. Humeuse zandgrond, afkomstig uit de omgeving van Koeala Simpang (Z. Atjeh), Sumatra. *Kleur:* donkerbruin. *Structuur:* los. *Bovengrond:* Het monster werd genomen van 0–20 cm.

Slibanalyse:

Diameter fractie in μ	%
>50	30,5
50–20	14,9
20–10	12,8
10–5	7,6
5–2	4,–
< 2	22,8
Totaal	92,6

Extractie met zoutzuur: 1 uur met HCl s.g. 1,035 bij 55° C: P_2O_5 = 0,011%, zie verder blz. 114.

Humus = 4,9%. pH grondsuspensie = 4,2. $CaCO_3$ is afwezig.

SERANGDJAJA, IV. Humeuse zandgrond, afkomstig uit de omgeving van Koeala Simpang (Z.Atjeh), Sumatra. *Kleur:* donkerbruin. *Structuur:* los. *Bovengrond:* Het monster werd genomen van 0–20 cm.

Slibanalyse:

Diameter fractie in μ	%
>50	24,8
50–20	16,5
20–10	11,4
10–5	8,4
5–2	9,6
<2	21,1
Totaal	91,8

Extractie met zoutzuur: 1 uur met HCl s.g. 1,035 bij 55° C: P_2O_5 = 0,015%, zie verder blz. 114.

Humus = 5,2%. pH grondsuspensie = 3,9. $CaCO_3$ is afwezig.

SERMO. Zware roode onvruchtbare kleigrond, afkomstig van het areaal behoorende tot de suikerfabriek Sedayoe (Djocjakarta), Java. *Kleur:* donkerbruinrood. *Structuur:* compact. *Bovengrond:* Het monster werd genomen van 0–40 cm. *Ondergrond:* Het monster werd genomen van 40–80 cm.

Slibanalyse:

Diameter fractie in μ	Bovengrond %	Ondergrond %
>50	19,9	11,6
50–20	9,5	4,6
20–10	10,2	4,5
10–5	8,–	7,5
5–2	8,6	7,–
< 2	44,4–	64,2
Totaal	100,6	99,4

Extractie met zoutzuur:

	BOVENGROND		ONDERGROND	
	HCl s.g. 1,035 1 uur bij 55° C %	HCl 25 % 1 uur bij ± 100° C %	HCl s.g. 1,035 1 uur bij 55° C %	HCl 25 % 1 uur bij ± 100° C %
SiO_2	2,51	12,65	2,34	19,51
Fe_2O_3	1,95	11,30	1,92	10,13
Al_2O_3	1,98	12,87	1,62	16,56
$\frac{SiO_2}{Al_2O_3}$	2,2	1,7	2,4	2,–
$\frac{SiO_2}{Fe_2O_3+Al_2O_3}$	1,3	1,1	1,4	1,4
Mn_3O_4	0,26	0,35	0,13	0,27
CaO	0,36	0,44	0,42	0,58
MgO	0,10	0,17	0,11	0,16
Na_2O	niet bepaald	0,02	niet bepaald	0,03
P_2O_5	0,010	0,069	0,008	0,055

Bovengrond: Humus = 1%. Gloeiverlies = 9,1%. pH grondsuspensie = 6,4 } $CaCO_3$ is
Ondergrond: Humus = 0,4%. Gloeiverlies = 10,1%. pH grondsuspensie = 6,5 } afwezig.

SOEMBER. Lichte, zeer vruchtbare Merapi aschgrond, afkomstig van het areaal behoorende tot de suikerfabriek Rewoeloe (Djocjakarta), Java. *Kleur:* lichtgrijs. *Structuur:* los. *Bovengrond:* Het monster werd genomen van 0–60 cm. *Ondergrond:* Het monster werd genomen van 60–120 cm en bevatte ± 12,5% grint (fractie > 2 mm).

Slibanalyse:

Diameter fractie in μ	Bovengrond %	Ondergrond (vooraf door zeven grintvrij gemaakt) %
>50	50,2	73,4
50–20	17,3	9,6
20–10	6,7	1,4
10–5	5,7	2,8
5–2	1,6	2,7
< 2	17,8	11,7
Totaal	99,3	101,6

Extractie met zoutzuur:

