

## RIJKSLANDBOUWPROEFSTATION GRONINGEN.

---

### Eenige opmerkingen omtrent de bepaling van den zuurgraad van den grond volgens de methode-Liechti <sup>1)</sup>

DOOR

DR. JAC. VAN DER SPEK.

(Ingezonden 1 December 1924).

---

De zeer belangrijke vraag of de grond al of niet behoefte heeft aan kalk, heeft tot tal van methoden om de kalkbehoefte van den grond te bepalen aanleiding gegeven. Daar de behoefte aan kalk van den grond in verband staat met zijn zuurgraad, neemt de bepaling van den zuurgraad van den grond bij deze methoden een belangrijke plaats in.

PAUL LIECHTI <sup>2)</sup> bepaalt den zuurgraad van den grond met azolithmine en wel voornamelijk met het doel om de kalkbehoefte van den grond na te gaan.

Hij doet dit op de volgende wijze:

Ongeveer 5 gram luchtdrogen grond schudt hij in een reageerbuis met 20 ccm. van een 10 %-ige, neutrale KCl-oplossing en 1 ccm. van een 1 %-ige azolithmine-oplossing goed dooreen en laat daarna de buisjes in het donker staan, totdat de bovenstaande vloeistof helder geworden is. Door vergelijking van de kleur van deze vloeistof met die van 20 ccm. van de KCl-oplossing, waaraan 1 ccm. der azolithmine-oplossing is toegevoegd (dus van dezelfde vloeistof zonder grond), kan hij gemakkelijk beoordeelen naar welke richting, zure of alkalische, de kleur van het azolithmine door den grond veranderd is en deze kleurverandering geeft hem een aanduiding over den zuurgraad van den grond. Is de bovenstaande vloeistof na schudden met den grond en bezinken rooder dan de vergelijkingsvloeistof dan is de grond aan den zuren kant, is zij blauwer dan is de grond aan den alkalischen kant en in dit geval heeft hij zeker geen behoefte aan eene kalkbemesting.

---

1) Een kort resumée van deze verhandeling is gegeven door Dr. D. J. HISSINK op de 3e Internationale Bodemkundige Conferentie te Praag, April 1922. (Zie: Comptes Rendus de la Conférence Extraordinaire (III ième Internationale) Agropédologique à Prague 1922, blz. 244, Dr. JAC. VAN DER SPEK, Groningen: Einige Bemerkungen über die Bestimmung der Bodenazidität (die Methode—Liechti).

2) PAUL LIECHTI en ERNST TRUNINGER, Zur Frage der Kalkdüngung, Das landwirtschaftliches Jahrbuch der Schweiz 1916, blz. 488.

WIEGNER heeft een beschouwing gegeven over de vraag, hoe men zich de blauwkleuring van de azolithmine-oplossing door den grond moet voorstellen (zie blz. 211).

WIEGNER geeft evenwel in de eene verhandeling <sup>3)</sup> de volgende beschrijving van de methode-LIECHTI: 5 gram grond schudden met 10 ccm. van een 10 %-ige KCl-oplossing en 1 ccm. van een 1 %-ige azolithmine-oplossing, terwijl in een andere verhandeling <sup>4)</sup> door hem wordt voorgeschreven: 1 gram grond schudden met 10 ccm. van een 10 %-ige KCl-oplossing en 1 ccm. van een 1 %-ige azolithmine-oplossing.

KÖNIG, HASENBÄUMER en KRÖGER <sup>5)</sup> halen deze laatste verhandeling van WIEGNER aan, doch schrijven dan als de methode-LIECHTI voor: 1 gram grond schudden met 10 ccm. van een 10 %-ige KCl-oplossing en aan dit filtraat 1 ccm. van een 1 %-ige azolithmine-oplossing toevoegen.

Deze opgaven van de methode-LIECHTI komen dus niet met de oorspronkelijke methode, door LIECHTI zelf aangegeven, overeen. Het is mij nu gebleken, dat deze veranderingen andere resultaten geven, dan men volgens de oorspronkelijke methode krijgt.

Alvorens tot eene bespreking van de resultaten, volgens de methode-LIECHTI verkregen, over te gaan, een enkel woord over het azolithmine zelf.

Azolithmine, de kleurstof van het lakmoes, is een zure indicator. In neutrale oplossing is haar kleur violet-rood, en gaat bij toevoeging van zuren in rood, bij toevoeging van alkalien in blauw over.

Reeds lang is het bekend, dat de kleur van een azolithmine-oplossing onder invloed van neutrale zouten (o. a. KCl) naar den alkalischen kant verschoven wordt. De invloed van neutrale zouten op de kleur van azolithmine, waardoor de zoogenaamde zoutfout ontstaat, is zeer groot. Zoo vond KOLTHOFF <sup>6)</sup> voor een 0,05 N phosphaatmengsel, dat tevens 0,5 N NaCl bevatte, t. o. v. azolithmine een pH, die 0,5 à 0,6 hooger (alkalischer) was, dan die langs potentiometrischen weg voor deze vloeistof gevonden werd. De zoutfout is hier dus  $-0,5$  à  $-0,6$ . Daar de zoutfout bij het azolithmine zeer groot is, waarschuwt KOLTHOFF er voor om bij het gebruik van azolithmine voor de colorimetrische bepaling van de waterstofionenconcentratie zeer voorzichtig te zijn.

