

**ONDERZOEKINGEN BETREFFENDE EENIGE
KALKTOESTANDS-KARAKTERISTIEKEN**

DOOR

Ir. W. C. VISSER

(ingezonden 15 April 1943)

INLEIDING

Het is thans vijftien jaar geleden dat het, door de oprichting van het Bedrijfslaboratorium voor Grondonderzoek, voor den landbouwer mogelijk werd om zijn grond tegen een geringe vergoeding op kalktoestand te laten onderzoeken. Hiermee deed de bodemscheikunde haar intrede in het dagelijks leven van den landbouwenden stand; eerst in zeer bescheiden mate, in later jaren in sterk toenemende mate en onder steeds grooter belangstelling. Door dit in massa ter beschikking van de praktijk stellen van de resultaten van grondmonsteronderzoek ontstaan, voor de praktijk zoowel als voor den onderzoeker, vraagstukken die alle aandacht verdienen; het omvangrijke cijfermateriaal, dat ter beschikking komt, maakt studies van geheel nieuwen aard mogelijk en veroorlooft om op bepaalde punten zeer veel dieper dan tevoren in te gaan ¹⁾

Beschrijving van eenige tot voorzichtigheid manende uitkomsten

Het is een algemeene ervaring dat, wanneer een nieuwe methode van grondonderzoek wordt ingevoerd, men allerlei nog onbekende moeilijkheden kan verwachten. Ook bij de pH-bepaling, die als algemeene kalktoestands-karakteristiek gekozen werd om de kaliloog-titratie te vervangen, toen deze niet bleek te bevredigen, heeft men na de invoering verschillende problemen te behandelen gehad, die in algemeen zinnig wel bekend waren, doch waarvan de praktische beteekenis eerst bij het massa-onderzoek tot uiting kwam. Teneinde aan te toonen dat, bij het in massa aan de praktijk ter beschikking stellen van pH-analyses, een studie over de nauwkeurigheid van de kalktoestandsbepaling en de beteekenis van de verkregen analyseresultaten onder verschillende omstandigheden niet achterwege kan blijven, willen wij hier enkele van deze problemen nader beschrijven.

Wanneer men nagaat, wat op gewone, in landbouwkundig gebruik zijnde akkers als een lage pH beschouwd moet worden, dan kan men vaststellen,

¹⁾ Een belangrijk aandeel in de verzameling en bestudeering van het in deze publicatie gebruikte waarnemingsmateriaal had J. v. D. VELDEN, abiturient van de Middelbare Koloniale Landbouwschool te Deventer, gedurende den tijd dat hij als volontair op het Rijkslandbouwproefstation werkzaam was.

dat cijfers beneden pH 4,5 steeds zeldzamer beginnen te worden. Op eschgronden vindt men pH-waarden van omstreeks 4,0 zelfs zéér zelden. Dit kan voor een gewonen eschgrond nader worden geïllustreerd door de volgende cijfers.

TABEL I

Percentage monsters in opeenvolgende pH-groepen

pH-groep	< 4,0	4,1/4,5	4,6/5,0	5,1/5,5	5,6/6,0	6,1/6,5	6,6/7,0	7,1/7,5	> 7,5
Eschgrond	—	20,0	43,3	23,9	10,4	2,2	0,2	—	—
Veengrond	4,0	37,5	36,3	16,4	4,5	1,2	0,1	—	0,1

Dat men bij eschgronden pH-waarden beneden 4,0 zoo zelden aantreft, zal geen verwondering baren, indien men bedenkt, dat de resultaten van proefvelden toonen, dat de gebruikelijke akkerbouwgewassen bij een pH tusschen 3,8 en 4,0 geen opbrengst meer geven. Naarmate de pH dichter bij deze laagste grens ligt, moet men aannemen, dat de opbrengsten lager zullen uitvallen en de akker minder zal voldoen als bouwland. Perceelen met een te lage pH zullen onbruikbaar zijn. De onvoldoende productiviteit zal tengevolge hebben, dat men een grondmonster van deze perceelen laat onderzoeken, of wel dat men er een deskundige bijhaalt, die een tekort aan kalk als fout herkent.

Op grond van deze in tal van gevallen bevestigde opvatting moet het nu zeer op vallen dat pH's voorkomen beneden 4,0 bij in normaal gebruik zijnde akkers op veengronden. Dit moest wel twijfel doen rijzen aan de juistheid van de pH-bepaling of aan die van bovengenoemde opvatting omtrent de laagste pH, waarbij plantengroei mogelijk is. Onderzoek bij humusrijke gronden wees uit, dat pH-waarden beneden 4,0 daar zoo veelvuldig voorkomen, dat dit geen toevalligheden kunnen zijn (zie Tabel I). Aangezien de ervaring uitwijst, dat op dergelijke gronden het gewas redelijk goed groeit, kan aan dergelijk onderzoek de waarschuwing ontleend worden, dat de pH bij deze soort gronden een andere beteekenis moet hebben, dan op gronden met lager humusgehalte. Elders vermelde resultaten van proefvelden ¹⁾ toonen aan, dat dit juist is. In volgende paragrafen zal worden uiteengezet, dat het mogelijk is, een methode van bepalen van de pH op te stellen, die met deze eigenschappen van humeuze gronden rekening houdt.

Een andere, zeer belangrijke waarneming, die bij de beoordeeling van de bruikbaarheid niet buiten beschouwing gelaten mag worden, is de ervaring dat er aanzienlijke veranderingen in de pH van een grond blijken op te treden in den loop van het jaar, zonder dat aan den grond iets wordt gedaan. Het bestaan van deze zoogenaamde seizoenschommelingen was sedert lang bekend, doch dat deze zoo groot zijn, dat de praktijk daarmede wel degelijk rekening heeft te houden, bleek eerst duidelijk, toen streeksgewijze zeer groote aantallen

¹⁾ W. C. VISSER, Kalktoestand en oogstopbrengst. *Verslagen Landbouwkundige Onderzoekingen* n°. 44 (6) A, blz. 313—359, 1938.

monsters werden onderzocht en na eenige jaren dit onderzoek werd herhaald. In het onderstaande staatje worden de resultaten van een onderzoek van omstreeks 4500 monsters in 1934 en in 1938 weergegeven op dusdanige wijze dat, telkens met 10 % opklimmend, wordt aangegeven hoe groot het percentage gevallen beneden een zekere pH bij beide onderzoekingen was.

TABEL II

Percentage.	5	15	25	35	45	55	65	75	85	95
pH 1934 . .	4,54	4,70	4,78	4,85	4,92	4,98	5,23	5,36	5,51	5,78
pH 1938 . .	4,97	5,18	5,29	5,39	5,48	5,57	5,65	5,74	5,86	6,04

Deze tabel geeft aan, dat in 1934 55 % van de bemonsterde percelen een pH hadden beneden 5,0 en 15 % een pH boven 5,5. In 1938 werd een pH gevonden die overal ongeveer 0,5 eenheden hoger was, zoodat slechts 5 % van de gevallen een pH beneden 5,0 en 55 % van de percelen een pH boven 5,5 had. Terwijl in 1934 in het betreffende gebied de kalktoestand iets tot veel te laag was, en slechts een bescheiden aantal percelen te veel kalk bevatten, werd in 1938 het aantal te zure velden te verwaarloozen klein gevonden, het aantal te kalkrijke percelen daarentegen bleek meer dan de helft te bedragen. Dat dit een gevolg van bekalking zou zijn, was niet waarschijnlijk. Hoewel na dit regionale onderzoek vele landbouwers tot bekalking waren overgaan, was er geen sprake van, dat in de geheele streek op bijna elk perceel kalk was gegeven. Het was dus duidelijk dat de hogere cijfers voor de pH in 1938 voor een aanzienlijk deel aan een seizoenschommeling moesten worden toegeschreven. De beteekenis van zoo'n seizoensinvloed blijkt wel zeer duidelijk hieruit, dat in 1934 voor het betreffende gebied in hoofdzaak een alkalische bemesting moest worden voorgeschreven, terwijl in 1938 in hoofdzaak tot een zure bemesting moest worden geadviseerd. Op vele bedrijven, waar vrij kort na elkaar deze tegenstrijdige adviezen moesten worden gegeven, had men in het geheel niet getracht, door bekalking den grond beter in orde te krijgen.

Het zal duidelijk zijn, dat een dergelijke uitslag van het grondonderzoek het vertrouwen in het kalktoestandsonderzoek zou kunnen ondermijnen. Om deze en andere redenen, die verderop in dit artikel zullen worden aangevoerd, werd het noodzakelijk zich nader op de waarde van de pH als kalktoestandskarakteristiek te bezinnen en na te gaan of de doeleinden, die met het kalktoestandsonderzoek worden nagestreefd, nog wel voldoende kunnen worden bereikt met de methode van de pH-bepaling, die oorspronkelijk getoetst was aan vraagstukken van eenvoudiger aard.

In hetgeen volgt zal vooral aandacht worden gegeven aan de fouten van de bepalingen zelve, als ook aan den invloed van nevenfactoren, die ten gevolge kunnen hebben dat monsters, die onder gelijke omstandigheden onderzocht zijn, wel goed met elkander overeenkomen, doch dat de vergelijkbaarheid afneemt, indien de omstandigheden ongelijk waren.

HOOFDSTUK I

Uitkomsten van het foutenonderzoek

a. de analysefout

Wanneer men een indruk wil hebben van de nauwkeurigheid van een bepaling, dan ligt het wel het meest voor de hand om te beginnen met de berekening van de analysefout, de fout dus, die men verkrijgt uit de verschillen tusschen in duplo uitgevoerde analyses. Deze fout werd bij ons onderzoek berekend voor de enkele waarneming; de fout van een duplobepaling vindt men daaruit door deelen met $\sqrt{2}$.

De analysefout kan allereerst afhangen van de grootte van de betreffende pH. Veelal ziet men de fout toenemen, naarmate de eigenschap, waarvan de fout wordt berekend, door een hooger cijfer wordt uitgedrukt. Dit werd in dit geval nagegaan door voor 750 in duplo verrichte pH-bepalingen de fout te berekenen. In de betreffende monsters, die voetstoots uit de gegevens van het Bedrijfslaboratorium werden genomen, was de pH steeds bepaald in het vochtige monster, bij het vochtgehalte, dat dit bij ontvangst bezat. Ter controle was de bepaling echter ook in het monster gedaan na drogen bij $\pm 30^\circ \text{C}$ en na een daarop volgende vochtopname aan de lucht. Zooals in den loop van de uiteenzetting omtrent de beteekenis en de waarde van de pH zal blijken, is het vraagstuk van de voorbehandeling van het monster van groot belang; de fout werd dan ook zoowel voor de behandelde als voor de gedroogde monsters uitgerekend. Tevens werd de fout, eveneens afgeleid uit nat en droog onderzochte monsters, berekend voor de pH, bepaald in een 1-normaal KCl-oplossing. Deze bepaling zal in het vervolg met pH-KCl worden weergegeven, in tegenstelling met de hier te lande gebruikelijke pH-bepaling, welke met pH-H₂O zal worden aangeduid. De resultaten van het onderzoek vindt men in fig. 1 weergegeven.

De foutenberekening toont aan, dat de nauwkeurigheid van de pH-H₂O bepaling vrijwel constant is. Het behoeft niet te verwonderen dat het natte monster een minder nauwkeurige bepaling geeft dan het droge monster. Het verschil tusschen de fout van de in natten grond bepaalde pH van 0,0462 eenheden en van de in drogen grond verrichte bepaling, n.l. 0,0391 eenheden, zal men wel voor een groot deel kunnen verklaren uit de minder goede menging van den grond die bij het natte monster kan worden verkregen; ook andere factoren zullen niet zonder invloed zijn.