	BOVENGROND			ONDERGROND	
	HCl s.g. 1,035 ½ uur bij 55° C %	HCl s.g. 1,035 1 uur bij 55° C %	HCl 25 % 1 uur bij ± 100° C %	HCl s.g. 1,035 1 uur bij 55° C %	HCl 25 % 1 uur bij ± 100° C %
SiO_2	1,62	1,90	10,60	1,88	11,04
Fe_2O_3	0,41	0,62	3,89	0,74	4,56
Al_2O_3	0,94	1,05	6,38	1,20	6,51
$\frac{SiO_2}{Al_2O_3}$	2,9	3,1	2,8	2,6	2,9
$\frac{SiO_2}{Fe_2O_3+Al_2O_3}$	2,3	2,2	2,–	1,9	2,–
Mn_3O_4	niet bepaald	0,09	0,10	0,06	0,11
CaO	,,	0,45	1,27	0,46	1,41
MgO	,,	0,08	0,23	0,07	0,19
Na_2O	,,	0,03	0,15	0,03	0,15
P_2O_5	0,064	0,066	0,092	0,087	0,110

Bovengrond: Humus = 0,5%. Gloeiverlies = 2,2%. pH grondsuspensie = 7,2 } $CaCO_3$ is
Ondergrond: Humus = 0,4%. Gloeiverlies = 2%. pH grondsuspensie = 5 } afwezig.

SOO. Vruchtbaar slib, afkomstig van den Goenoeng (heuvel) Soo en afgezet in het areaal behoorende tot de suikerfabriek Rewoeloe (Djocjakarta), Java. *Kleur:* donkerbruin. *Structuur:* los.

Slibanalyse:

Diameter fractie in μ	%
>50	44,8
50–20	8,–
20–10	6,–
10–5	8,–
5–2	5,6
< 2	27,7
Totaal	100,1

Extractie met zoutzuur:

	HCl s.g. 1.035 ½ uur bij 55° C %	HCl s.g. 1,035 1 uur bij 55° C %	HCl 25 % 1 uur bij ± 100° C %
SiO_2	1,29	1,67	7,18
Fe_2O_3	1,39	1,76	9,52
Al_2O_3	1,12	1,82	6,13
$\frac{SiO_2}{Al_2O_3}$	2,–	1,6	2,
$\frac{SiO_2}{Fe_2O_3+Al_2O_3}$	1,1	1,–	1,–
Mn_3O_4	niet bepaald	0,17	0,22
CaO	,,	0,35	0,65
MgO	,,	0,06	0,14
P_2O_5	0,005	0,008	0,042

Humus = 1,3%. Gloeiverlies = 9,3%.
pH grondsuspensie = 6,1. $CaCO_3$ is afwezig.

TJELOENGAN. Zware mergelklei, afkomstig van het areaal behoorende tot de suikerfabriek Rewoeloe (Djocjakarta, Java) en aangegeven als middelmatig tot weinig vruchtbaar. *Kleur:* zwartgrijs. *Structuur:* compact. *Bovengrond:* Het monster werd genomen van 0–40 cm. *Ondergrond:* Het monster werd genomen van 40–80 cm.

De ondergrond bevatte kleine witte concreties, die hoofdzakelijk uit Calciumcarbonaat bestaan; daarnaast ook nog hagelvormige concreties van ijzer en mangaan.

Slibanalyse:

Diameter fractie in μ	Bovengrond %	Ondergrond %
>50	14,3	14,–
50–20	7,4	4,1
20–10	10,–	5,4
10–5	5,2	5,2
5–2	10,–	10,–
< 2	53,1	62,3
Totaal	100,–	101,–

Extractie met zoutzuur. Bovengrond: 1 uur met HCl s.g. 1,035 bij 55° C: P_2O_5 = 0,011%, zie verder blz. 114.

Bovengrond: Humus = 1,1%. $CaCO_3$ = sporen.
Ondergrond: Humus = 0,6%. $CaCO_3$ = 1,1%.

SUMMARY

Introduction.

The object of this study was to ascertain whether the adsorption-phenomena of tropical soils that have been weathered in a lateritic sense, showed any difference with those of Dutch soils. The general opinion is, that this is really the case. It is said, namely, that silica in tropical soils, wheathering in a lateritic sense, is more mobile than iron and aluminum, so that in those soils the adsorption-complex is attacked, resulting in the accumulation of iron and aluminum-hydroxide. Since iron and aluminum-hydroxide are known to be positive colloids, it might be expected that in tropical soils the anion adsorption would be predominant. In the Dutch soils, however, the adsorption-complex is left more intact, so that with these soils it might be expected that the cation adsorption would predominate. A description of the soils under experiment in this work, as well as of some physical and chemical properties are to be found in the supplement, see page 129, etc.