Als oorzaak voor de kleurverandering van de indicatoren onder invloed van neutrale zouten, neemt KOLTHOFF <sup>7)</sup> aan, dat de neutrale zouten een werking op de indicatoren uitoefenen. Deze werking zou volgens hem hierin bestaan, dat de neutrale zouten

3) GEORGE WIEGNER, Mitteilungen aus dem Gebiete der Lebensmitteluntersuchung und Hygiene (veröffentlicht vom Eidg. Gesundheitsamt) 11, 216, (1920).

4) GEORGE WIEGNER, Chemiker-Zeitung 45, 200 (1921); zie ook: Kolloid-Zeitschrift 29, 58 (1921).

5) J. KÖNIG, J. HASENBÄUMER en E. KRÖGER, Zeitschrift für Pflanzenernährung und Düngung, Wissenschaftlicher Teil, 1, 3 (1922).

6) I. M. KOLTHOFF, Recueil des Travaux Chimiques des Pays-Bas 41, 54 (1922).

7) I. M. KOLTHOFF, Chemisch Weekblad 13, 284 (1916); 15, 394 (1918).

de dissociatiekonstanten van de indicatoren vergrooten. Volgens een schriftelijke mededeeling van KOLTHOFF zou de groote invloed van neutrale zouten op de eigenschappen van het azolithmine evenwel niet alleen uit een vergroting van de dissociatiekonstante te verklaren zijn. Op andere indicatoren is die invloed immers veel kleiner. Bij het azolithmine zou bovendien rekening gehouden moeten worden met haar kolloïde gedrag<sup>8)</sup>.

Om de bruikbaarheid van de methode-LIECHTI na te gaan, heb ik eenige kleigronden volgens deze methode (in den door LIECHTI aangegeven vorm, dus 5 gram grond schudden met 20 ccm. 10 %-ige KCl-oplossing en 1 ccm. 1 %-ige azolithmine-oplossing) behandeld. Al dadelijk bemerkte ik, dat er kleurstof verdween en wel bij den eenen kleigrond meer dan bij den anderen en bij sommige zelfs zooveel, dat de vloeistof na bezinken van den grond kleurloos was. Bij deze laatste gronden kon dus de verhouding van de hoeveelheid grond en kleurstofoplossing, zooals LIECHTI die voorschrijft, niet gebruikt worden. Minder grond of meer azolithmine-oplossing zou in deze gevallen noodig zijn.

Ik heb nu de methode-LIECHTI, evenwel met tweemaal zooveel kleurstofoplossing als volgens de oorspronkelijke methode (dus per gram grond niet 0,2, doch 0,4 ccm. kleurstof), toegepast op een tiental kleigronden, waarvan in tabel I, kolom 2, eenige bijzonderheden zijn weergegeven.

Bij 12,5 gram van den luchtdrogen grond voegde ik 50 ccm. 10 %-ige KCl-oplossing en 5 ccm. 1 %-ige azolithmine-oplossing. Het gebruikte azolithmine was van MERCK. 's Middags werden de oplossingen bij den grond gevoegd, de buisjes eenige malen flink geschud en in het donker weggezet tot den volgenden morgen. De grond in de buisjes was dan bezonken en de bovenstaande vloeistoffen waren helder genoeg, om de kleur er van te kunnen beoordeelen. Duidelijk was het te zien, dat in alle buisjes kleurstof verdwenen was, maar in sommige buisjes veel meer dan in andere. In één geval, bij grond n°. B 825 (zie tabel I), was zelfs bijna alle kleurstof verdwenen. Door het verdwijnen van kleurstof kon moeilijk 50 ccm. 10 %-ige KCl-oplossing met 5 ccm. 1 %-ige azolithmine-oplossing als vergelijkingsvloeistof genomen worden. Ik heb daarom voor deze vergelijkingsvloeistof genomen 50 ccm. van de KCl-oplossing met 1,5 ccm. van de kleurstofoplossing, daarmede ongeveer het midden houdende tusschen het geval, waarin de meeste en dat waarin de minste kleurstof verdwenen was. In tabel I, kolom 7, vindt men de kleur van de vloeistoffen in de verschillende buisjes na schudden van de onderzochte gronden met de KCl- en azolithmine-oplossing. Bovendien is in deze kolom de plaats aangegeven, die de vergelijkingsvloeistof volgens haar kleur inneemt.

8) H. R. KRUYT en I. M. KOLTHOFF hebben bij hun onderzoek over „Farbwechsel und Dispersitätsgrad bei Indikatoren“ [Kolloid-Zeitschrift 21, 22 (1917)] ultramikroskopisch waargenomen, dat azolithmine zowel in zuur als in alkalisch milieu zich in kolloïden toestand bevindt.

TABEL I.