Bij de pH-KCl merkt men iets dergelijks op. Berekend uit 500 duplo-bepalingen werd bij het natte monster gemiddeld een fout van 0,0421 gevonden, terwijl de pH-KCl in drogen grond slechts een fout van 0,0358 pH eenheden vertoont. Bij deze bepaling doet zich evenwel het geval voor, dat de hoogte van de waarneming van invloed is op de grootte van de fout. De figuur toont aan, hoe bij beide wijzen van voorbehandeling van het monster de fout bij lage pH-waarden aanzienlijk kleiner is dan bij hooge waarden. Een gemiddeld cijfer voor de fout heeft dientengevolge voor de pH-KCl bepaling een minder groote beteekenis; de onnauwkeurigheid moet in dat geval worden berekend voor groepen analyses met ongeveer gelijke pH.

Het is wel opvallend, dat de pH-KCl een ander beloop voor de fout toont dan de pH-H₂O. Een beschouwing van de fouten per groep wijst evenwel

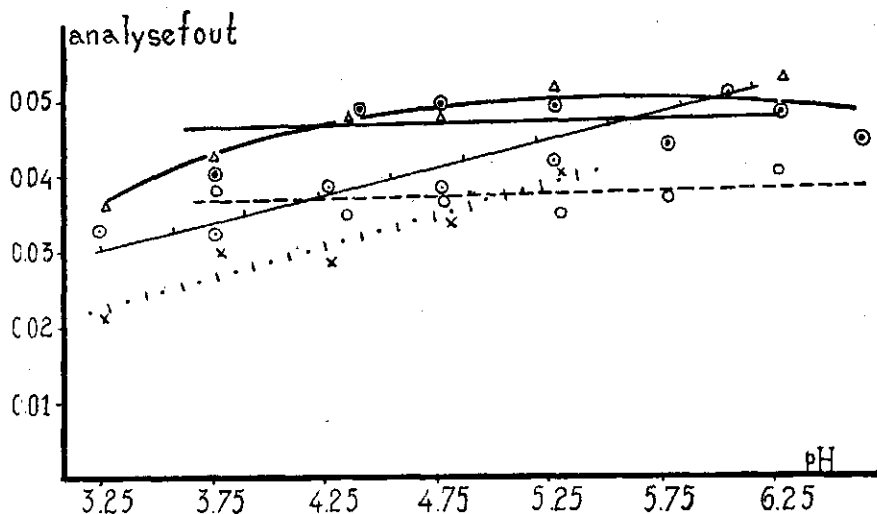


Fig. 1

In fig. 1 worden de groepsgewijze berekende fouten voor pH-H₂O nat aangegeven met de dikke, omringde stippen en een dikke getrokken lijn, de pH-H₂O droog met kringen en een gestreepte lijn, de pH-KCl nat wordt weergegeven met dunne, omringde stippen en een dwars gestreepte, getrokken lijn, de pH-KCl droog met kruisjes en een dwars gestreepte stippellijn. Met driehoekjes en een dunne getrokken lijn wordt het beloop weergegeven van de fout, zooals men die bij de verzamelde pH-bepalingen kan veronderstellen, uitgaande van het vermoeden, dat dit beloop bij alle methoden gelijkvormig zal zijn. Het niveau van de fout, hier weergegeven voor de pH-H₂O nat, varieert bij de verschillende bepalingsmethoden naar een schaal als in tabel III is weergegeven.

uit, dat deze gang in de fout niet zoo bijzonder goed vast staat. Zou men aannemen, dat de pH-KCl fout in het natte monster bij pH 6,0 wat te hoog was uitgevallen, evenals die van de pH-H₂O in het droge monster bij pH 3,75, dan zouden lijnen die bij lage pH stegen, doch boven pH 4,25 ongeveer horizontaal verliepen, op ongeveer gelijkvormige wijze voor alle vier de stippengroepen van fig. 1 getrokken kunnen worden. Dan zou men de conclusie moeten trekken, dat de fout van de bepaling door de wijze van uitvoeren van de pH-bepaling op verschillende niveaus gebracht kan worden, doch dat bij verschillende pH de fout steeds op analoge wijze op den zuurgraad reageert. Op grond van deze opvatting kan als volgt een globaal schema omtrent de grootte van de fout worden gemaakt:

TABEL III

pH-groep	3,0/3,5	3,5/4,0	4,0/4,5	4,5/5,0	5,0/5,5	5,5/6,0	6,0/6,5
Fout in %	72	84	92	96	98	99	100

waarbij voor:

pH-H₂O nat: 100 = 0,048
pH-H₂O droog: 100 = 0,037

pH-KCl nat: 100 = 0,041
pH-KCl droog: 100 = 0,035

Bij het bewerken van een nog grooter materiaal is het niet onwaarschijnlijk, dat ook bij de pH-H₂O een daling van de fout bij lage pH's zal worden gevonden en een constante fout bij hooge pH-KCl waarden.

Men kan uit deze fouten eenige voorloopige aanwijzingen omtrent den aard van de fout trachten te verkrijgen. Zooals uit verder te behandelen waarnemingen blijkt, is de pH-KCl weinig onderhevig aan variatie tengevolge van neveninvloeden. Het verschil tusschen de fout van pH-KCl nat en droog zou men geheel aan de ontmenging kunnen toeschrijven. Het verschil tusschen beide fouten toont aan, dat de minder goede menging bij het natte monster op zichzelf verantwoordelijk moet worden gesteld voor een fout van 0,022 eenheden. Zou deze beschouwing juist zijn, dan wil dit zeggen, dat bij de natte pH-bepaling — wij nemen hierbij aan dat voor de pH-H₂O hetzelfde geldt — een zorgvuldige menging de analysefout zeer aanzienlijk kan verbeteren. Deze natte pH wordt veelal bij regionaal onderzoek bepaald, omdat daarbij het bewerkelijke en daardoor vrij kostbare drogen van de monsters achterwege gelaten wordt. De minder goede reproduceerbaarheid van de bepaling zou door beter mengen van het monster vermoedelijk voor een groot deel kunnen worden ondervangen. De vraag, of dit noodzakelijk is, wordt later behandeld.

Bij de pH-H₂O vindt men een lichte aanwijzing, dat de fout tengevolge van de ontmenging grooter is dan bij de pH-KCl. Dit lijkt niet onwaarschijnlijk, aangezien in het monster ook variaties zullen voorkomen, waarop de minder gevoelige pH-KCl bepaling niet reageert, doch de pH-H₂O bepaling wel. Mede verantwoordelijk voor dit verschil zullen evenwel zijn die neveninvloeden, die door het drogen uitgeschakeld worden, zooals mogelijk met de invloed der bicarbonaten gebeurt. De grootte van deze drogingsfout, die uit het bewerkte cijfermateriaal niet geheel zeker tot uiting komt, moet liggen tusschen 0,01 en 0,03 eenheden.

Het verschil in nauwkeurigheid tusschen de pH-H₂O en de pH-KCl hangt samen met het effect van het in overmaat toegevoegde zout (KCl). Hiermee worden kleine verschillen in zoutgehalte in het monster zelf geheel overstemd. Het verschil in fout tusschen de beide in droge monsters bepaalde pH-waarden geeft aan, hoe groot de invloed van de geringe hoeveelheid zouten in het monster moet zijn. Hiervoor berekent men 0,017 eenheden.

Aangezien ontmengingsfouten en variaties in het zoutgehalte van belang zijn voor de grootte van de analysefout, en dit eigenschappen zijn van den bodem, ligt het voor de hand om na te gaan, of deze fouten in grootte variëren van akker tot akker. Dit werd onderzocht bij een aantal proefvelden, waarbij in hetzelfde monster de beide pH-bepalingen en de bepaling van den verzadingsgraad (V) waren uitgevoerd. Deze proefvelden waren op gronden van verschillend type gelegen, n.l. op perceel 8 met jongen dalgrond te Emmercompascuum, op perceel 5 met ouden dalgrond te Borger Compagnie en voor Pr 145 op het diluviale zand van den Hondsrug nabij Midlaren.

De uit duplo-waarnemingen berekende resultaten volgens de drie analysemethoden winnen in overzichtelijkheid, indien men de fouten onderling zou kunnen vergelijken. Dit kon verkregen worden door op grond van den onderlingen samenhang tusschen de drie methoden vast te stellen, met hoeveel eenheden van de eene methode een eenheid van de andere methode overeen kwam.

Met behulp van dergelijke omrekeningsfactoren konden alle fouten worden uitgedrukt in de fout van de $\text{pH-H}_2\text{O}$ voor het gemiddelde van een duplo-bepaling. De resultaten van deze berekening vindt men weergegeven in tabel IV.

TABEL IV

Analysefout	1939			Perceel 8					Gem. mf.
	Perc. 8	Perc. 5	Pr. 145	1936	1937	1938	1939	1940	
$\text{pH-H}_2\text{O}$	0,0384	0,0354	0,0398	0,0288	0,0253	0,0398	0,0384	0,0360	0,0342
pH-KCl	0,0272	0,0432	0,0240	0,0250	0,0261	0,0278	0,0272	0,0344	0,0303
V	0,1310	0,1900	0,1050	0,1260	0,1360	0,1170	0,1310	0,1275	0,1349

De tabel is ingedeeld in twee afdelingen. De drie eerste kolommen geven een indruk over de variatie van de fout op verschillende grondtypen, in hetzelfde jaar 1939, het tweede gedeelte geeft een indruk omtrent de variatie van de fout op hetzelfde proefveld in vijf opeenvolgende jaren. Het blijkt, dat in hetzelfde jaar de pH-KCl en de V nogal wat variëren in nauwkeurigheid, terwijl bij de $\text{pH-H}_2\text{O}$ de fout meer constant is, overigens vermoedelijk meer door toevallige oorzaken dan tengevolge van een specifieke eigenschap van deze methode. Op hetzelfde perceel merkt men in den loop van de jaren eveneens een duidelijke variatie op. Er bestaan blijkbaar jaren met een kleine, en jaren met een groote fout. De optredende verschillen, hier gebaseerd op 70 tot 120 in duplo verrichte bepalingen, zijn evenwel niet van dien aard, dat een algemeen cijfer voor de fout van de bepalingsmethode zijn beteekenis geheel verliest. De gemiddelde waarde van de fout, uit alle voorafgaande kolommen gezamenlijk berekend, toont aan, dat de pH-KCl ongetwijfeld de nauwkeurigste waarde is, terwijl de V waarde een zeer aanzienlijk grootere fout bezit dan de beide andere. De beperkte beteekenis van de grootte van de analysefout voor de algemeene waarde van een bepaling zal blijken uit hetgeen in volgende hoofdstukken omtrent dit punt zal worden opgemerkt. De pH -bepalingen, die in Tabel IV vermeld worden, zijn alle uitgevoerd in het gedroogde monster.

Gesproken werd hiervoor over fouten, welke hun oorzaak vinden in varieerend zoutgehalte, of in ontmenging. Een fout, waarvan men veelal vergeet, dat de invloed lang niet onbelangrijk is, is de door afronding bewust teweeg gebrachte onnauwkeurigheid. Men is gaarne bereid, met veel moeite een bepaling op een bepaald peil te brengen, maar gaat er uit overwegingen van praktische voorlichting weer toe over, door afronding de gewonnen nauwkeurigheid weer gedeeltelijk overboord te gooien.

Hoe groot hiervan de invloed is, blijkt, wanneer men van de veronderstelling uitgaat, dat tot 0,01 eenheid zou kunnen worden afgelezen, terwijl men afrondt op 0,05.