First of all the base-exchange phenomena were examined. As study objects two typical representatives of Java soils were used, viz. a grey ash-soil (upper and sub-soil respectively analysis nos 1/2 and 3/4), originating from efflates of the volcanic Merapi (near Djocjacarta) and a red spotted soil (upper and sub-soil respectively analysis nos 5/6 and 7/8) build up from the same ingredients, but of an older age and with concretions [1]) in the sub-soil; along with these also two other soils originating from the Netherlands, namely a highly weathered soil from the neighbourhood of Etten on the Old IJssel (Gelderland, analysis nos 7/8) and a seemingly unweathered soil from the neighbourhood of Rha on the IJssel (Gelderland analysis nos 9/10).

The humic contents [2]) of the Java soils amounted to respectively 0,5%; 0,4%; 0,4%; 0,3% and of the Dutch soils to respectively 2,6% and 1,5%. *$CaCO_3$ was only present in the soil Rha (merely traces).*

I. Methods.

Since it has been proved that the exchange reaction cannot be ultimately

---

[1]) From the chemical examination of the concretion it appeared (see page 137) to contain accumulations of silicic acid, iron-hydroxide and maganese-hydroxide. It is, however, questionable whether it is correct here to speak of concretions in the proper sense of the word, inasmuch as it is just possible that we are dealing here with through- and through-weathered rock remnants (the character of the rock could not be identified, however), in which considerable dislocations have taken place, so that even accumulations of silicic acid, iron-hydroxide and manganese-hydroxide could be stated.

[2]) The humic contents were determined according to the ISCHTSCHEREKOW-method (see K. K. GEDROIZ, „Chemische Bodenanalyse", page 28).

followed by any formula (see WEISZ [1])), the soil was percolated with an abundance of percolation-liquid and the question was gone into, whether with this method of working, reproducable results could be obtained. The percolation was executed according to the procedure as indicated by Prof. HUDIG (Wageningen). It is as follows: The soil to be percolated (10 grams of moisture-free soil [2])) is mixed with inactive quartz sand (abt. 50 cc) and put into a glass tube drawn out at the end (length 38 cm, diameter 2 cm), into which a small wad of glass wool surmounted by a thin layer of quartz sand (2 cm), has previously been introduced. On top of the mixture comes again a thin layer of quartz sand of abt. 2 cm, the whole being closed up by a small wad of glass wool. The thus filled tube is placed in a rack and fitted with a perforated rubber stopper, through which a drawn-out tube is stuck. By means of a rubber hose this tube is connected with a flask containing the percolation liquid. The quartz sand is meant to promote the contact between the soil particles and the percolation-solution and at the same time to make possible a regular drainage of the liquid. *All figures are noted in M.E. on 100 grams moisture-free soil.*

II. Cation-exchange, in percolating the soil with weak-acid or neutral reacting chlorides and nitrates.

The tests made clear that notwithstanding the at first heterogeneous [3]) course of the exchange, the final results invariably turned out the same value and besides, that the exchange took place very rapidly (see table 4, page 15, 10 grams moisture free soil were percolated with 250 cc of the concentration of the $BaCl_2$-solution as indicated in column 1. So it was possible by this method of working to evade the use of the formulae which more or less apply to equilibrium-reactions. Further one-sided complexes were made by alternatingly percolating the soil with a solution ($\frac{1}{2}$ N. or 1 N.) of Ca, Ba, Mg, Na chloride or nitrate. This was done as follows: First a percolation was executed with a salt solution (250 cc on 10 grams moisture-free soil; then the superfluous salt was washed out with water (salts of bi-valent cations) or with 80% alcohol (salts of monovalent cations). This done, a new percolation was executed with another salt solution. In this percolate was determined the quantity of cation that had been adsorbed by the soil during the first percolation, etc. From these tests it appeared that the above mentioned cations, besides quantitatively, are also exchanged in equivalent amounts (see table 2, page 13) and also, that the anion of the percolation-solution used, has no influence on the quantity of adsorbed cation. So by this method of working the difference in displacement energy of the mentioned cations was eliminated.

---

[1]) WEISZ, L. „Der Kationenumtausch an Permutiten und seine Formulierung. Thesis, Zürich, 1932.

[2]) Bij 10 (100) grams moisture-free soil must be understood as much soil as corresponds with 10 (100) grams dried soil. The drying was executed at 105^0 C and was so long continued, till the weight after a prolonged drying process of 3 hours did not alter appreciably. With the tropical soils the drying process sometimes lasted a few days.

[3]) On using a thick layer of soil the percolation-liquid, dripping down on the soil, very soon changes its composition on account of the forthcoming exchange reaction. So the layer lying underneath is percolated with a mixture of percolation-liquid and exchange products.