Grondmonster N <sup>o</sup> . 1-8	Grondtype.	Gehalte van de droge stof in procenten aan:			CaO tegen KCl uitge- wisseld in pct. op droge stof.	Kleur der vloeistof na schudden van: 12,5 gram grond 50 ccm. KCl-oplossing 5 ccm. azoollimine-opl.	pH van de KCl suspensie.	pH van de waterige suspensie.	Kleur der vloeistof na schudden van: 12,5 gram grond 50 ccm. gedist. H <sub>2</sub> O 2,5 ccm. azoollimine-opl.
		humus. (ber.)	klei. 1)	CaCO <sub>3</sub> .					
891	Kleigrond met laagveenhumus.	13,7	56,3	0,34	0,42	rood.	3,83	4,40	rood.
890	Oud grasland. Hu- musrijke klei- grond.	10,7	56,1	0,26	0,37	rood met een weinig blauw.	4,29	5,03	iets donkerder rood dan 891.
895	Kleigrond met laagveenhumus.	12,7	53,0	0,35	0,65	blauwer dan 890, maar rood overheerschend.	5,08	5,96	rood met een weinig blauw. Vergelij. } 895 iets rooder. Kings- } kleistof. } 894 veel blauwer.
825	Zeer oude klei- grond.	0,25	64,5	0,0	0,24	(bijna alle kleurstof was verdwenen.)	4,89	6,42	(was niet helder te krijgen.)
894	Kleigrond met laagveenhumus.	3,6	50,6	0,30	0,44	blauw overheerschend; zeer groot verschil met 895.	5,38	6,67	rood met veel blauw, maar rood overheerschend; zeer groot onderscheid met 895.
790	Oude Dollardklei. (Humushoudend.)	3,0	76,4	0,20	0,62	ongeveer gelijk aan 894. Vergelij. } 895 veel rooder. Kings- } kleistof. } 799 iets blauwer.	5,93	7,17	blauw gaat overheerschen; groot verschil met 894.
885	Kleigrond met laagveenhumus.	15,9	34,4	1,23	0,80	blauw	6,32	7,14	ongeveer als 790.
467	Zeer oude klei- grond.	3,0	52,2	1,10	0,40	steeds toenemend.	6,99	7,44	ongeveer als 885.
509	Jonge zeeklei.	1,5	40,2	4,00	0,42		7,27	7,49	iets meer blauw dan 467.
796	Jonge Dollardklei.	2,9	68,1	9,22	0,60		7,31	7,61	blauwer dan 509.

1) Klei is fractie I + II, deeltjes kleiner dan 0,02 m.m. diameter.

2) Is blauwer dan 796 geschud met H<sub>2</sub>O en kleurstofoplossing.

(ber.) beteekent: berekend

Uit deze kolom ziet men, dat de gronden B 790 tot en met B 796 aan den alkalischen kant, de gronden B 891 tot en met B 894 aan den zuren kant van de vergelijkingsvloeistof staan. In kolom 9 van tabel I zijn opgenomen de pH-waarden langs electrischen weg voor de waterige suspensies van de onderzochte kleigronden gevonden. Deze waarden geven den werkelijken zuurgraad van die gronden weer. Volgens deze kolom zijn de gronden B 790 tot en met B 796 inderdaad alkalisch en de gronden B 891 tot en met B 894 zuur. Schijnbaar geeft dus de eenigszins gewijzigde methode-LIECHT bij kleigronden een juist beeld van den waren zuurgraad van den grond. Men moet evenwel bedenken, dat de grond bij deze methode geschud wordt met eene KCl-oplossing en azolithmine. Onder invloed van het KCl verandert de kleur van de azolithmine-oplossing. De violetroode kleur van deze oplossing wordt blauwer, verschuift dus meer naar de alkalische richting. De hoeveelheid azolithmine-oplossing, die men bij een bepaalde hoeveelheid KCl-oplossing voegt, is van invloed op de kleur van deze oplossing. De kleur van de vergelijkingsvloeistof is dus eenigszins afhankelijk van de hoeveelheid azolithmine-oplossing, die men neemt, en de beoordeeling aan welken kant van de vergelijkingsvloeistof een grond geplaatst moet worden, is afhankelijk van deze kleur. Door voor de vergelijkingsvloeistof een andere hoeveelheid kleurstof te nemen, kan men dus een andere beoordeeling van den grond ten opzichte van deze vloeistof krijgen en jaarmede een andere beoordeeling van den zuurgraad van den grond.

Maar bovendien heeft er ook een inwerking van het KCl op den grond plaats. Door uitwisseling van K-ionen van de KCl-oplossing met H-ionen uit den grond neemt de zuurgraad van de suspensie toe, omdat de vloeistof rijker aan vrije H-ionen wordt <sup>9)</sup>. De kleur, die de vloeistof na schudden van den grond met de KCl-oplossing en het azolithmine aannemt, zal dus meer in overeenstemming moeten zijn met de pH-waarde van de KCl-suspensie dan met die van de waterige suspensie van den grond. De langs potentiometrischen weg bepaalde pH-waarden voor de KCl-suspensies van de onderzochte kleigronden vindt men in kolom 8 van tabel I. Deze suspensies zijn verkregen door 12½ gram grond met 50 ccm. 10 %-ige KCl-oplossing te schudden. Volgens deze kolom zijn de KCl-suspensies van de gronden B 790 en B 885 zuur, ofschoon volgens kolom 7 deze gronden aan den alkalischen kant van de vergelijkingsvloeistof staan.

Uit het voorafgaande blijkt dus wel, dat de methode-LIECHT geen juist beeld van den waren zuurgraad van kleigronden geeft.

Gezien de groote verandering, die het azolithmine en de grond onder invloed van het KCl ondergaan, heb ik de methode-LIECHT op de onderzochte gronden met deze verandering toegepast, dat

9) JAC. VAN DER SPEK, De inwerking van oplossingen van neutrale zouten op den bodem, Verslagen van landbouwkundige onderzoekingen der Rijkslandbouwproef stations 27, 162 (1922).

ik in plaats van een 10 %-ige KCl-oplossing gedistilleerd water nam.