De fout van 0,014 wil zeggen, dat door het afronden alleen reeds een niet onbelangrijke fout in het materiaal sluipt. Immers een fout ter grootte van 0,014 beteekent bij een analysefout van 0,030 dat de werkelijke variabiliteit, welke

men zou hebben verkregen door niet af te ronden, 0,0265 zou zijn geweest. Door de afronding neemt de fout hier met 13 % toe. Herhaaldelijk treft men voorbeelden aan, waarbij de invloed van de afronding nog heel wat erger is dan bij de pH.

TABEL V

Werkelijke waarde	0,01	0,02	0,03	0,04	0,05
Afgeronde waarde	0,00	0,00	0,05	0,05	0,05
Verskil	0,01	0,02	0,02	0,01	0,00
Middelbare fout.	0,014				

Wanneer men nagaat, welke verhouding tusschen de verhooging van de fout door afronding en de verhouding van de afrondingsfout tot de analysefout bestaat, dan blijkt, dat de analysefout met 40 % van zijn eigenlijke waarde toeneemt, wanneer de afrondingsfout gelijk is aan deze eigenlijke fout. Bedraagt de afrondingsfout twee derde of de helft, dan neemt de eigenlijke analysefout met 20, resp. 12 % toe. Is de afrondingsfout een derde van de eigenlijke fout, dan bedraagt de toename nog maar 5 %. Deze overweging wijst uit, dat er alle aanleiding is, de afronding nooit grover te maken dan overeenkomt met de helft of een derde van de analysefout. De opvatting, dat de afronding gelijk mag zijn aan de analysefout blijkt een geheel willekeurige verhooging van de fout met 40 % met zich te brengen.

b. De methodiekfout

Een analysemethode heeft naast een zuiver toevallige fout ook andere fouten. Men kan zich voorstellen, dat de analyse foutloos werd uitgevoerd, doch dit houdt nog niet in dat de eigenschap, die men wenscht te bepalen, dan ook zonder fout vaststaat. De eigenschap, die men met de analyse in een cijfer heeft uit te drukken, is meestal niet concreet bekend. Bij den kalktoestand bijvoorbeeld wenscht men een groeifactor te bepalen die naar men heeft gevonden, met den kalkvoorraad samenhangt, doch waarbij het zeer onzeker is, of men met het nauwkeurig bepalen van de totale hoeveelheid calcium in den grond dezen groeifactor wel voldoende benadert. Niet alleen staat niet vast, wat men moet bepalen, doch ook ten aanzien van wat men volgens verschillende analysemethoden in werkelijkheid bepaalt, bestaat een groote onzekerheid. Zooveel staat echter wel vast, dat er een aantal neveninvloeden zijn, die de uitkomst van de analyse mede beheerschen zonder dat het waarschijnlijk lijkt, dat hun invloed op de uitkomst van belang is of zelfs maar gewenscht. Meestal wordt de grootte van hun invloed niet vastgesteld. Wanneer deze neveninvloeden in variabele mate aanwezig zijn, is dit oorzaak van een variatie in de uitkomst, die geen verband houdt met de analysefout. Wanneer men de uitkomsten van twee foutloos bepaalde reeksen analysecijfers met elkander zou vergelijken, waarbij elke reeks uit uitkomsten van een afzonderlijke analysemethode zou bestaan, dan zou de samenhang tusschen

deze beide reeksen niet van een mathematische nauwkeurigheid blijken te zijn. Zet men de analysecijfers volgens twee onafhankelijke bepalingsmethoden, die men uit duplobepalingen berekent, tegen elkander uit, dan blijkt een soms niet onaanzienlijke spreiding van de punten op te treden. De oorzaak van deze spreiding is dus, behalve de analysefout van beide reeksen bepalingen, de onzuiverheid van de bepalingsmethodiek als voorschrift. De som van deze beide fouten, die men verkrijgt door vergelijking van verschillende methoden onderling, zal met de naam methodiekfout worden weergegeven. Trekt men van deze methodiekfout de analysefouten af, dan verkrijgt men de methodiekfout in engeren zin, de fout, die alleen veroorzaakt wordt door de onvoldoende overeenstemming tusschen de wijze, waarop de verschillende methoden de te bepalen eigenschap van den grond vaststellen.

De resultaten van berekeningen in hetzelfde cijfermateriaal als waarvoor Tabel V werd opgesteld, gaven aanleiding tot het samenstellen van Tabel VI, waarin de methodiekfouten voor verschillende grondsoorten en proefjaren naast elkander zijn gesteld.

TABEL VI

Chem. meth. fout	1939			Perceel 8					Gem. mf.
	Perc. 8	Perc. 5	Pr. 145	1936	1937	1938	1939	1940	
pH-H ₂ O	0,0905	0,1120	0,0771	0,0260	0,0642	0,1200	0,0905	0,0468	0,082
pH-KCl	0,0510	0,0458	0,0966	0,0700	0,0642	0,0530	0,0510	0,1092	0,073
V	0,2850	0,1950	0,5690	0,3221	0,3848	0,3533	0,2850	0,3120	0,361

Door deze cijfers wordt aangetoond, dat ook de methodiekfout aan een zekere variatie onderhevig is.

Uit tabel VI blijkt, dat ook de methode voor de pH-KCl als zoodanig een kleinere fout heeft dan die voor de pH-H₂O. Toch komen uitzonderingen voor. Speciaal geldt dit voor Pr 32 en 67 in 1936 wat betreft de fout van de pH-H₂O, die hier abnormaal klein is en voor Pr 32 en 67 in 1940, waar de fout voor de pH-KCl zeer hoog is. Deze afwijkingen zullen hoogstwaarschijnlijk zijn toe te schrijven aan toevallige fouten, die sterk tot uiting komen door het kleine aantal ten dienste staande monsters. Men mag dus aannemen, dat deze afwijkingen weinig afbreuk doen aan de in de overige cijfers liggende strekking, dat de pH-KCl een kleinere fout geeft.

Voorts ziet men, dat het verschil tusschen de middelbare fout van de pH-H₂O en de pH-KCl hier grooter is dan bij de analysefout. Men kan daardoor met meer reden aannemen, dat de pH-KCl een betrouwbaarder maatstaf voor den zuurgraad is dan de pH-H₂O.

De V-waarde vertoont, evenals ook bij de analysefout, een veel grootere fout, zoodat de V-waarde als aanwijzing voor den kalktoestand, wat de bruikbaarheid voor het karakteriseeren van den grond betreft, belangrijk bij de pH-bepalingen ten achter staat.

c. *De doeltreffendheid van de bepalingen.*

Het doel van de bepaling van de pH- en V waarden omvat bij het landbouwkundig gebruik meer dan alleen het karakteriseeren van den grond. Men bepaalt deze cijfers, omdat er een correlatie met den groei en de gedragingen van het gewas bestaat, die men zich bij de bedrijfsvoering ten nutte wil maken. De analysemethode, die den nauwsten samenhang met de opbrengst vertoont, is daartoe het meest doeltreffend. Het vaststellen van de mate van samenhang door middel van een correlatie-coëfficiënt zou een mogelijke weg zijn om de meest juiste methode aan te wijzen. Echter niet de weg, die het meeste inzicht verschaft. Dat bij het uitzetten van opbrengsten en kalktoestanden de stippen niet alle op of vlak bij de gemiddelde curve vallen, vindt zijn oorzaak, behalve in de fout van het analysecijfer, ook in die van de opbrengstbepaling. Ook een foutlooze methode zou een beperkte correlatie opleveren; verschillen in de nauwkeurigheid, die voor het gebruik van de methoden niet zonder belang zijn, kunnen onder bepaalde omstandigheden slechts onaanzienlijke variaties in de correlatie-coëfficiënt teweeg brengen. Deze omstandigheden doen zich bijvoorbeeld voor, wanneer de fout van de opbrengstbepaling overheerschend groot is en de mate van correlatie vrijwel geheel bepaalt; een toename in nauwkeurigheid van het analysecijfer geeft dan geen duidelijke verbetering. Groot is hiernaast nog het nadeel, dat de uitkomsten van berekeningen slechts binnen één proefveld vergelijkbaar zijn. Dit hangt samen met eigenaardige eigenschappen van de correlatie-coëfficiënt.

Een methode, die meer inzicht geeft, maakt een scheiding tusschen de fout van de analysecijfers en die van de opbrengstcijfers. Dit is voor den gebogen vorm van de opbrengstcurve betrekkelijk gemakkelijk mogelijk. In het horizontaal verloopende gedeelte van deze curve bij de hoogste oogsten heeft men voornamelijk te maken met de oogstfout, terwijl in het steil dalende gedeelte met de waarnemingen van de objecten, waarbij de ontwikkeling van het gewas onvoldoende is, voornamelijk de analysefout de oorzaak is van de voorkomende afwijkingen. Het resultaat van de berekening van het gedeelte van de variabiliteit, dat aan de analyse moet worden toegeschreven, vindt men in Tabel VII weergegeven.

TABEL VII

Totale fout	1939			Perceel 8					Gem. mf.
	Perc. 8	Perc. 5	Pr. 145	1936	1937	1938	1939	1940	
pH-H ₂ O	0,1004	0,0848	—	0,1860	0,1420	0,1290	0,1004	0,1100	0,128
pH-KCl	0,1184	0,0978	—	0,1470	0,1320	0,1180	0,1184	0,1480	0,128
V	0,4650	0,6810	—	0,5504	0,5457	0,7131	0,4650	0,6484	0,606

Het ontbreken van cijfers voor de ondoeltreffendheid van de methoden bij Pr 145 vindt zijn oorzaak daarin, dat daar de objecten met lage opbrengst, niet in voldoende mate voorkwamen, waardoor de ondoeltreffendheid niet kon worden vastgesteld.

In tabel VII valt op, dat het gemiddelde verschil tusschen de fout van de $\text{pH-H}_2\text{O}$ en pH-KCl kleiner is dan bij de beide eerder genoemde fouten. Berekent men uit alle objecten de middelbare fout, dan blijkt deze zelfs gelijk te zijn. Hieruit zou men kunnen concluderen, dat er geen verschil bestaat tusschen de $\text{pH-H}_2\text{O}$ en de pH-KCl bij de beoordeeling van de correlatie tusschen oogst en kalktoestand. Hierbij dient men echter te bedenken, dat de hier genoemde proefvelden een uniforme bemesting gehad hebben, zoodat bij deze objecten bij de $\text{pH-H}_2\text{O}$ geen invloed van specifieke meststofinvloeden in het spel kwam. Ware dit wel zoo geweest, dan zou ongetwijfeld de totale fout van de $\text{pH-H}_2\text{O}$ grooter uitgevallen zijn. Evenzeer geldt dit voor den invloed van de weersomstandigheden. Zouden de veldjes van hetzelfde proefveld niet alle tegelijk zijn bemonsterd, doch in verschillende maanden of verdeeld over een geheel jaar, dan zou ook de invloed van het weer zich door een grootere totale fout van de $\text{pH-H}_2\text{O}$ geopenbaard hebben en de totale fout van de minder gevoelige pH-KCl vrij zeker kleiner zijn uitgevallen dan die van de $\text{pH-H}_2\text{O}$.

Alvorens hierover een definitief oordeel te vellen, lijkt het gewenscht deze conclusie alsnog te toetsen aan resultaten van breeder opgezet onderzoek. Dat men daarbij dan groote verschillen zal vinden, is op grond van het boven besproken resultaat echter niet waarschijnlijk.

Van het grootste belang zou zijn, indien men de doeltreffendheid van elke methode in zuiveren vorm zou kunnen afleiden, de ondoeltreffendheid in engeren zin dus. Deze fout zou daartoe vrij moeten worden gemaakt van de fout van de analyse en de fout van den oogst. Hierdoor zou men het gebrek aan overeenkomst van de foutlooze analyse en den foutloozen oogst in een cijfer uitgedrukt krijgen. Dit cijfer wordt nu benaderd door de fouten in Tabel IV en Tabel VII van elkander af te trekken. Het resultaat van deze berekening vindt men in tabel VIII weergegeven.