III. Cation-exchange in percolating the soil with weak-alkaline reacting acetates.

In soil chemistry it is a fixed rule to treat soils with alkaline liquids to determine their so called „adsorption-capacity". It is then supposed that the H-ions of the adsorption-complex are expelled by the cation out of the alkaline solution whilst H_2O is formed with the OH-ions of the alkali. On percolating the soil with the weak-alkaline reacting solutions (Normal) of Mg-, Ca-, Ba- and Na-acetate (pH = ± 8,3) [1]), it was found that a different quantity of cation had been adsorbed and besides, that a different quantity of acetic acid was titrated in the filtrate. *The order was, ranged according to decreasing quantity, as follows: Mg-acetate → Ca-acetate → Ba-acetate → Na-acetate, i.e. the order of the solubility of the hydroxides* (*see table* 28, *page* 31). The adsorption values then being found for the NH_4- and Ba-ions, on percolating with the chloride of these cations, were the same; but they were lower than the adsorption values for the different acetates. *This constant figure we have called the „cation-value" of the soil, by which must be understood the quantity of M.E. cation that is adsorbed by 100 grams moisture free soil out of a neutral or weak acid reacting salt solution* [2]) *of a highly dissociated acid, having been previously treated with a weak alkaline reacting acetate solution.*

It further appeared that the cation-value does not change under repeated inter- and exchanges, neither does it change when acid- or alkaline reacting percolation liquids are used, such as $^1/_{20}$ N. HCl, ½ N. $FeCL_3$, ½ N. $AlCl_3$ and ± 0,2 N. Ba $(OH)_2$. The fact is that the cation-value, even after the use of the acid percolation liquids, could again be obtained by first percolating the soil with a weak alkaline reacting acetate solution (see note 2) and afterwards once more with NH_4NO_3 or $BaCl_2$, etc. After the use of ± 0,2 N. $Ba(OH)_2$, however, it was necessary to percolate first with 250 cc $^1/_{20}$ N. HCl in order to make the alkaline reaction of the soil completely inactive. After that we proceeded likewise as has been indicated after the use of the acid percolation liquids.

So it appears from these different data, that the adsorption complex of the Dutch and tropical soils is very resistent and that the „cation-value" indicates a value for the adsorption-energy of the soil that is comparable for all soils.

IV. Cation-exchange after percolating the soil with Barium- and Calcium-hydroxyde.

The observation of BURGESS [3]) and HUDIG [4]) that, with a pH-value over 7, more cations are fixed, was proved by the test with the acetates; moreover by

---

[1]) The solution of Mg-, Ca- and Ba-acetate were made weak alkaline (rose reacting on phenolphtaleine), by adding resp. acetic acid, $Ca(OH)_2$ and $Ba(OH)_2$; that of Na-acetate did already react weak-alkaline.

[2]) This solution only serves to expell the H-ions out of the complex, inasmuch as the neutral reacting solutions of $BaCl_2$, $NaNO_3$, etc. are not able to do so.

[3]) BURGESS, P. S., „The so called „Build up" and „Break down" of soil Zeolites as influenced by reaction". Technical Bullet, no 28, 1929, University of Arizona.

[4]) HUDIG, J. „Kalktoestand onderzoekingen, 1." Mededeelingen van de Landbouwhoogeschool te Wageningen, deel 37, Verhandeling 3, 1933.