Bij 12,5 gram luchtdrogen grond voegde ik 50 ccm. gedistilleerd water en 2,5 ccm. 1 %-ige azolithmine-oplossing (de verhouding die LIECHTJ voorschrijft) en handelde verder geheel als bij de KCl-oplossing. Den volgenden morgen waren de bovenstaande vloeistoffen nog te troebel om de kleur er van goed te kunnen beoordeelen. Ik heb ze daarom gecentrifugeerd. Na centrifugeeren waren de vloeistoffen volkomen helder, behalve die van grond B 825, zoodat de kleur hiervan niet te beoordeelen was. Deze grond schijnt dus zeer veel fijne kleideeltjes te bevatten. De kleur van de vloeistoffen werd nu wederom vergeleken met een vergelijkingsvloeistof, d. w. z. met 50 ccm. gedistilleerd water, waaraan 2,5 ccm. 1 %-ige azolithmine-oplossing was toegevoegd. Deze hoeveelheid kleurstof-oplossing kon hier wel voor de vergelijkingsvloeistof genomen worden, daar bij alle gronden zoo goed als geen kleurstof bleek verdwenen te zijn. Het resultaat van deze beoordeeling vindt men in kolom 10 van tabel I.

Uit deze kolom ziet men, dat de gronden B 894 tot en met B 796 aan den alkalischen kant van de vergelijkingsvloeistof staan. Maar volgens kolom 9 van tabel I is de pH-waarde van de waterige suspensie van B 894 kleiner dan 7, dus aan den zuren kant. Vervanging van de KCl-oplossing door gedistilleerd water heeft dus niet tengevolge, dat de methode-LIECHTJ een juist beeld van den waren zuurgraad van den grond geeft.

Waaraan is de blauwkleuring van de azolithmine-oplossing bij schudden van sommige gronden met een KCl-oplossing en een azolithmine-oplossing toe te schrijven?

WIEGNER<sup>10)</sup> schrijft de blauwkleuring van de vloeistof bij schudden van den grond met een KCl-oplossing en azolithmine voornamelijk toe aan het door basenuitwisseling gevormde  $\text{CaCl}_2$  (K-ionen van de KCl-oplossing wisselen uit tegen Ca-ionen uit den grond). Het vrijgemaakte calcium zou als tweewaardig ion in bijzonder sterke mate een dispersiteitsverandering van de kleurstofdeeltjes veroorzaken en daardoor de blauwkleuring. Ultramikroskopisch heeft WIEGNER die dispersiteitsverandering waargenomen.

Om na te gaan of die blauwkleuring nu inderdaad voornamelijk aan het gevormde  $\text{CaCl}_2$  toe te schrijven is, heb ik de volgende proef genomen.

12,5 gram van de onderzochte gronden heb ik met 50 ccm. 10 %-ige KCl-oplossing eenige malen flink geschud, daarna laten staan en den volgenden morgen de vloeistoffen gefiltreerd. Bij 50 ccm. van deze heldere filtraten heb ik gevoegd 1,5 ccm. van de azolithmine-oplossing. Vergelijking met een blinde (50 ccm. 10 %-ige KCl-oplossing + 1,5 ccm. azolithmine-oplossing) gaf het volgende resultaat (tabel II).

10) WIEGNER, loc. cit.

TABEL II.

N <sup>o</sup> . B	Kleur der vloeistof.	Stand t. o. v. de blinde.
891	rood.	<i>Blinde</i> { 800 rooder. 805 tikje blauwer.
800	veel blauw, maar rood overheerschend.	
805	blauw overheerschend, onderling niet veel onderscheid.	
825		
894		
790		
885		
457	blauwer dan vorige nummers, onderling niet veel onderscheid.	
509		
796		

De onderzochte filtraten bevatten evenveel KCl en CaCl<sub>2</sub> als de vloeistoffen, die men verkrijgt door grond met KCl- en kleurstofoplossing te behandelen.

Was de veronderstelling van WIEGNER, dat de Ca-ionen voornamelijk de blauwkleuring veroorzaken, juist, dan zou men mogen verwachten, dat de kleur der vloeistoffen dezelfde zou zijn, indien men de gronden schudde met KCl- en kleurstofoplossing, of indien men bij de KCl-filtraten van diezelfde gronden de kleurstofoplossing voegde.

Dit is nu geenszins het geval, zooals uit onderstaande tabel blijkt.

TABEL III.

Grond schudden met KCl-oplossing en azolithmine-oplossing. Kleur van de bovenstaande vloeistof na bezinken.	Grond schudden met KCl-oplossing en filtreeren. Kleur van het filtraat na toevoegen van de azolithmine-oplossing.
B 891 rood. $\longleftrightarrow$	B 891 rood + tikje blauw.
B 800 rood + tikje blauw. $\longleftarrow$	
B 805 meer blauw, maar rood overheerschend. $\longleftrightarrow$	B 800 veel blauw, maar rood overheerschend.
B 894 blauw overheerschend. $\longleftrightarrow$	
B 790 tot en met B 796 } toenemende blauwe kleur. $\longleftarrow$	B 805 tot en met B 796 } toenemende blauwe kleur.

Het pijltje geeft de richting aan, waarin de blauwe kleur der vloeistoffen toeneemt.

Uit tabel III ziet men: in de eerste plaats, dat naar den zuren kant de kleur der vloeistoffen rooder is bij schudden van den grond met KCl- en kleurstofoplossing dan bij toevoegen van de kleurstof aan het filtraat van den grond geschud met KCl-oplossing; in de tweede plaats, dat de kleur der vloeistoffen van B 790 tot en met B 796 geschud met KCl- en kleurstofoplossing zelfs blauwer is dan de kleur van het KCl-filtraat van B 796, waaraan kleurstof is toegevoegd.