TABEL VIII

Ondoeltreffendheid s.s.	1939			Perceel 8					Gem. mf.
	Perc. 8	Perc. 5	Pr. 145	1936	1937	1938	1939	1940	
$\text{pH-H}_2\text{O}$	0,093	0,076	—	0,184	0,140	0,122	0,093	0,104	0,121
pH-KCl	0,115	0,088	—	0,145	0,129	0,115	0,115	0,144	0,123
V	0,446	0,654	—	0,536	0,528	0,703	0,446	0,636	0,572

Dat de in tabel VIII genoemde cijfers slechts een benadering van de ondoeltreffendheid in engeren zin vormen, vindt zijn oorzaak daarin, dat in de analysefout de fout van de monsternamen niet is opgenomen. Men had eigenlijk de fout moeten aftrekken, die berekend was uit het verschil van de kalktoestanden van twee afzonderlijke monsters, die hiertoe van elk veldje behoorden te zijn genomen. Aangezien het gewoonte is, slechts één grondmonster te nemen en daarvan in het laboratorium twee gedeelten te onderzoeken,

is de analysefout iets kleiner dan de werkelijke fout, waarmee men rekening dient te houden.

Het resultaat wijkt weinig af van het onverminderde ondoeltreffendheidsgetal, aangezien de analysefout klein is tegenover de nauwkeurigheid, waarmee kalktoestandsbepalingen samenhangen met de gedragingen van het gewas. De waarden, die voor beide pH bepalingen gevonden worden, verschillen te weinig om er iets uit af te leiden. De algemeene ervaring is niet geheel overeenkomstig met dit resultaat. Bij het bewerken van proefveldresultaten krijgt men zeer vaak den indruk, dat de pH-KCl grootere voordeelen geeft, dan uit deze berekeningen lijkt te volgen.

Het zal echter blijken, dat het kalktoestandsvraagstuk op het punt van den invloed van klimaat en bemesting aanleiding geeft tot beschouwingen die, ook indien de doelmatigheid van de pH-H₂O bij op één dag bemonsterde proefvelden bij bewerking van een grooter waarnemingsmateriaal gelijk aan die van de pH-KCl mocht blijken te zijn, voldoende klemmend zijn om aan de pH-KCl de voorkeur te geven.

Deze zelfde wijze van redeneeren kan tot op zekere hoogte op de V-waarde worden toegepast. Hoewel de ondoeltreffendheid van deze methode wordt uitgedrukt door een fout, die ongeveer vijf maal zoo groot is als die voor de pH-bepalingen, heeft de V-waarde voor het beoordeelen van de productiviteit van den grond, voor zooverre het den kalktoestand betreft, onmiskenbare voordeelen. De resultaten van deze berekeningen leveren dan ook zeker geen grond voor het uitsluiten van den verzadigingsgraad bij de beoordeeling van opbrengstcurven. Slechts indien men door een beknopt onderzoek zoo nauwkeurig mogelijk omtrent den kalktoestand wil zijn ingelicht, dan moet de voorkeur uit nauwkeurighedsgronden aan de pH-bepaling worden gegeven. Dat de bewerkelijkheid van de V-bepaling ook tot deze keuze leidt, is nog een argument te meer. De doelmatigheid van het analysecijfer blijkt van grond tot grond en van jaar tot jaar te varieeren. Een oorzaak hiervoor werd niet gevonden. De fout van de fout kan bij het niet zeer groote waarnemingsmateriaal echter al veel verklaren.

d. De bemonsteringsfout

In paragraaf *a* werd de aandacht geheel geconcentreerd op de grootte van de fout in de bepaling van den kalktoestand. Dit onderzoek geeft antwoord op de vraag, met welke nauwkeurigheid het laboratorium in staat is, deze eigenschap bij een grondmonster vast te stellen. Echter is de vraag, waar het om gaat, omvangrijker. Het doel van het onderzoek is den kalktoestand van een perceel te kennen, en hier schuift zich de invloed van de wijze van bemonsteren tusschen het beoogde doel en het verkregen antwoord. Het zal geen verwondering baren, dat een bemonstering door het uitsteken van een enkele kluit grond zeer afwijkende resultaten kan geven. Het is echter gewenscht, nauwkeurig te weten, in hoeverre men een dergelijke fout kan voorkomen door bijvoorbeeld het monster samen te stellen uit twintig monstersteken, en welke voordeelen het op kan leveren, dit aantal tot dertig of veertig uit te breiden. Teneinde hierin een inzicht te krijgen, werden op zes verschillende tijdstippen vijf akkers bemonsterd. De perceelen lagen op ouden en nieuwen dalgrond

en op zandgrond. Het aantal steken, waaruit een monster werd samengesteld, varieerde van 1 tot 60, het aantal monsters, dat per keer en per akker op deze wijze werd genomen en dus vergelijkbaar was, varieerde van 5 tot 60.

In tabel IX vindt men een overzicht van de wijze, waarop de bemonstering plaats vond.

TABEL IX

Datum	Perceel I Oude dal- grond 7 % humus		Perceel II Oude dal- grond 16 % humus		Perceel III Zandgrond 8 % humus		Perceel IV Zandgrond 3 % humus		Perceel V Jonge dal- grond 6,5% humus	
	Aantal monsters	Steken per monster	Aantal monsters	Steken per monster	Aantal monsters	Steken per monster	Aantal monsters	Steken per monster	Aantal monsters	Steken per monster
Maart 1939	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
Mei 1939	63	1	6	10	60	1	6	10	6	10
			5	30			5	30	5	30
			5	60			5	60	5	60
							4	10		
Aug. 1939 ¹⁾	49	1	6	10	60	1	10	10	6	10
			5	30					5	30
			5	60					5	60
Dec. 1939	10	10	6	10	10	10	10	10	6	10
			5	30					5	30
			5	60					5	60
Maart 1940	10	10	6	10	10	10	10	10	6	10
			5	30					5	30
			5	60					5	60
April 1940			10	10	10	10	10	10	10	10

Uit de analysecijfers van deze monsters moet het nu mogelijk zijn, de bemonsteringsfout te berekenen. De uitkomst ligt echter niet voor het grijpen, daar een monster van één steek aan een zelfde grootte van de analysefout een geheel andere bemonsteringsfout paart dan een monster van 60 steken.

De berekening werd nu zoo uitgevoerd, dat van de veronderstelling werd uitgegaan, dat de bemonsteringsfout van een monster van 1 steek $\sqrt{n}$ maal zoo groot zal zijn als de bemonsteringsfout van een monster van n steken. Op grond van deze veronderstelling kan men steeds de fout van de in veelvoud bepaalde pH-waarden schrijven als een samenstelling van een zeker aantal malen de bemonsteringsfout van één steek en van de analysefout. De variatie in het aantal steken maakt een oplossing mogelijk.

Deze berekening is gebaseerd op de juistheid van de door de wortel uit het aantal steken weergegeven afhankelijkheid tusschen de fouten van monsters, die uit verschillende aantallen steken werden samengesteld. In extreme gevallen kan deze formule niet goed zijn. Neemt men het monster zoo groot

¹⁾ In Augustus zijn van perceel I geen pH-bepalingen in het natte monster gedaan.

en het bemonsterde plekje grond zoo klein, dat men vrijwel alle grond mee naar huis neemt, dan is deze samenhang niet meer waarschijnlijk. Neemt men echter een paar kilogrammen grond mee van in dit geval bemonsterde perceelen van 0,7 tot 1,3 ha grootte, dan bestaat tegen de toepassing van de wet van de groote getallen geen bezwaar. Dat deze wet inderdaad van toepassing is, zal nog nader worden aangetoond.

De splitsing van analysefout en bemonsteringsfout voor de enkele steek leverde bij verschillende akkers en vormen van uitvoering van de pH bepaling de in tabel X vermelde resultaten op:

TABEL X

	pH-H ₂ O nat	pH-H ₂ O droog	pH-KCl nat	pH-KCl droog	Gemidd. mf.
Perceel I, oude dalgrond . .	0,236	0,205	0,219	0,210	0,218
" II, " " "	0,070	0,195	0,132	0,122	0,149
" III, zandgrond	0,218	0,197	0,217	0,235	0,217
" IV, " " "	0,140	0,105	0,261	0,148	0,163
" V, jonge dalgrond . .	0,267	0,266	0,257	0,318	0,277
Gemiddelde middelbare fout . .	0,186	0,193	0,217	0,207	0,203

Deze cijfers voor de bemonsteringsfout van de enkele steek geven ten aanzien van enkele punten een verscherpt inzicht.

In het algemeen is de bemonsteringsfout blijkbaar op 0,2 pH te stellen. Er werd reeds op gewezen, dat de grootte van het veld hierbij invloed kan hebben, indien kleine plekken worden bemonsterd of monsters worden genomen van een zoodanige grootte, dat een aanzienlijk deel van het te bemonsteren materiaal wordt meegenomen. Op welke wijze echter deze verhouding van de grootte van het monster tot de hoeveelheid te bemonsteren grond uit de bouwvoor in het resultaat van invloed is, kan niet worden voorspeld. Het is een lacune in onze kennis omtrent de theorie van het nemen van grondmonsters, dat hierover geen nadere gegevens bekend zijn. Aan het vraagstuk, volgens welke regel men het aantal monstersteken zal mogen verminderen, indien de bemonsterde oppervlakte afneemt, zou wellicht een onderzoek van eenige honderden bepalingen gewijd moeten worden.

Het valt op, dat de bemonsteringsfout van de pH-KCl een weinig grooter is dan die van de pH-H₂O, namelijk $\pm 0,22$ pH eenheden. Men zou eerder verwacht hebben, dat de bodemheterogeniteit den meesten invloed had op de pH-H₂O. Hoogstwaarschijnlijk is dit verschil dan ook te wijten aan toevalligheden, waarvoor, met het oog op de fout van de bemonsteringsfout, alle ruimte is.

Zeer onwaarschijnlijk zou zijn — uit het onderzoek blijkt dit ook wel — dat de natte bepaling zich tegenover de heterogeniteit van den grond anders zou gedragen dan de droge bepaling, immers deze scheiding wordt pas in het laboratorium gemaakt en heeft dus niets uit te staan met de monsternamen

op het veld. Ook de grondsoort heeft weinig invloed op de bemonsteringsfout, daar perceelen, die op hetzelfde grondtype gelegen waren, groote verschillen te zien geven.

Het voornaamste punt uit dit onderzoek is wel, dat het blijkt, dat de fout op alle perceelen onderling sterk verschillen kan. Dit moet men zuiver toeschrijven aan het verschil in heterogeniteit van deze akkers. De verschillen bedragen in dit geval bijvoorbeeld tusschen de perceelen II en V ongeveer 0,15 pH eenheden, dat is 75 % van de gemiddelde fout. Daar deze bodem-heterogeniteit niet alleen een neerslag toont in de bemonsteringsfout, maar ook in het vruchtbaarheidsbeloop en in de oogstverschillen, zou het wel de moeite waard zijn bij het nieuw aanleggen van proefvelden hiermede terdege rekening te houden. Ook bij oude proefvelden zou het bekend zijn van de heterogeniteit van den bodem nut kunnen hebben, daar men dan bij het optreden van groote oogstverschillen een middel zou hebben om uit te maken, of dit te wijten is aan de bodemheterogeniteit of aan andere oorzaken, buiten den bodem gelegen.