another test, whith which the soil was first percolated with 0,2 N. $Ba(OH)_2$ and next with different weak acid- or neutral reacting salt solutions (NH_4NO_3, $BaCl_2$, $CaCl_2$). It was noticed then that the progressive quantities of adsorbed cation showed a falling tendency. The lowest value attained, however, was higher than the „cationvalue". *Therefore the phenomenon observed by Burgess and Hudig must be considered as a fixation by the soil of the alkali („alkaline adsorption") and not, as most soil chemists hold, as an expulsion of H-ions out of the adsorption-complex.* This conclusion was confirmed by the observation, that the adsorbed Ca-ions present in the soil were difficult to expell with 0,2 N. $Ba(OH)_2$; but this proved to be very easy after a subsequent percolation with a solution of NH_4NO_3. (pH = 6,2.) Very remarkable, moreover, was the fact that with soils rich in $Fe(OH)_3$ and $Al(OH)_3$ — (strongly lateritic weathered tropical soils) — the alkaline adsorption makes itself much more conspicious than with soils that are poorer in these colloids. This was proved by previously treating the soils with HCl according to one of the methods of VAN BEMMELEN (one hour digesting with HCL sp. w. 1,035 at 55° C) and afterwards percolating with Ca-acetate. It was, in fact found, that the cation-value was not appreciably changed by this treatment (see for the Dutch soils table 81 page 82 column 5 and 6, and for the tropical soils table 83 page 83, column 5 and 6); on the other hand *did* change the value for the quantity of Ca-ion that was adsorbed out of Ca-acetate solution. *From these experiments the conclusion can be drawn, that all methods based on the determination of the so called „adsorption-capacity" of the soil with the aid of alkaline reagents (Hissink [1]) and Prillwitz [2])) are unable to give any insight into the characteristics of the adsorption-complex as an adsorption-exchange phenomenon.* Neither did the method of GEHRING-WEHRMANN [3]) — (according to which, after an alkaline preparatory treatment, a $Ca(OH)_2$–$Ca(HCO_3)_2$–CO_2 equilibrium is established) — turn out a comparable value for the quantity of cation adsorbed by the soil. It proved, namely, that the figure for „adsorption-capacity" dertermined according to GEHRING-WEHRMANN is composed of the „cation-value", increased with a value for the „alkaline-adsorption". Now the latter value appeared to be correlative with the quantity of lime water added to the soil and also with the quantity of lime-water active material in the soil, so e.g. the above mentioned iron- and aluminum-hydroxides. Finally, as regards the existence of „alkaline-adsorption", I refer to the experiments with fine powdered inactive material (carbon; quartz) of Di GLERIA [4]) and SALLINGER [5]). Not until after a prolonged wash-out with water, are the alkaline adsorbed molecules completely detached.

---

[1]) HISSINK, D. J., Transact. of the Faraday Society, 20, 551–565 (1924/1925).

[2]) PRILLWITZ, P. M. H. H., „De invloed van den basentoestand van den grond op de ontwikkeling van de theeplant." Thesis, Wageningen, 1932.

[3]) GEHRING, A. and O. WEHRMANN, Zeitschr. f. Pflanzenernähr. Düng. und Bodenkunde, A, **8**, 321 (1927), A, **21**, 1 (1931).

[4]) GLERIA, J. DI, Transact. of the Sec. Comm. of the Intern. Soc. of Soil Science, Vol. B, page 140, 1927.

[5]) SALLINGER, H. Kolloidchemische Beihefte, 25 (1927).

V. Cation-exchange after percolating the soil with $^1/_{20}$ N. Hydrochloric-acid („H-Clay").

On percolating a „H-complex" [1]) with a solution of $NaNO_3$ or $BaCl_2$ it was found that the H-ions are easily exchanged until a certain point, where the reaction seemingly comes to a dead-stop. *After that, an increase of the concentration of the percolation-liquid had no further influence to any appreciable amount.* But the larger part of the H-ions is then expelled. During the exchange it was observed, that a temporary high concentration of H-ions is created (called by HUDIG „salt shock"), by which a considerable quantity of iron and aluminum is dissolved out of the tropical soils (these soils are very rich in light soluble iron and aluminum compounds).

It was further shown, that when the soil is percolated with a strong acid reacting salt solution of high concentration (acquired by dissolving NH_4NO_3 or $BaCl_2$ to a strength of $\frac{1}{2}$ N. in $^1/_{20}$ N. HCl (pH = 1,6), notwithstanding the acid reaction of the percolation liquid, a large quantity of cation (NH_4 or Ba) is adsorbed (65–80%). *Therefore the influence of the H-ions, when using highly concentrated salt solutions, is not as preponderate as is incidently conjectured.*

VI. Cation-exchange in percolating the soil with Manganese, Aluminum and Iron (ferri-ferro) chloride.

On percolating soil with chlorides of manganese, iron (ferri-ferro) and aluminum ($\frac{1}{2}$ N. solution), it was found that ferri- and aluminum-ions were not exchanged, but manganese and ferro-ions were. When using as percolation liquid a solution of ferri- or aluminum-chloride, the soil was changed into a „H-clay", *whilst contrary to the investigation of Magistad* [2]) *and Burgess* [3]) *no damage* [4]) *was done to the adsorption energy of the soil itself, i.e. to the „cation-value".* What we *did* observe, however, was that on percolating the soil with a solution of $FeCl_3$, the interchange of the Ba-ions out of N. $BaCl_2$ had somewhat slackened. This phenomenon particularly manifested itself with peat-humus. This must, however, be ascribed to the large quantity of $Fe(OH)_3$ precipitated in the soil during the process of percolation with the $FeCl_3$-solution (or afterwards on washing out the superfluous salt with water) [5]). In fact, by this the soil particles (humic particles) are covered, so to say, with a thin film, so that the exchange of Ba-ions against H-ions is impeded.