De in de vloeistoffen door uitwisseling gevormde Ca-ionen kunnen dus niet alléén de sterke blauwkleuring van de vloeistof bij het schudden van den grond met KCl- en kleurstofoplossing veroorzaakt hebben. Ware dit wel het geval geweest, dan zouden de vloeistoffen op beide wijze verkregen, daar ze evenveel uitgewisselde Ca-ionen bevatten, dezelfde blauwe kleur moeten gehad hebben. Bovendien is de hoeveelheid uitgewisselde Ca, zooals uit kolom 6 van tabel I blijkt, niet bijzonder groot.

Uit tabel II blijkt, dat bij de gronden B 805 tot en met B 796 zoo goed als geen onderscheid in de kleur der vloeistoffen is te zien, wanneer men aan het filtraat van deze gronden geschud met KCl-oplossing kleurstof toevoegt. Voegt men bij de waterige filtraten van de onderzochte gronden kleurstofoplossing, dan is het onderlinge verschil in kleur al zeer gering, terwijl bij schudden van die gronden met water en kleurstofoplossing er een tamelijk groot verschil in de kleur der vloeistoffen is waar te nemen (tabel I, kolom 10).

Schudden van den grond met water en azolithmine of met KCl-oplossing en azolithmine geeft over het algemeen veel meer verschil in de kleur der vloeistoffen onderling te zien, dan schudden van den grond met water of met KCl-oplossing en toevoegen van azolithmine aan de filtraten hiervan.

Het ligt dus voor de hand om aan te nemen, dat de grond zelf met het azolithmine in reactie treedt. Deze reactie zal zich wel hoofdzakelijk afspelen tusschen de adsorptief gebonden Ca-, Mg-, K-, Na- en H-ionen uit den grond en het azolithmine. Deze adsorptief gebonden kationen gaan bij schudden van den grond met water praktisch niet in het water over. Door deze reactie krijgt men bij zure gronden een rooder (het azolithmine wordt rijker aan H-ionen) en bij alkalische gronden een blauwer kleur (het azolithmine wordt rijker aan basen) der vloeistof, indien men den grond schudt met azolithmine en water of met azolithmine en KCl-oplossing, dan bij schudden van den grond met water of met KCl-oplossing en toevoegen van azolithmine aan het filtraat. En deze reactie zal, naast de door basenuitwisseling gevormde Ca-ionen, ook tot de blauwkleuring der azolithmine-oplossing bijdragen.

Wil men met azolithmine (en dus ook met lakmoes) de reactie van den grond bepalen, dan krijgt men dus veel grootere verschillen in de kleur van den indikator, wanneer men den grond met de kleurstof in aanraking brengt dan bij toevoegen van den



indikator aan een of ander filtraat van den grond. Het voorafgaande verklaart ook, waarom bij de bepaling van de reactie van den grond met lakmoespapier, men het lakmoespapier met den grond, die met water goed nat gemaakt is, in aanraking moet brengen en tevens waarom waterige filtraaten van gronden met lakmoespapier geen of slechts geringe aanwijzingen omtrent de reactie van den grond geven.

Bij schudden van kleigronden met KCl-oplossing en azolithmine verdwijnt kleurstof (blz. 208) en bij den eenen kleigrond meer dan bij den anderen.

Zoo vond ik, dat bij schudden van  $12\frac{1}{2}$  gram der onderzochte kleigronden met 50 ccm. 10 %-ige KCl-oplossing en 5 ccm. 1 %-ige azolithmine-oplossing de kleinste hoeveelheid kleurstof ( $\pm 2$  ccm.) verdwenen was bij B 885. Iets meer kleurstof was verdwenen bij B 805, B 457 en B 509. Ongeveer 3,5 ccm. kleurstof was verdwenen bij B 894 en B 891, iets meer bij B 800, B 796 en B 790. De meeste kleurstof, bijna alles, was verdwenen bij B 825. Fijne kleideeltjes schijnen het verdwijnen van het azolithmine te bevorderen, terwijl humusstoffen dit schijnbaar tegengaan, want bij de gronden met den meesten humus of met weinig humus en weinig fijne kleideeltjes was de kleinste hoeveelheid kleurstof verdwenen. Bij B 885 met een hoog gehalte aan humus was de kleinste hoeveelheid kleurstof verdwenen. Bij B 509 met zoo goed als geen humus en niet veel fijne kleideeltjes was bijna geen kleurstof verdwenen, terwijl de bovenstaande vloeistof bij B 825 (zonder humus en tamelijk veel fijne kleideeltjes) bijna geen kleurstof meer bevatte (zie tabel I).

Schudt men dezelfde kleigronden met water en azolithmine-oplossing, dan verdwijnt er zoo goed als *geen* kleurstof. Bij schudden van  $12\frac{1}{2}$  gram van de onderzochte gronden met 50 ccm. gedistilleerd water en 2,5 ccm. 1 %-ige azolithmine-oplossing, vond ik, dat slechts ongeveer 0,2 ccm. kleurstof verdween en deze hoeveelheid zoowel bij gronden met veel humus als met weinig humus, als bij gronden zonder humus en veel fijne kleideeltjes.

Het KCl is dus blijkbaar indirecte oorzaak, dat er azolithmine verdwijnt, want neemt men gedistilleerd water in plaats van KCl-oplossing, dan verdwijnt er zoo goed als geen kleurstof.

Om nu te kunnen verklaren waarom er bij toevoegen van de KCl-oplossing azolithmine verdwijnt, zal men dus den invloed moeten nagaan, dien het KCl zoowel op den grond als op het azolithmine heeft.