Bij de berekening van de fout van een monster van één steek werd gebruik gemaakt van de veronderstelling, dat het aantal steken de fout verminderde naar evenredigheid met de wortel daaruit. Hiervan het bewijs te leveren stelt vrij hooge eischen aan het aantal waarnemingen. De 550 monsters, die bij dit onderzoek werden onderzocht, leveren geenszins een ruim cijfermateriaal. Het was daarom een noodzaak, alle gegevens zooveel mogelijk gezamenlijk in de beschouwing te betrekken.

De berekening werd uitgevoerd door van elk perceel alle in den loop van het jaar genomen monsters samen te vatten wat betreft de totale fout en de analysefout, waarbij echter de groepen monsters, uit een gelijk aantal steken bestaande, gescheiden werden gehouden. Voor elk aantal steken werd de gemiddelde bemonsteringsfout over het geheele jaar berekend door de som van de kwadraten van de afwijkingen, waaruit de totale fouten werden vastgesteld, te verminderen met de som van de kwadraten van de afwijkingen, waaruit de analysefouten werden vastgesteld. Op deze wijze werden de bemonsteringsfouten berekend voor resp. 1, 10, 30 en 60 steken.

Deze fouten waren voor de verschillende perceelen niet steeds even hoog. En aangezien op de vijf perceelen niet steeds volgens hetzelfde schema bemonsterd werd, was het niet toelaatbaar, voor de vijf perceelen maar zonder verderen omslag een gemiddelde te berekenen. Dit gemiddelde toch zou voor monsters van één steek geheel op de perceelen I en III berusten, voor de monsters van 60 steken daarentegen voornamelijk op de perceelen II en V en voor een gering gedeelte op perceel III. De groote ongelijkmatigheid van perceel V, zooals die uit tabel X duidelijk blijkt, zou de vergelijking zeer ongunstig beïnvloeden. Om aan deze moeilijkheid te ontkomen, werden alle bemonsteringsfouten vermenigvuldigd met een factor, die uit de gemiddelde heterogeniteit van het betreffende veld en van alle velden gezamenlijk werd berekend. De heterogeniteit werd daarbij gemiddeld voor de pH-H₂O en de pH-KCl afzonderlijk, omdat die in tabel X nog wat verschilden. Op deze wijze werden alle heterogeniteitswaarden omgerekend op een gelijk niveau, en wel dat van het gemiddelde van de vijf perceelen. De resultaten vindt men weergegeven in tabel XI.

TABEL XI

Samenstelling van het monster	Grootte van het kwadraat van de bemonsteringsfout	
	gevonden	berekend
1 steek	0,0360	0,0360
10 steken	0,0050	0,0036
30 „	0,0010	0,0012
60 „	— 0,0005	0,0006

Uit deze tabel blijkt, dat negatieve waarden voorkomen. De oorzaak van dergelijke uitkomsten moet men zoeken in de onzekerheid van de analyse- en totale fouten, die bij de monsters, welke uit het grootste aantal steken werden samengesteld, op in het geheel 45 waarnemingen berusten. De fout van het verschil tusschen de totale fout en de analysefout is dientengevolge nog vrij groot, zoodat als gevolg van toevallige variaties negatieve waarden voor het kwadraat van de fout kunnen optreden. Teneinde imaginaire waarden te ontgaan werden in de tabel de kwadraten van de fout opgenomen. Deze moeten nu lineair samenhangen met de reciproke waarde van het aantal monstersteken. In de tweede kolom vindt men de berekende waarde, die men voor de gemiddelde fout van de vier monstergrootten had moeten vinden. Hoewel de beide rijen getallen niet voorbeeldig kloppen, blijkt wel, dat de veronderstelling, dat de nauwkeurigheid van een monster samenhangt met het omgekeerde van den wortel uit het aantal steken, waaruit het monster werd samengesteld, een zeer bruikbare werkhypothese oplevert. Een veel nauwkeuriger samenhang was op grond van het aantal waarnemingen niet te verwachten. Bij het gebruik maken van dezen vorm van samenhang dient men wel te bedenken, dat voor bemonsteringen, waarbij een groot gedeelte van het te bemonsteren materiaal tot een monster wordt vereenigd, deze vorm van berekenen van de beteekenis van het aantal steken, waaruit het monster wordt samengesteld, niet meer opgaat. Bij welke grens de afwijkingen van de berekende resultaten van wat men werkelijk had moeten vinden, te groot wordt, is bij dit onderzoek niet bekend geworden.

Bij het beoordeelen van de heterogeniteit van den grond doet zich wel de vraag voor, op welke wijze men dit begrip in een cijfer zal kunnen vastleggen. De wijze, waarop veelal het onderzoek zal geschieden, zal ongetwijfeld zoo zijn, dat men van het te beoordeelen perceel op een aantal plekken monsters neemt, en deze elk afzonderlijk onderzoekt en er de middelbare fout uit berekent.

Volgens de wijze van berekenen, die hiervoor werd toegepast, zou het niet noodzakelijk zijn, monsters van een enkele steek te nemen, en zou het ook geoorloofd zijn, te werken met een aantal monsters, die uit meerdere steken zijn samengesteld, mits men maar als gewoonte neemt, de heterogeniteit steeds op een monster van één steek om te rekenen, en indien men maar steeds de ruw berekende fout vermindert met de analysefout. De analysefout maakt geen deel uit van de heterogeniteit, en heeft bij verschil in nauwkeurigheid

van bepalen van de eigenschap van den grond zoowel als bij het gebruiken van monsters van verschillend aantal of grootte van steken, invloed op de grootte van de fout.

Het lijkt van belang om een vast symbool voor deze variabiliteit voor de eenheid van gewicht en met uitsluiting van de analysefout in gebruik te gaan nemen, op dezelfde wijze als voor de fout van de opbrengst per veldje over een geheel proefveld het s% teken werd ingevoerd. Dit laatste teken heeft een iets andere beteekenis, omdat de fout van de opbrengstbepaling hier niet kan worden afgetrokken, daar deze onbekend is. Ware de fout van de opbrengstbepaling wel te berekenen, dan zou het voor de hand liggen, naast het s% cijfer ook een van deze bepalingsfout gezuiverd heterogeniteitscijfer te gebruiken.

Voorgesteld wordt, onder de heterogeniteit van een perceel te verstaan de als toevallige variatie ten opzichte van het gemiddelde opgevatte afwijkingen van elke willekeurige eigenschap van den grond, berekend uit of herleid tot de fout van een monster van één steek na eliminatie van de analysefout. Als verkorte aanduiding zou hiervoor de kleine letter h als eerste letter van heterogeniteit gebruikt kunnen worden met daarachter gevoegd de eigenschap, waarvoor men de heterogeniteit berekende. Deze h-waarde zal men bij voorkeur in absolute waarde weergeven, dus niet in procenten of dergelijke afgeleide maat tenzij werd aangetoond, dat in deze afgeleide maat uitgedrukt de toevalsverdeeling van de afwijkingen de wet van Gauss beter benadert dan de absolute waarde dat doet. Verder dient men de h-waarde uit te drukken in dezelfde eenheden als de eigenschap waaruit men de heterogeniteit berekende.

In aansluiting van wat hier gevonden werd kan men van de h-pH dus zeggen, dat deze gelijk is aan 0,2, hetgeen wil zeggen, dat een monster van één steek een fout aankleeft van 0,2 eenheden vermeerderd met de analysefout van 0,04 eenheden, in totaal dus 0,204 eenheden. Een monster, dat uit 20 steken werd samengesteld zal daarentegen een fout bezitten van $\frac{0,2^2}{\sqrt{20}} + 0,04^2$ of 0,06 eenheden.

Voor andere bodemconstanten zal men op gelijke wijze een h-waarde kunnen berekenen waarbij het achtervoegsel de bepaling aanduidt.

e. De seizoenschommeling.

In de paragraaf, waarin eenige tot voorzichtigheid manende uitkomsten werden medegedeeld, werd sterk de nadruk gelegd op periodieke schommelingen in de pH, die onder den naam van seizoenschommelingen bekend zijn geworden.¹⁾ Dit is één van de lastigste vormen van variabiliteit, waarmee men bij het kalktoestandsonderzoek te maken heeft. Wel beschouwd vindt deze moeilijkheid zijn oorzaak niet in ongewenschte eigenschappen van de bepaling, doch in een algemeen ingeburgerde onjuiste opvatting over den kalktoestand. Wanneer men den kalktoestand zou definieeren als het even-

¹⁾ P. BRUIN, Seizoenschommelingen in de pH van den grond. *Chemisch Weekblad*, deel 32, n°. 15, blz. 218—224, 1935.

wicht tusschen de in den bodem aanwezige H-ionen en basen, dan wordt het grondonderzoek uitgevoerd en beoordeeld naar een opvatting, alsof dit evenwicht practisch constant zou zijn. Slechts met uitspoeling en opname door het gewas wordt rekening gehouden als factoren die, buiten het ingrijpen van den mensch om, veranderingen in den kalktoestand teweeg kunnen brengen. Dat deze opvatting onjuist is, is echter reeds lang bekend, alhoewel dit in de leerboeken en in het onderwijs nog onvoldoende is doorgedrongen, zoodat de practijk hiervan geen voldoende kennis heeft. De kalktoestand moet men opvatten als een evenwicht, dat door allerlei oorzaken binnen een zekere speelruimte heen en weer kan schommelen, en het is ten eenenmale onjuist, dit basenevenwicht als een vaste of slechts zeer langzaam veranderlijke eigenschap op te vatten. De pH geeft van de schommelingen in dit evenwicht nauwkeurig een beeld en het is dus meer als een bewijs van de gevoeligheid van de bepaling op te vatten, dat seizoenschommelingen zich voordoen, dan dat men dit een fout mag noemen.

Toch is het optreden van deze variaties lastig, want men zou vermoedelijk meer aan een cijfer voor den gemiddelden evenwichtstoestand hebben dan aan een incidenteele waarneming, waarvan men niet weet of deze onder of boven het gemiddelde ligt.

Dat de afwijkingen van de pH-waarnemingen van het gemiddelde zeer aanzienlijk kunnen zijn, en dat de speelruimte, waarbinnen het basenevenwicht in den grond zich kan instellen, zeer breed is, werd reeds eerder aangetoond¹⁾. Bij proefvelden vonden wij wel eens verschillen tot een eenheid in de pH terwijl bij bemonsteringen van praktijkperceelen met eenige jaren tusschenruimte verschillen tot 1,5 pH werden aangetroffen. Zooals bij de bewerking van het cijfermateriaal omtrent het aantal steken, waaruit een monster moet worden samengesteld, voldoende duidelijk bleek, is het onmogelijk, dergelijke verschillen als een toevallige fout te verklaren. Slechts bij een zeer ongelijkmatig perceel, en een monster uit één steek bestaande, zouden dergelijke verschillen kunnen worden verkregen.

Ten aanzien van een dergelijke mogelijkheid van variatie zou het van groot belang zijn, indien men de beschikking had over een bepalingswijze, waarmede men de variaties zou kunnen vervlakken en de gemiddelde ligging van het evenwicht beter zou kunnen benaderen. Alvorens na te gaan, welke mogelijkheden de pH-KCl in dit opzicht tegenover de pH-H₂O kan opleveren, zal aan eenig niet gepubliceerd materiaal worden gedemonstreerd, welke grootte men bij de seizoenschommelingen kan verwachten, en welken loop de optredende verschillen gedurende het jaar volgen.

Bij een onderzoek, verricht bij 20 stikstofsoortenproefvelden, welke op de fluvioglaciale zanden van Drente en op het laagterraszand van het Duurswold waren aangelegd, werd in het jaar van proefneming een groot aantal malen grondonderzoek uitgevoerd om na te gaan, op welke wijze de stikstofbemesting de pH van den grond beïnvloedde²⁾. Dit cijfermateriaal maakte het tevens mogelijk, inzicht in de grootte van de seizoenschommeling te krijgen.