---

[1]) This was prepared by first percolating 10 grams moisture-free soil with 250 cc $^1/_{20}$ N. HCl and by subsequently washing free the superfluous hydrochloric acid with 80% alcohol.

[2]) MAGISTAD, O. C., „The action of aluminum, ferrous and ferric iron and manganese base-exchange reactions." Univ. of Arizona, Technical Bullet., no 18, 1928.

in [3]) See the literature cited on page 144, note 3.

[4]) MAGISTAD and BURGESS speak of a „killed soil" as a consequence of soil treatment with a solution of $FeCl_3$ or $AlCl_3$.

[5]) On percolating soil with a solution of $FeCl_3$ ($FeCl_2$), $AlCl_3$ or $MnCl_2$, it was noticed that resp. $Fe(OH)_3$, $Fe(OH)_2$, $Al(OH)_3$ or $Mn(OH)_2$ is precipitated in the soil, and of these mostly $Fe(OH)_3$ and $Fe(OH)_2$.

VII. The Cation-Value in relation to the surface of the anorganic soil particles.

Since the investigations of HISSINK [1]) and HUDIG [2]) have brought to light, that the adsorption-capacity of the soil (according to HISSINK the value T, according to PRILLWITZ-HUDIG the quantity of Ca-ion that is adsorbed out of a weak alkaline Ca-acetate solution) is connected with the quantity of „clay" in the soil (according to HISSINK all fraction $< 20\ \mu$, according to HUDIG all fraction $< 10\ \mu$) it was now desirable to ascertain whether the „cation-value" can be brought in correlation with the surface of the soil particles. On calculating the total surface of the inorganic soil particles from the method OLMSTEAD [3]), as improved by HUDIG and BIEWENGA, it was assumed: *a.* that the particles are spherical, *b.* that the measurements of the particles are regularly divided in the fraction classes, *c.* that the sp. w. is equal for all soils. From this it appears that was started from assumptions which are not always correct, but the investigations of HISSINK, HUDIG and ROBORGH [4]) made it clear, that at least in the Dutch soils uniformities occur in the particles of the soil and that the errors compensate each other; *therefore the „surface-figure" may be employed as a comparing figure. It was found that in Dutch soils the „cation-value" of the soil, that has previously been treated with* H_2O_2 [5]), *is intimately connected with the surface-figure* (see table 79, page 76, column 6) [6]). The occurrence, however, of variations show, that mistakes are still lurking in the assumption, i.e.: regularity in form, specific weight, progressive decrease of size and quantity of inactive soil particles (a.o. quartz particles) with respect to the quantity of active soil particles. [7])

Deviations have been traced with tropical soils (see table 80, page 77, column 6), the cause of which must be ascribed to either the presence of a large quantity of inactive soil particles (kaolinite, quartz flour, iron- and aluminum-hydroxide), or to coarse porous matter with intramycellar surface (volcanic

---

[1]) HISSINK, D. J., Transact. of the Faraday Soc., 20, 551–565 (1924/1925).

[2]) HUDIG, J. „Kalktoestand onderzoekingen. I." Mededeelingen van de Landbouwhoogeschool te Wageningen, Deel 37, Verhandeling 3, 1933.

[3]) OLMSTEAD, L. B., ALEXANDER, T. and MIDDLETON, H. E., U.S. Dept. of Agric. Techn. Bullet., 170, 1930.

HUDIG and BIEWENGA sieve the soil through a 50 μ sieve, before it is put into the silt-cilynder; this in order to prevent as much as possible the finer fractions being dragged along by the larger ones.

[4]) ROBORGH, R. H. J., „A study on the nature of clay", Thesis, Wageningen, 1935.

[5]) This was done because humus — as is generally known — possesses a great adsorption energy and because by this investigation the express object was to find out, whether there exists a correlation between the adsorption energy of the inorganic particles and their surface.

[6]) After I had worked this out, it was once more confirmed by ROBORGH. It was namely found also with some twelve other Dutch soils, that the quantity of adsorbed NH_4-ion out of a NH_4Cl-solution after previous Ca-acetate percolation (cation value), is connected with the quantity fraction $< 2\ \mu$ in the soil (surface-figure) see „A study on the nature of clay". Thesis, Wageningen, 1935, page 90.