Onder invloed van het KCl heeft er een uitwisseling plaats van K-ionen van de KCl-oplossing met Ca-ionen uit den grond, waardoor in de oplossing  $\text{CaCl}_2$  ontstaat. Het KCl en het in de oplossing ontstane  $\text{CaCl}_2$  werken uitvlokkend op de kolloide, negatief geladen kleideeltjes en maken, dat de gronddeeltjes snel bezinken.

De azolithmine-oplossing is kolloidaal. Kataphoretisch bleken de azolithminedeeltjes negatief geladen te zijn. Het KCl zal dus

eveneens uitvlokkend (d. i. vergrootend) op de kolloïde azolithminedeeltjes werken. Maar in nog sterker mate worden deze deeltjes (zooals WIEGNER ultramikroskopisch heeft waargenomen) door het in de oplossing ontstane  $\text{CaCl}_2$  vergroot.

Schudt men de gronden met KCl-oplossing en voegt men bij de filtraten azolithmine, dan verdwijnt er geen kleurstof; wel heeft er een vergroting der azolithminedeeltjes plaats. Volgens mijne meening moeten de bezinkende, uitgevlokte kleideeltjes de vergroote azolithminedeeltjes mee naar beneden voeren en op deze wijze het verdwijnen van kleurstof veroorzaken. Hoe meer fijne kleideeltjes de grond dus bevat des te meer kleurstof zal er verdwijnen.

Humusstoffen werken daarentegen, zooals reeds gezegd, het verdwijnen van de azolithminedeeltjes tegen. Om deze werking van den humus te kunnen verklaren heb ik de volgende proef genomen. In 50 ccm. van een humussol, dat neutraal reageerde en waarvan de deeltjes kataphoretisch positief geladen bleken te zijn, heb ik 5 gram KCl opgelost en bij deze oplossing  $1\frac{1}{2}$  ccm. der azolithmine-oplossing gevoegd. De kleur van deze vloeistof was rooder, dan de kleur van 50 ccm. 10 %-ige KCl-oplossing, waaraan eveneens  $1\frac{1}{2}$  ccm. der azolithmine-oplossing was toegevoegd. Wel vlokte op den duur het positieve humussol onder invloed van het KCl gedeeltelijk uit, maar toch bleef de vloeistof rooder dan de overeenkomstige KCl-oplossing met azolithmine. Het positieve humussol schijnt dus de negatief geladen, kolloïde azolithminedeeltjes tegen de vergrootende werking van het KCl te beschermen. Bij schudden van een kleigrond met een KCl- en azolithmine-oplossing zal de vloeistof, wanneer die kleigrond humus bevat, kleinere azolithminedeeltjes bevatten dan wanneer die kleigrond geen humus bevat. In het eerste geval zullen de uitvlokkende kleideeltjes in geringere mate azolithminedeeltjes kunnen meeslepen dan in het tweede geval. Hoe meer humusstoffen de grond bevat des te minder kleurstof zal er verdwijnen (B 885). Bij een grond, die naast veel kleideeltjes, nog humus bevat (B 790) zal minder kleurstof verdwijnen dan bij een grond, die veel kleideeltjes, maar geen humus bevat (B 825), zooals ook inderdaad werd waargenomen.

Kleideeltjes bevorderen bij aanwezigheid van KCl het verdwijnen van de azolithminedeeltjes, humusstoffen gaan het verdwijnen van deze deeltjes tegen.

Uit het voorafgaande is gebleken, dat de methode-LIECHTJ bij kleigronden niet toegepast kan worden, o. a. omdat er meer of minder groote hoeveelheden azolithmine verdwijnen, behalve wanneer de kleigrond veel humusstoffen bevat.

Het ligt dus voor de hand om aan te nemen, dat deze methode, tenminste wat de verhouding van de hoeveelheid grond en azolithmine-oplossing betreft, wel gebruikt kan worden bij humushoudende zandgronden.

Om dit na te gaan heb ik een aantal humushoudende zandgronden (zie tabel IV) volgens de methode-LIECHTI behandeld, d. w. z. ik heb 12,5 gram van de onderzochte gronden geschud met 50 ccm. 10 %-ige KCl-oplossing en 2,5 ccm. 1 %-ige azolithmine-oplossing. Inderdaad bleek deze hoeveelheid kleurstofoplossing hier gebruikt te kunnen worden. Er was niet veel azolithmine verdwenen. De meeste kleurstof was verdwenen bij B 964, maar deze grond bevat naast de humus nog tamelijk veel klei. Wel was het duidelijk te zien, dat bij sommige gronden (B 700 en B 701) iets meer azolithmine verdwenen was dan bij anderen (B 960). Maar dit zal wel toegeschreven moeten worden aan het groote verschil in organische stof van de onderzochte gronden (tabel IV, kolom 3). Nam ik in plaats van 12,5 gram zooveel van de onderzochte gronden, dat overal evenveel organische stof aanwezig was, dan was bij alle gronden nagenoeg evenveel kleurstof verdwenen.

Bij behandeling van gelijke hoeveelheden organische stof was de kleur van de vloeistoffen nagenoeg gelijk aan de kleur, die verkregen werd bij behandeling van 12,5 gr. grond. Alleen was de vloeistof van B 480 bij behandeling van 12,5 gr grond blauwer dan in het andere geval, waarbij 3,06 gr. grond genomen werd.

TABEL IV.