¹⁾ P. BRUIN, Eenig materiaal over de variabiliteit van analysecijfers bij chemisch grondonderzoek. *Verslagen Landbouwkundige Onderzoekingen*, n°. 44A, blz. 623—691, 1938.

Allereerst werd nagegaan, op welke wijze de pH gemiddeld veranderde. Teneinde dit bij deze serie goed vergelijkbare proefvelden met een wat grooteren graad van nauwkeurigheid te kunnen doen, werden drie groepen van proefvelden onderscheiden, gerangschikt naar de droogteligging van den grond, met als doel, de velden te onderscheiden naar wat de practijk het lang „koud” blijven van een grond noemt. De fluvioglaciale zanden bezaten deze eigenschap het minste, zoodat daar de groei het eerste op gang kwam. Daarop volgden de hooge gronden van het Duurswold, waaronder twee proefvelden, eveneens op het fluvioglaciaal gelegen, op den zandrug van Slochteren en Schildwolde, de andere echter op het hooge gedeelte van het laagterraszand van Kolham en Harkstede. Het sterkst was de eigenschap van het lang koud blijven vertegenwoordigd in de laatste groep velden, die het laagste gelegen waren en het grootste vochtgehalte bezaten.

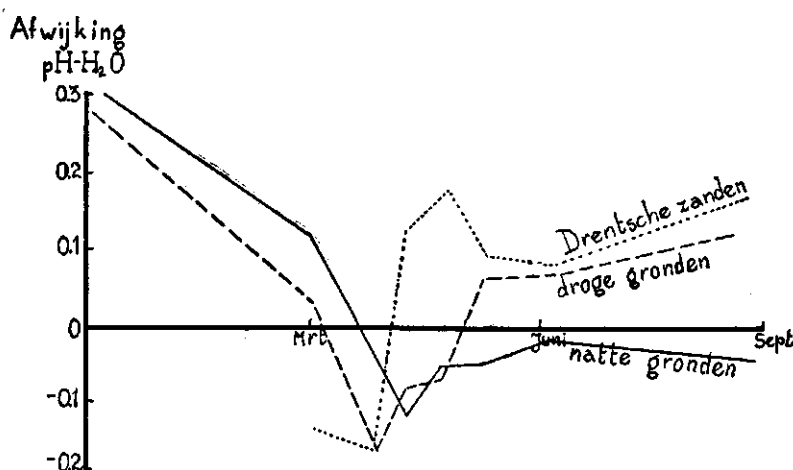


Fig. 2

Bij herhaalde bemonstering varieert de $\text{pH-H}_2\text{O}$ op vrij aanzienlijke wijze, waarbij in het jaar van proefneming vooral in Maart een diepe depressie optrad. De vochthoudendheid van den grond lijkt een zekeren invloed uit te oefenen op het tijdstip, waarop deze depressie optreedt.

De wijze, waarop de pH bij deze groepen varieerde, vindt men in fig. 2 weergegeven. In deze figuur zijn niet de werkelijke gemiddelden uitgezet, doch de gemiddelden, verkregen nadat alle afwijkingen voor de pH en het humusgehalte waren gecorrigeerd en omgerekend op een pH van 5,0 en een T-waarde van 50 millival. Deze omrekening had ten doel de vergelijkbaarheid van de verkregen curven te vergrooten. De gronden met natte ligging hadden

²⁾ W. C. VISSER. Verslag over twintig stikstofsoortenproefvelden in het Duurswold en Noord-Drenthe in 1935. Samenvattend verslag over de Staatsmijnproefvelden 1931—1935 en over een twintigtal stikstofsoortenproefvelden in het Duurswold en Noord-Drenthe 1935. *Verslagen Landbouwkundige Onderzoekingen*, n°. 44 (18) A, biz. 980—1009, 1938.

over het algemeen een hooger humusgehalte; zooals later zal blijken, heeft dit de strekking de uitwijkingen kleiner te doen worden. Het punt, waarvoor bij deze samenvatting vooral de aandacht gevraagd wordt, is, dat bij den natten grond de daling in de pH in het voorjaar een halve maand later inzet dan op de droge gronden, terwijl bij de nog voorlijker proefvelden in Drente de val in de pH in het begin van Maart reeds volledig zijn beslag had gevonden en bij de droge gronden in het Duurswold een zelfde diepe daling althans nog ongeveer een maand op zich liet wachten.

Welke oorzaken achter deze reactie steken, kon niet worden vastgesteld. Aangezien alle proefvelden ongeveer op dezelfde dagen werden bemest, is die factor hier althans niet in het spel. Men zou uit deze gegevens een aanwijzing mogen ontleenen, dat de werkzaamheid van den grond, die men zich in het vroeger of later aan den gang komen van het gewas ziet demonstreeren, mede van invloed is op het optreden van de seizoenschommeling, en wel zoodanig, dat daardoor een tijdelijk lagere pH optreedt. Zou men in den zomer door de langzamerhand optredende droogte een einde van deze werkzaamheid mogen veronderstellen, dan zou dat het stijgen van de pH bij de droge gronden kunnen verklaren, terwijl het laag blijven van de pH bij de natte gronden zou kunnen samenhangen met het feit, dat daar geen droogte de werkzaamheid van den grond tot stilstand bracht.

Deze beschouwing mist een exacte weergave van de oorzaken van de variatie. Dat men, bij het zoeken daarnaar, goed zal doen, met de periodiciteit in het leven van flora en fauna in den bodem rekening te houden, kan worden gedemonstreerd aan de duidelijke periodiciteit, die op een niet tot de juist besproken groep behoorend proefveld met herhaalde bemonstering in den loop van vele jaren werd vastgesteld. De afwijkingen in de pH-H₂O en de pH-KCl, die werden vastgesteld, werden uitgezet tegen de maand, waarin de bemonstering plaats vond. Bij de pH-H₂O werden de resultaten van zeven jaren bemonstering in een grafiek samengebracht, bij de pH-KCl die van vier jaren. Het resultaat vindt men in fig. 3 weergegeven.

Uit lijnen van fig. 3 blijkt, dat in de maanden April—Mei een vrij plotselinge daling optreedt, terwijl deze daling zich in den loop van den zomer weer langzaam herstelt. Deze verlaging van den zuurgraad laat zich gemakkelijk verklaren uit de verhooging van de zoutconcentratie tengevolge van de bemesting, terwijl deze verhooging in den loop van den zomer door uitspoeling weer terugloopt.

De seizoenschommeling, zich uitende in de pH-KCl, zou dan aan andere invloeden te wijten zijn. De rest-invloeden van de zout concentratie komen voor de verklaring van deze pH-KCl-schommelingen in aanmerking, lettende op het gelijke gedrag van de pH-H₂O- en de pH-KCl-bepaling in fig. 3. Toch zouden ook hier de bodembacteriën een niet onbelangrijk aandeel kunnen hebben, daar vooral de maand Mei zich vaak kenmerkt door vochtig, warm weer.

Omtrent de kwantitatieve zijde van het vraagstuk van de seizoenschommelingen werd bij diverse proeven belangrijk materiaal verzameld. Enkele afzonderlijke resultaten, die door het groote aantal gegevens, dat er aan ten grondslag lag, voor bespreking in de eerste plaats in aanmerking komen, zullen hier nader worden behandeld.

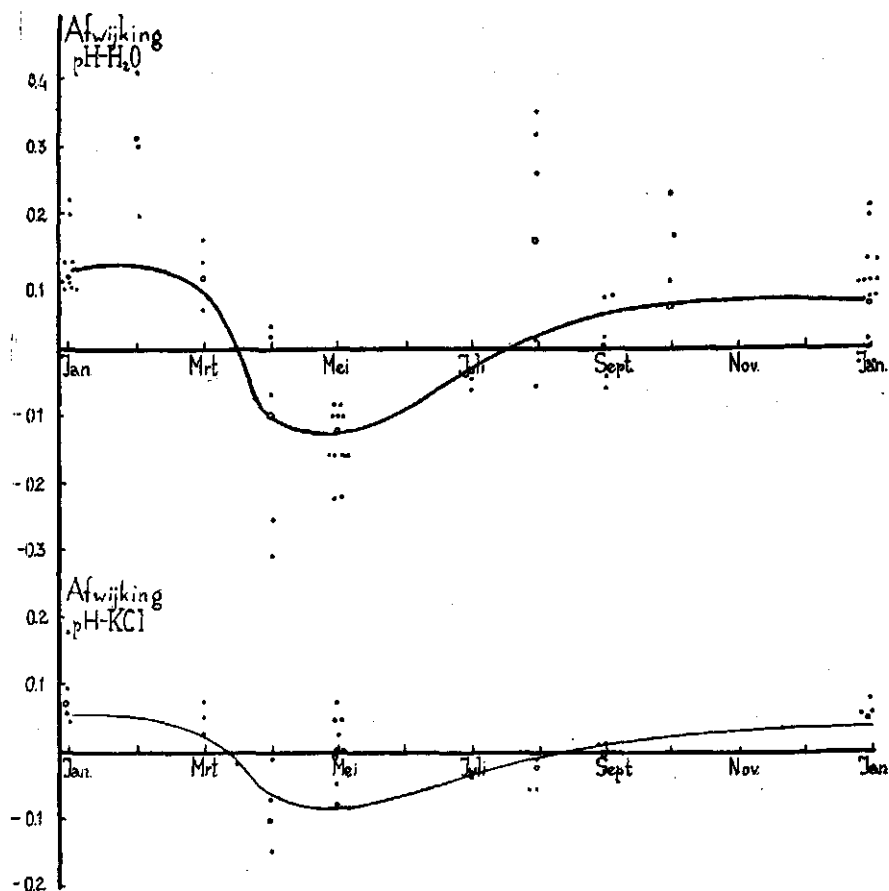


Fig. 3

Uit de samenstelling van de gegevens van grondanalyses, welke gedurende een aantal jaren eenige malen per jaar werden uitgevoerd, blijkt, dat gemiddeld in April en Mei een depressie in de $\text{pH-H}_2\text{O}$ zoowel als de pH-KCl optreedt. Bij de laatste bepaling evenwel is deze depressie van aanzienlijk minder beteekenis dan bij het eerst genoemde analysecijfer.

Allereerst leerde een berekening, uitgevoerd aan hetzelfde proefveld, als waaraan de curven van fig. 3 werden ontleend, dat de afwijkingen, die tusschen de bepaalde pH en het meest waarschijnlijke gemiddelde optreden, vrij sterk afhangen van de pH-waarde, waarbij deze fout behoort. In fig. 4 vindt men de grootte van de afwijkingen uitgedrukt als een middelbare fout, uitgezet tegen de pH van den grond. Wel het allereerst valt hierbij op, dat de fout van de pH-KCl zooveel geringer is dan die van de $\text{pH-H}_2\text{O}$. Dit verschil is zoo groot, dat hieruit een onbestrijdbaar voordeel van de pH-KCl bepaling valt af te leiden. Zelfs bij de ongunstigste pH vindt men voor de pH-KCl fout nog een aanzienlijk geringere waarde dan bij de gunstigste $\text{pH-H}_2\text{O}$.

De maximale fout treft men voor de $\text{pH-H}_2\text{O}$ aan bij $\text{pH } 5,0$, voor de pH-KCl bij $4,5$.