[7]) There are mistakes, too, in the supposition that only particles < 10 or $< 2\ \mu$ are active; in fact, also here variations were found and these went most remarkably parallel with those found with the above mentioned assumption.

tuff soils). In the absence of these circumstances, there *is* a correlation between the total surface of the soil particles and the „cation-value".

VIII. Cation-exchange after treating the soil with hydrochloric-acid according to van Bemmelen.

In Dutch soils the „cation-value" slightly diminishes by a preparatory treatment of the soil with HCl according to the method of VAN BEMMELEN (10 g moisture-free soil is digested with 100 cc HCl sp.w. 1,035 during half an hour at 55° C. *But even now, the thus obtained „cation-value HCl" proved proportional to the total surface of the soil particles* (see table 82, page 83, column 6). *With 6 out of 8 tropical soils thus tested, the „cation-value" remained unchanged by the said preparatory treatment* (see table 83, page 83, column 5 and 6). A further test showed that — as has already been stated by VAN BEMMELEN [1]) — not until after boiling the soil with strong HCl, the adsorption-energy is strongly attacked. *So it can most certainly be taken for granted that, to the normal influences such as they are at work in nature, the adsorption complex of the Dutch and tropical soils are insensible.*

IX. The method of Vageler to estimate the Cation-content of the adsorption-complex.

As the determination of the „cation-value" of the soil requires a very definite though quite simple apparatus-outfit and, moreover, claims a considerable time, the question was gone into how far the method of VAGELER [2]) is able to indicate more quickly the value for the total quantity of adsorbed bases (S-bases) and the total quantity of adsorbed H-ions (S-H-ions). It was proved that the S-bases value is higher than the value found for total bases with the percolation method and, in fact, so much higher, as (while determining the S-bases value) the quantity of soil in proportion to the quantity of percolation-solution ($^1/_{20}$ N. HCl) had been taken larger, or the shaking-time longer. *The cause must be ascribed to the presence in the soil of iron- and aluminum-compounds which are easily attacked by $^1/_{20}$ N. HCl.* [3]) The S-H-ion value proved to depend on the quantity of soil in respect to the quantity of displacement liquid (N. Na-acetate or N. Ca-acetate, both reacting weak alkaline). The cause is the same as indicated above for the S-base value. Further the S-H-ion value appeared to be dependent on the shaking time and the temperature. *So the method according to* VAGELER *was found to be impracticable.*

X. Some notices about the adsorption-capacity of humus.

Subsequently the adsorption-capacity of the humus in the soils under experiment was investigated. For the time being it was supposed [4]) that also humus shows

---

[1]) BEMMELEN, J. M. VAN, „Das Absorptionsvermögen der Ackererde. Landw. Versuchsstationen, **21**, 135–184 (1878).

[2]) VAGELER, P. W. E. und WOLTERSDORF, J., Zeitschr. f. Pflanzenernähr. Düng. und Bodenk. A **15**, 329, 1930; A, **16**, 184, 1930.

[3]) In the filtrate iron and aluminum were present. Determining the quantity thereof would, however, have no purpose, as a part of the iron and aluminum that is mobilized in the soil, is retained in the form of basic iron- and aluminum-compounds (see page. 149)

[4]) The quantity of humus in the soils under experiment was insignificant, so that at least for the ions NH_4 and Ba the existence of a possible non-equivalence, if any, could not be noticed.

equivalency for the quantity of adsorbed cation with different cations, so that it was even possible to state a „cation-value" of the humus. In fact, this was calculated out of the humic percentage [1]) of the soil *and* the difference between the cation-value of the soil *with* humus, and the soil *exempt* of humus. Under the cation-value of the humus we must understand the quantity of cation in M.E. that is adsorbed by 100 g moisture-free humus out of a neutral or weak acid reacting salt solution of a highly dissociated acid, after having been treated with a weak alkaline reacting acetate solution. This value proved to be unequal for the humus out of various soils (see table 93, page 95, column 4). The figures stated are, however, very inaccurate, as in the first place by the ISCHTSCHEREKOW method, besides active humus, also inactive organic and inorganic compounds are determined and secondly, because the cation-value of the humus was calculated out of a difference.