Grondmonster No. B	Grondtype.	Gehalte van de droge stof in procenten aan:		CaO tegen KCl uitgewisseld in pet. op droge stof.	Kleur der vloeistof na schudden van: 12,5 gram grond 50 ccm. KCl-oplossing 2,5 ccm. azolithmine-opl.	pH van de KCl-suspensie.	pH van de waterige suspensie.	
		orga- nische stof.	CaCO <sub>3</sub> .					
964	Duingrond.	4,77	0,06	0,04	rood	3,56	3,98	
700	Hoogveengrond. (Dalgrond.)	22,82	0,12	0,49	rood	} onderling bijna geen verschil in kleur.	3,90	4,31
960	Duingrond.	1,04	0,07	0,01	rood		3,56	4,41
701	Hoogveengrond. (Dalgrond.)	16,95	0,14	0,23	rood		3,63	4,65
481	Hoogveengrond. (Dalgrond.)	7,32	n. b.	0,16	iets blauwer dan 701.	4,59	5,44	
					<i>Verge- lijking</i> } veel blauwer vloeistof. } dan 481. } zeer duidelijk } rooder dan } 1001.			
1001	Duingrond.	4,50	0,12	0,18	blauw sterk overheerschend.	5,11	5,97	
480	Hoogveengrond. (Dalgrond.)	7,46	n. b.	0,26	blauwer dan 1001.	5,36	6,31	
997	Duingrond.	1,51	0,67	0,07	toenemend blauwer. ↓	6,36	7,06	
966	Duingrond.	2,34	1,65	0,11		6,84	7,30	
999	Duingrond.	4,25	0,28	0,21		6,29	7,41	

In kolom 6 van tabel IV vindt men de kleur van de vloeistoffen na schudden van de onderzochte gronden met de KCl- en azolithmine-oplossing. Bovendien is in deze kolom de plaats aangegeven, die een vergelijkingsvloeistof (50 ccm. KCl-oplossing en 2,5 ccm. azolithmine-oplossing) inneemt. Volgens de kleur van de vloeistoffen ligt B 481 aan den zuren en B 1001 aan den alkalischen kant van de vergelijkingsvloeistof. In werkelijkheid zijn de pH-waarden van deze met KCl-oplossing behandelde gronden, welke waarden langs electrischen weg gemeten in kolom 7 zijn opgenomen, resp. 4,59 en 5,11, dus van beide gronden vrij sterk zuur. Maar ook de pH-waarden van de waterige suspensies van B 481 en B 1001 zijn, zooals uit kolom 8 blijkt, nog flink aan den zuren kant en bedragen resp. 5,44 en 5,97. Een juiste voorstelling van de reactie van den grond geeft de methode-LIECHTI bij humushoudende zandgronden dus evenmin als bij kleigronden.

Bovendien is het azolithmine al een zeer ongeschikte kleurstof om de reactie van den grond te bepalen, wegens zijn kolloïde gedrag.

---

## Einige Bemerkungen über die Bestimmung der Reaktion des Bodens nach der Methode-Liechti.

*(Zusammenfassung).*

PAUL LIECHTI bestimmt die Reaktion des Bodens, vor allem zur Prüfung der Böden auf Kalkbedürftigkeit, mit Azolithmin wie folgt; Ungefähr 5 g. des Lufttrockenen Bodens werden in einem Reagenzglas mit 20 cm<sup>3</sup> 10 %-iger, neutraler Kaliumchloridlösung übergossen. Nach Zusatz von 1 cm<sup>3</sup> 1 %-iger Azolithminlösung wird das Ganze gut durchgeschüttelt und bis zur Klärung der Flüssigkeit im Dunkeln stehen gelassen. Durch Vergleich mit einem in gleicher Weise, aber ohne Verwendung von Erde, vorgenommenen Blindversuch lässt sich sodann der Charakter der durch die Reaktion des Bodens hervorgebrachten Farbenänderung des Azolithmins leicht beurteilen. Tritt Blaufärbung der Flüssigkeit auf, so ist der Boden sicher nicht kalkbedürftig.

Das neutrale violette Azolithmin färbt sich mit Basen blau und mit Säuren rot. — Es ist sehr salzempfindlich. Durch Zusatz von Neutralsalzen wie KCl, CaCl<sub>2</sub> etc. verschiebt sich der Farbton von violett nach blau. Der Salzfehler für Azolithmin ist ausserordentlich groß. Bei Anwendung dieses Indikators für die colorimetrische Bestimmung der Wasserstoffionen-konzentration muss man also sehr vorsichtig sein. — Wie aus einer Veröffentlichung von KRUYT und KOLTHOFF hervorgeht, befindet sich Azolithmin sowohl in saurer als alkalischer Umgebung im kolloidalen Zustande. Azolithmin ist also kein besonders guter Indikator.

Ich habe die Methode-LIECHTI an verschiedenen *Tonböden* nachgeprüft. Dabei ergab sich, dass nach Klärung der Flüssigkeit Farbstoff verschwunden war. Bei dem einen Tonboden war die verschwundene Menge Farbstoff grösser als bei dem anderen und bei einigen Böden war die Menge selbst so gross, dass die Flüssigkeit nach Klärung farblos geworden war. Das Verhältnis zwischen der Menge Boden und Azolithminlösung nach LIECHTI ist also bei diesen Böden nicht anwendbar, es würde mehr Azolithminlösung nötig sein.