De wat geringere nauwkeurigheid van de pH-KCl lijn vindt zijn oorzaak in een geringer aantal waarnemingen, waarop de berekening werd gebaseerd. Of de lijn voor de pH-KCl inderdaad een optimum vertoont of dat men beter doet, een constante grootte van de fout aan te nemen, zal slechts kunnen worden vastgesteld indien het betreffende proefveld nog eenige jaren langer op dezelfde wijze wordt bemonsterd en er zodoende meer materiaal zal zijn verzameld. Het is evenwel gemakkelijker om argumenten aan te voeren, die een gebogen beloop waarschijnlijk maken, dan dat men het optreden van een constante fout zou kunnen verklaren. Alvorens verder bewijsmateriaal van voldoende waarde is bijeengebracht, dient men den vorm van de pH-KCl curve dus meer als illustratief te beschouwen.

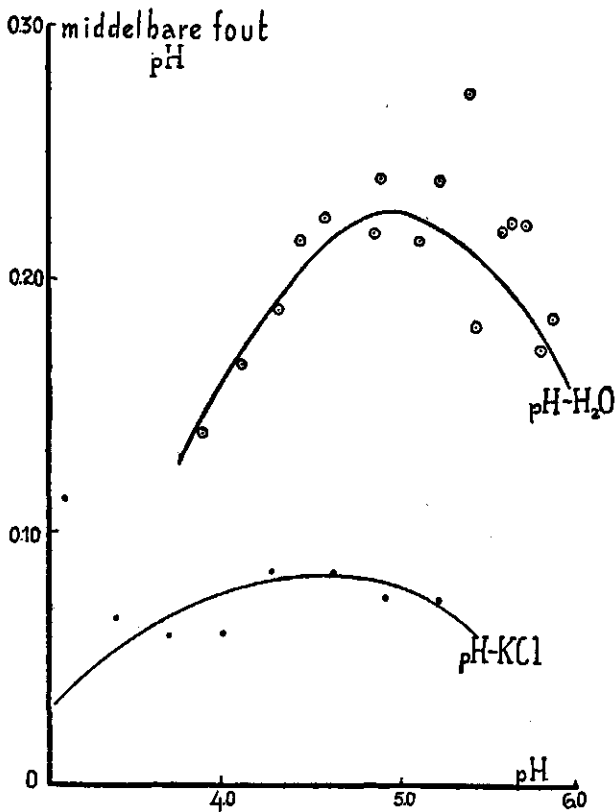


Fig. 4

Bij hetzelfde proefveld als waaraan figuur 3 ontleend werd, werd voor opklimmende pH de variatie in de analysecijfers in een middelbare fout uitgedrukt. De voor de $\text{pH-H}_2\text{O}$ met omringde stippen weergegeven fout blijkt bij $\text{pH } 5$ een maximum waarde te bereiken. Bij de pH-KCl ligt dit maximum in de buurt van $\text{pH } 4,4$ en is de fout de helft tot een derde van die van de $\text{pH-H}_2\text{O}$.

Bij een ander groot onderzoek, dat reeds eerder werd aangehaald, werden in snelle opeenvolging bij 20 proefvelden, gelegen op zandgronden van Noord-Drente en het Duurswold met zeer variabel humusgehalte, monsters genomen voor pH-onderzoek, waaruit de grootte van de seizoenschommeling met zeer bevredigende nauwkeurigheid was af te leiden. De bemonstering werd slechts gedurende het groeiseizoen uitgevoerd, zoodat de wintermaanden, waarin gewoonlijk de grootste positieve uitslagen van de pH plegen op te treden, in het materiaal niet vertegenwoordigd waren. De berekende middelbare fouten moeten dus wel wat geringer zijn dan bij het in fig. 4 gedemonstreerde geval, na correctie op alle invloed hebbende omstandigheden, werd gevonden.

Het bleek, dat de grootte van de seizoenschommeling in hooge mate van het basenbindend vermogen afhankelijk is. Dit spreekt vanzelf. Onverschillig of men de seizoenschommeling toeschrijft aan den invloed van bemestingszouten, mineralisatie van organisch materiaal door bodemmicroben, onttrekking van zouten door het gewas en daarop volgende aanvulling uit het basenbindend complex, of aan den invloed van variaties in het gehalte aan bodemvocht, steeds zal de bufferende werking den invloed van deze factoren binnen bepaalde grenzen houden, die nauwer zullen uitvallen, naarmate de bufferende werking sterker is. In fig. 5 werd de invloed van de pH en van het bufferend vermogen, dat door het totale basenbindend vermogen T gekenschetst werd, van elkander gesplitst weergegeven. De als middelbare fout weergegeven seizoenschommeling werd bij de figuur, die het verband legt met de pH, omgerekend op een T -waarde van 50 millival, terwijl bij de kromme, die den samenhang aangeeft met de T -waarde, de fouten alle werden herleid op pH 5,0.

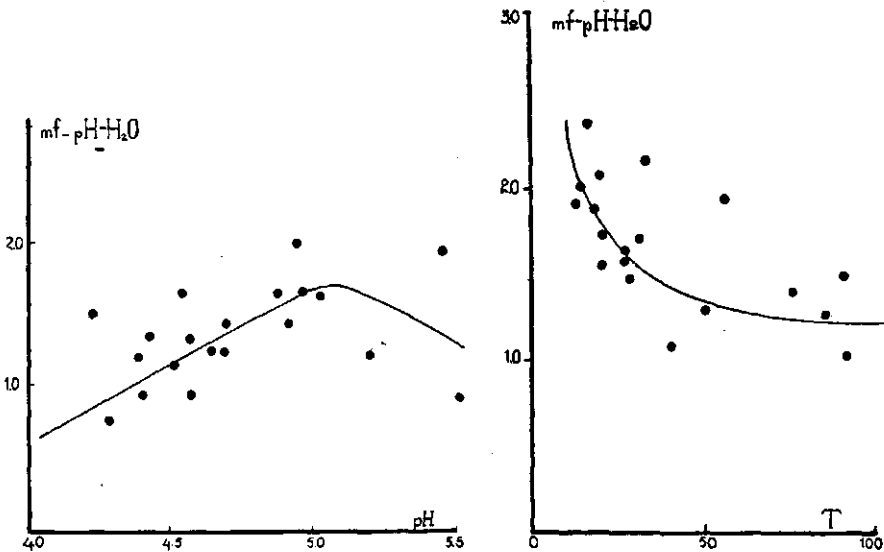


Fig. 5

De grootte van de seizoenschommeling hangt af van de pH zoowel als van het basenbindend-vermogen. Bij een reeks kleine proefvelden op zandgrond werd het optimum voor de fout bij pH 5.0 gevonden, terwijl de fout verder in versnelde mate toeneemt, naarmate het totale basenbindende vermogen lager wordt.

De resultaten zijn geheel volgens de verwachting. Bij de pH treft men wederom een optimumcurve aan, die, evenals de lijn in fig. 4, de grootste variatie bij pH 5,0 vertoont. In den samenhang tusschen de seizoenschommeling en de T-waarde vindt men reeds besproken invloed van de buffering tot uiting komen in het toenemen van de variaties bij dalend basenbindend vermogen. De in deze figuur getrokken kromme lijn heeft in de extremen slechts een zeer betrekkelijke waarde. Bij een basenbindend vermogen gelijk nul, dus een volledige afwezigheid van buffering, zal de seizoenschommeling ongedefinieerd, doch hoog worden. Het sterk stijgen van de curve geeft daarvan een afbeelding. Bij hooge T-waarde daarentegen zal de lijn tenslotte evenwijdig aan de as moeten gaan loopen, aangezien een negatieve fout onbestaanbaar is. Ook dit wordt door den vorm van de lijn tot uitdrukking gebracht.

Vergelijkt men de fout van fig. 4 bij pH 5,0, gelijk 0,23, met de corresponderende fout in fig. 5, en houdt men daarbij rekening met de T-waarde, die bij het betreffende proefveld in fig. 4 gelijk 20 is, dan ziet men dat de fout uit fig. 5 ongeveer 0,04 eenheden te laag uitvalt. Het is niet onmogelijk, dat dit ongeveer het bedrag voorstelt, dat de fouten hooger zouden zijn uitgevallen, indien de bemonstering van de 20 veldjes ook gedurende den winter had plaats gevonden.

Een derde gegeven omtrent de veranderlijkheid van de pH kon worden geput uit de in tabel IX nader omschreven bemonstering, waaraan de gegevens werden ontleend voor de berekening van de bemonsteringsfout. Het materiaal is hier slechts opgebouwd uit de gegevens van zes tijdstippen van monsterneming, doch elke bemonstering op zichzelf leverde een flink aantal bepalingen op, zoodat voor onderlinge vergelijking van de gebruikte methoden een min of meer bruikbare basis aanwezig was. Over alle vijf proefvelden werd vastgesteld, hoe groot de afwijking ten opzichte van het gemiddelde was, en deze afwijkingen werden wederom in een middelbare fout samengevat.

In tabel XII vindt men de vier cijfers, die het resultaat van de berekening waren, naast elkander geplaatst.

TABEL XII

Methode	pH-H ₂ O droog	pH-H ₂ O nat	pH-KCl droog	pH-KCl nat
Middelbare fout	0,102	0,031	0,049	0,029

De in drogen grond uitgevoerde bepalingen blijken met een fout te zijn belast, die aanzienlijk geringer is dan de fout, die in de vroegere grafieken werd weergegeven. De grootte is iets meer dan de helft van wat men uit fig. 4 en 5 zou hebben voorspeld. Het geringe aantal waarnemingsdata zal hiervoor wel allereerst verantwoordelijk kunnen worden gesteld. De sterk afwijkende pH-waarden die, zooals fig. 2 aantoont, soms slechts zeer tijdelijk optreden, zijn blijkens de cijfers niet getroffen. Ook het berekenen van de fout uit een gemiddelde van vijf proefvelden niveleert het seizoens-effect aanzienlijk. De absolute waarde van de hier berekende fouten is dus niet groot, doch deze was bij dit onderzoek ook niet belangrijk.

Zeer instructief is daarentegen het groote verschil tusschen de fouten van de natte en de droge pH-bepaling. Terwijl in beide gevallen de fout van de pH-KCl lager uitvalt dan van de pH-H₂O, hetgeen geheel volgens de verwachting is, geeft het aanzienlijk lager uitvallen van de in natten grond bepaalde pH vergeleken met de in drogen grond bepaalde een geheel nieuwen kijk op den aard van de seizoenschommeling. De seizoenschommeling blijkt, indien de gevonden resultaten door verder onderzoek bevestigd worden te moeten worden beschouwd, voor een groot deel in het laboratorium te zijn ontstaan, als gevolg van het droogproces.

Op het eerste gezicht zal het in tabel XII verkregen resultaat in tegenspraak lijken te zijn met dat uit tabel III, waar de natte bepaling minder goed voor den dag kwam dan de droge. Het ging daar echter om de analysefout en als vermoedelijke oorzaak werd daar de minder goede menging aangewezen. In tabel XII is de invloed van de minder goede menging op den achtergrond gedrongen, omdat het hier gemiddelden betreft van vele bepalingen, waardoor de toevallige fouten, bij dezelfde bemonsteringsdatum behorende, zooals de analysefout, evenredig met den wortel uit het aantal bepalingen wordt verkleind. In tabel XII is door de wijze van berekenen voornamelijk de variatie van bemonstering op bemonstering naar voren gehaald.

De resultaten van tabel XII spreken verder voor zichzelf. Door het drogen wordt blijkbaar een in den grond aanwezige eigenschap op zoodanige wijze gefixeerd, dat daardoor een ongelijkmatigheid ontstaat, welke vóór het drogen de pH niet beïnvloedde. Dat bij het drogen van den grond allerlei, thans nog geheel onoverzichtelijke, reacties zich afspelen, werd reeds eerder vastgesteld¹⁾. Op deze reacties zal ook in dit geval het verschil in nauwkeurigheid wel moeten worden herleid.