XI. The adsorption of the Cl- and SO_4-anion.

An investigation was made of the anion adsorption of the soil, as noticed by MATTSON [2]), It appeared that on percolating the soil with neutral or weak acid reacting chlorides of Mg, Ca, Na, Mn, no fixation of the Cl-ion was encountered. On the other hand fixation *was* found, when the soil had been percolated with a solution of iron or aluminum-chloride or sulphate. The reason is that when percolating with the last mentioned salts, (or afterwards on washing out the superfluous salt with water), *the Cl -and SO_4-ions are precipitated in the soil as basic iron- and aluminum-compounds.*

XII. The adsorption of the PO_4-anion.

On shaking the soil with a solution of mono-calciumphosphate, the PO_4-ion is bound to a high degree. *Influence on this binding have : temperature, duration of the reaction and the concentration of the reagents brought into reaction with one another (soil-monocalciumphosphate-solution).* The experiments further showed, that this fixation goes on according to the adsorption curve of FREUNDLICH [3]), as well as to that of VAGELER [4]) (see graphic 1, page 122, graphic 2, page 123 and graphic 3, page 124). *This is quite remarkable, as these curves follow a different course.* The cause is to be found in the fact, that by the experiments *too small a portion of a curve was determined.* Therefore it may not be concluded from the course of the reaction that the PO_4-ion is adsorbed by the soil (either according to the curve of VAGELER, or to that of FREUNDLICH). In fact, the curve found can just as well be the result of a fixation of the PO_4-ion on the surface of the iron- and aluminum-hydroxide particles present in the soil;

---

[1]) The percentage of humus was determined according to the method ISCHTSCHEREKOW, see K. K. GEDROIZ, „Chem. Bodenanalyse", page 28.

[2]) MATTSON, S. Proceedings First Internat. Congress of Soil Science. Communic. II, page 199–211, 1927; Soil Science, **30**, 459 (1930); **32**, 343 (1932).

[3]) FREUNDLICH, D. H., „Die Kapil archemie" 1909.

[4]) See the literature, cited on page 148 note 2.

[5]) The possibility must be counted with, that the precipitation of iron- and aluminumphosphate also contains a trifling quantity of adsorptively bound PO_4-ions.

consequently of a chemical reaction in a heterogeneous system (see the quotation of E. FISHER on page 107). A suspension, too, of iron-hydroxide that was brought together with a solution of monocalciumphosphate, showed the same characteristic (see graphic 6, page 127 and graphic 7, page 128).

It further appeared that the S value for totally adsorbed PO_4-ion, calculated according to VAGELER, is no constant figure but *varies with the duration of the chemical reaction between the soil and the monocalciumphosphate solution.* The PO_4-ions out of the monocalciumphosphate solution, fixated by the soil, were not exchanged against Cl-ions when being percolated with a NaCl solution (normal solution). But with the subsequent percolation with $^1/_{10}$ N. NaOH a large quantity of PO_4-ions found its way into the percolate. This phenomenon, however, was also met with on percolating freshly precipitated iron- or aluminumphosphate with $^1/_{10}$ N. NaOH. *Consequently, from the inquiry into the PO_4-adsorption of the soil the conclusion was drawn, that this ion is principally tied up chemically, namely to iron- and aluminium-hydroxide gel.* The quantity of gel could, however, not be determined. But it *was* found that the figure for the quantity of silica (in M.E.), which is more present than the quantity of $Fe_2O_3 + Al_2O_3$ (in M.E.) in the hydrochloric-leach-extract according to VAN BEMMELEN[1]) (see table 102, page 115, column 3), shows correlation with the quantity of PO_4-ion adsorbed by the soil (see, column 5 and 6); this was also the case with the molecular quotient: $\frac{SiO_2}{Fe_2O_3 + Al_2O_3}$ of that extract (see column 4).

Inasmuch as there are exceptions to this rule[2]), no prognostication can be given as to the extend of the PO_4-adsorption on the ground of an extraction according to VAN BEMMELEN. Further it appeared that the Dutch soils having an equal molecular quotient for: $\frac{SiO_2}{Fe_2O_3 + Al_2O_3}$ (or an equal value for more SiO_2 in M.E. than $Fe_2O_3 + Al_2O_3$ in M.E., show a smaller adsorption for PO_4-ion than the tropical soils, and also that with the first mentioned soils, the molecular quotient for: $\frac{SiO_2}{Fe_2O_3 + Al_2O_3}$ being equal, the quantity of M.E. SiO_2 in surplus of M.E. $Fe_2O_3 + Al_2O_3$ is less. *One thing and the other is a consequence of a different mode of weathering and of a different origin of the soil.*

---

[1]) 20 grams moisture-free soil is first digested with 200 cc HCl sp.w. 1,035 during one hour at 55° C and afterwards once more during ten minutes with 200 cc KOH sp.w. 1,04.

[2]) Deviations are caused by a.o.: *a* strongly diverging percentage of free silica of the soil (see table 104, page 107); *b.* strongly diverging pH value of the soil suspension (see table 105, page 119).