Bei Anwendung von mehr Azolithminlösung erhielt ich nach dieser Methode für die Reaktion der untersuchten Tonböden Resultate, welche nicht mit den elektrometrisch gefundenen pH-Werte der KCl-Suspensionen dieser Böden übereinstimmten. (Tabelle I, Kolumme 7 und 8.) Ersetzung der KCl-Lösung durch destilliertes Wasser ergab keine besseren Ergebnisse (Tabelle I, Kolumme 10 und 9), obwohl in diesem Falle bei allen untersuchten Tonböden der Lösung so gut wie kein Farbstoff entzogen wurde.

Die Blaufärbung der Azolithminlösung, welche beim Behandeln von einigen Böden mit KCl- und Azolithminlösung auftritt ist nach WIEGNER hauptsächlich auf das infolge Basenaustausches gebildete  $\text{CaCl}_2$  zurückzuführen. Das in Freiheit gesetzte Calcium würde als 2 wertiges Ion besonders stark dispersitätsändernd auf die Farbstoffteilchen wirken und also die Blaufärbung hervorrufen.

Ich habe die untersuchten Tonböden nach der Methode-LIECHTI mit KCl-Lösung, aber ohne Azolithminlösung behandelt. Die Flüssigkeiten habe ich filtriert und den Filtraten Azolithminlösung zugesetzt. Die auf diese Weise erhaltene Filtrate enthalten gleich viel KCl und  $\text{CaCl}_2$ , wie die Flüssigkeiten, erhalten durch Behandlung der Böden mit KCl und Azolithminlösung.

War die Annahme WIEGNERs richtig, so hätte die Farbe der Flüssigkeiten dieselbe sein müssen, gleichgültig ob man die Böden selbst mit KCl- und Azolithminlösung schüttelte oder den KCl-Filtraten dieser Böden den Farbstoff zusetzte. Dies ist nun keineswegs der Fall (Tabelle III).

Die in den Flüssigkeiten infolge Ionenaustausches gebildeten Ca-Ionen allein können also nicht die Blaufärbung der Flüssigkeit verursacht haben.

Behandeln der Böden mit KCl- und Azolithminlösung oder mit destilliertem Wasser und Azolithminlösung giebt im Allgemeinen einen grösseren Unterschied in der Farbe der Flüssigkeiten untereinander (Tabelle I, Kolumme 7 und 10), als schütteln der Böden mit KCl-Lösung oder mit Wasser und versetzen der Filtrate mit Azolithminlösung (Tabelle II).

Der Boden selbst muss also mit dem Azolithmin reagieren. Und diese Reaktion wird, neben den infolge Basenaustausches gebildeten Ca-Ionen, auch zur Blaufärbung der Azolithminlösung beitragen.

Beim Schütteln von Tonböden mit KCl-Lösung und Azolithmin verschwindet Farbstoff. Meine Versuche ergaben, dass um so mehr Farbstoff verschwunden war, je mehr Ton der Boden enthielt. Humusstoffe wirken dem Verschwinden des Farbstoffes entgegen. Behandelt man die Tonböden mit destilliertem Wasser und Azolithminlösung, so verschwindet so gut wie kein Farbstoff, und zwar sowohl bei schweren Tonböden, die keinen Humus als bei solchen, die sehr viel Humus enthalten.

Das Kaliumchlorid muss also indirekt die Ursache des Verschwindens des Farbstoffes sein. KCl setzt infolge Ionenaustausches Ca aus dem Boden in Freiheit. Das Kaliumchlorid und das gebildete Calciumchlorid wirken koagulierend auf die kolloiden, elektrisch negativen Tonteilchen und verursachen, dass dieselben sich rasch absetzen.

Ebenso wirken das Kaliumchlorid und das gebildete Calciumchlorid koagulierend (d. h. vergrößerend) auf die kolloiden, elektrisch negativen Azolithminteilchen.

Schüttelt man den Boden mit Kaliumchloridlösung und versetzt das Filtrat mit Azolithminlösung so verschwindet kein Farbstoff, wohl aber findet eine Teilchenvergrößerung der Farbstoffteilchen statt.

Nach meiner Meinung müssen die sich absetzenden, koagulierten Tonteilchen die vergrößerten Azolithminteilchen mitreissen und auf diese Weise das Verschwinden des Farbstoffes verursachen.

Humusstoffe wirken dem Verschwinden des Farbstoffes deshalb entgegen, weil Humus in Solform schützend wirkt, d. h. das elektrisch positive Humussol schützt die elektrisch negativen kolloiden Azolithminteilchen vor der koagulierenden Wirkung des Kaliumchlorids. — Die sich absetzenden, koagulierten Tonteilchen können bei Anwesenheit von Humusstoffen in geringerem Masse Azolithminteilchen mitreissen, da diese nur wenig vergrößert sind.

Da Humusstoffe dem Verschwinden des Farbstoffes entgegen wirken, so muss die Methode-LIECHTI, wenigstens was das Verhältnis zwischen der Menge Boden und Azolithminlösung anlangt, auf humushaltende Sandböden wohl anwendbar sein.

Ich habe die Methode-LIECHTI nun auch an verschiedenen humushaltenden Sandböden nachgeprüft. Diese Versuchen ergaben, dass bei diesen Böden so gut wie kein Farbstoff verschwand, die Resultate bezüglich der Reaktion der untersuchten Sandböden jedoch nicht mit den elektrometrisch gefundenen pH-Werte der KCl-Suspensionen und auch nicht mit denen der wässrigeren Suspensionen dieser Böden übereinstimmten (Tabelle IV, Kolonne 6, 7 und 8).

Die wahre Reaktion des Bodens ist nach der Methode-LIECHTI weder für Tonböden noch für humushaltende Sandböden zu bestimmen.