Het hier verzamelde materiaal heeft ten aanzien van het verband tusschen de wijze van bepalen van de zuurheid van den grond en de periodieke schommelingen een verdere, zij het zeer beperkte, verheldering van inzicht opgeleverd. Hoewel de oorzaken nog maar zeer onvolledig bekend zijn, mag men aannemen, dat naast den algemeen veronderstelden invloed van de wisseling in zoutconcentratie van den grond, ook de reacties in de beschouwing moeten worden betrokken, die bij het drogen van grond de eigenschappen van het monster een verandering doen ondergaan.

Zou men in staat zijn, de menging van een nat grondmonster met groote intensiteit te doen plaats vinden, dan zou de in natten grond bepaalde pH-H₂O de pH-KCl in het gedroogde monster in reproduceerbaarheid overtreffen. Eveneens in natten grond uitgevoerd, is de pH-KCl echter weer het nauwkeurigste. Of men dus de beste bepaling in de richting van de bepaling met natten grond of met KCl wil zoeken, is een vraag van doelmatigheid. Een verandering in deze richting zou een vrij aanzienlijke verbetering beteekenen.

In de variaties treedt een zekere periodiciteit op. De grootste verschillen kan men verwachten, wanneer men een bemonstering in Januari vergelijkt met resultaten van in Mei genomen monsters. Dit is echter slechts als gemiddelde juist en er bestaat geen enkele garantie dat monsters, in dezelfde maand

¹⁾ P. BRUIN. Seizoenschommelingen in de pH van den grond. *Chemisch Weekblad*, deel 32, blz. 218—224., 1935.

genomen, niet sterk van elkander kunnen afwijken, of in Januari resp. Mei genomen monsters niet een gelijk resultaat zullen geven. Met de pH-KCl kan men deze moeilijkheden echter voor het overgrootste deel ontgaan.

De nauwkeurigheid van de in drogen grond uitgevoerde bepalingen is afhankelijk van de zuurheid van den grond. Het onnauwkeurigste laat zich de pH bepalen bij humusarme gronden in het gebied van de voor het gewas optimale pH. De fout van omstreeks 0,2 eenheden, die men daar vindt, beteekent dat afwijkingen tusschen twee opeenvolgende bemonsteringen van een halve tot een heele eenheid geenszins onmogelijk zijn. Dat dergelijke groote fouten een goed gebruik van de pH bij landbouwkundig werk niet geheel onmogelijk hebben gemaakt, is iets dat, nu de onnauwkeurigheid bekend is, eigenlijk maar moeilijk te begrijpen is. De nauwkeurigheidseischen, waarbij practisch gebruik reeds mogelijk is, liggen blijkbaar zeer aanzienlijk lager dan men in het algemeen wel meent.

HOOFDSTUK II

Over het verschil tusschen de pH-H₂O en de pH-KCl: de D-waarde

In het voorgaande hoofdstuk werd de nadruk gelegd op toevallige fouten van de pH-bepaling. Onder „toevallig” moet men daarbij verstaan al die oorzaken, waarvan men den invloed op de pH wel bemerkt, zonder dat men er zeker van is, welke factor de afwijking veroorzaakte of welk gedeelte van de geconstateerde afwijking aan dezen bepaalden factor mag worden toegeschreven. Door het vaststellen van de waarde van den factor en van den samenhang tusschen de oorzaak en het gevolg ten aanzien van de pH wordt een fout uit het terrein van het toeval overgebracht naar het gebied van desystematische afwijkingen. In dit hoofdstuk zullen dus verschillende foutenbronnen weer opnieuw de revue passeeren, die bij de behandeling van de toevallige fouten reeds genoemd werden, doch waarbij thans getracht zal worden de kwantitatieve betrekkingen na te gaan.

De vraag doet zich bij dergelijk onderzoek steeds voor, op welke waarde men de pH moet betrekken, indien men den invloed van nevenfactoren wil nagaan. Indien het geen factoren betreft, die men in het laboratorium naar willekeur kan veranderen, en oogenblikkelijk daarna de pH vast kan stellen, om zodoende absolute cijfers te verkrijgen, dan is de vergelijking van de gevonden pH's vrijwel niet mogelijk. De vraag bijvoorbeeld, welken invloed varieerend humusgehalte op de pH heeft, kan slechts worden bestudeerd, indien men een vergelijkbare grootheid daarnaast kan vaststellen, waarop het humusgehalte geen invloed heeft, of waaromtrent men op goede gronden mag aannemen, dat het geoorloofd zal zijn, deze als punt van uitgang te beschouwen, zoodat de invloed van de humus er niet op aankomt. Als zoodanige eigenschap kan alleen de opbrengst van het gewas worden aanvaard. In dit hoofdstuk zal dan ook herhaaldelijk de pH-waarde getoetst worden aan de opbrengst, in plaats van de gebruikelijke tegengestelde gang van het onderzoek.

De vraag, of men eigenschappen van een chemische bepalingsmethode mag afleiden uit de eigenschappen van het gewas wordt wel ontkennend beantwoord. De nauwkeurigheid en de exactheid van de chemische bepaling

zou voor een dergelijke wijze van werken te veel van die van de bodemkarakteriseering door de gedragingen van het gewas verschillen om tot eenig resultaat te kunnen leiden. Wanneer men wat verder tracht door te dringen in wat men met een analyse eigenlijk bepaalt, dan blijkt het, dat vrijwel alle methoden in hooge mate conventioneel zijn, en dat er zeer veel factoren in het spel zijn, die in een wel omschreven chemische bepaling eigenlijk niet thuis hooren, en die in dit speciale geval zeker geen gewenscht onderdeel van de kalktoestandbepaling uitmaken. Opbrengsten van proefvelden en grondanalyses verschillen ten aanzien van nauwkeurigheid en exactheid, naar men den indruk krijgt, niet zóóveel, dat de opbrengst als kalktoestandskarakteristiek niet in aanmerking zou komen, om de chemische analyses er aan te toetsen.

a. De invloed van de verhouding grond tot vocht

De invloed van de verhouding van grond tot vocht is in vroegere literatuur vrij ver tot in detail onderzocht: men kon aantoonen dat, naarmate de hoeveelheid water per gram grond kleiner werd gekozen, de gevonden pH-waarden sterker door de hoeveelheid vocht werden beïnvloed. Bij groote overmaat vocht bereikt men een soort evenwichtswaarde.

Op welke wijze de pH-H₂O en de pH-KCl op deze verschillen in verhouding van grond tot vocht reageren, vindt men in figuur 6 nader gedemonstreerd bij een aantal kleigronden.

De wijze, waarop de pH-waarden in deze figuur veranderen, is vrij regelmatig, en het lijkt betrekkelijk eenvoudig uitvoerbaar te moeten zijn, deze veranderlijkheid in een enkel cijfer uit te drukken, wanneer men slechts de beschikking had over een formule, waarin de theoretische ondergrond van den invloed van de hoeveelheid suspensiemiddel was vastgelegd. De formule ontbreekt echter, voor zoover bekend, zoodat men achteraf niet in staat is, een bepaalde pH om te rekenen op het getal, dat men bij een anders gekozen verhouding van grond tot vocht zou hebben verkregen.

In het algemeen kan men zeggen, dat de pH-H₂O van een monster met pH 6,5 vrijwel onafhankelijk zal blijken te zijn van de verdunning. Bij de pH-KCl ligt deze ongevoelige waarde blijkbaar veel hoger, zoo er al een dergelijke overgang van afnemende naar toenemende pH bij dichter wordende suspensie zal blijken te bestaan. Ten aanzien van de gevoeligheid tegen variaties in de suspensieverhouding is de pH-KCl gevoeliger dan de pH-H₂O.

Een vraag van belang is verder, op welke wijze men de pH nu moet weer geven, opdat de vergelijkbaarheid zoo groot mogelijk zij. Behalve een vaste verhouding van grond tot vocht komt in aanmerking een vaste verhouding van basenbindend-vermogen tot vocht. Chemisch gezien is een omschrijving van den toestand volgens de tweede mogelijkheid ongetwijfeld te verkiezen. Bij het proefvelden-onderzoek krijgt men eveneens aanwijzingen, die zeer beslist in de richting van een voorkeur van basenbindend vermogen wijzen, of, wat hiermee ongeveer overeenkomt, een vaste verhouding van het klei-humusgehalte tot vocht. De vergelijking van de krommen in figuur 6 is reeds hierop gebaseerd. In een vroeger artikel¹⁾ werd er op gewezen, dat opbrengst-

¹⁾ W. C. VISSER, Kalktoestand en oogstopbrengst. *Verslagen Landbouwkundige Onderzoekingen*, n°. 44 (6) A, blz. 313—359, 1938.

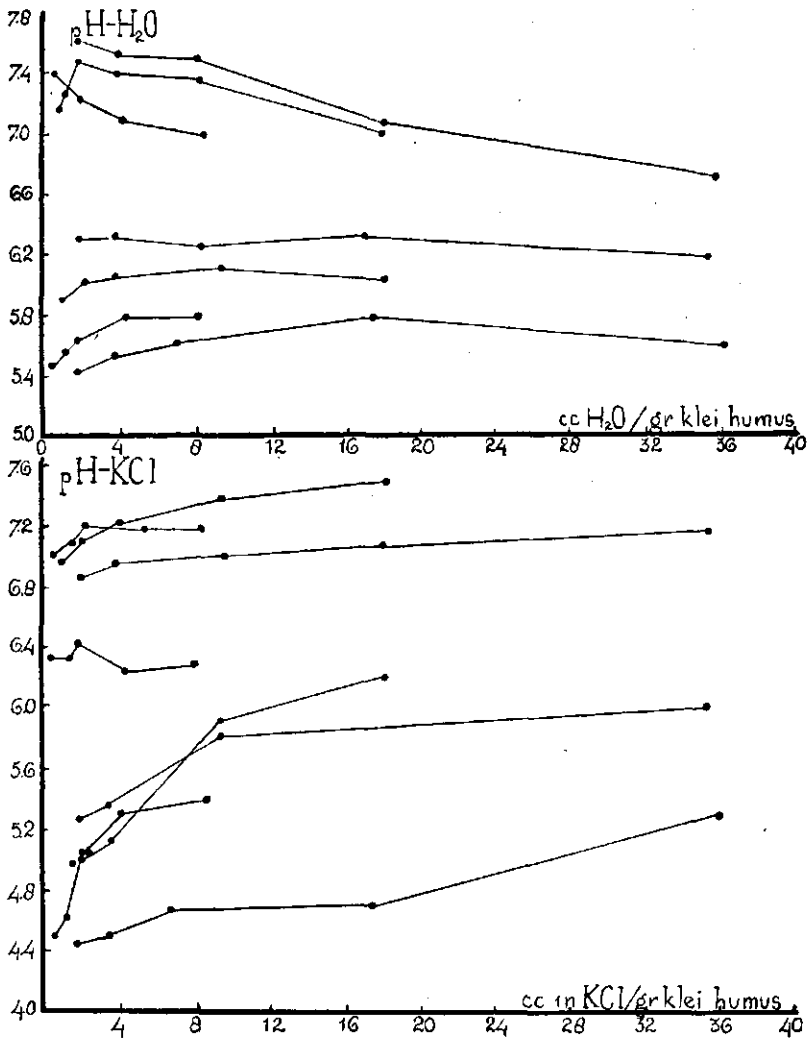


Fig. 6

De hoogte van de pH-H₂O zoowel als van de pH-KCl hangt af van de verhouding van kleihumus tot suspensiemiddel. Deze invloed is bij de pH-H₂O zoodanig, dat bij pH 6.5 het resultaat vrijwel onafhankelijk is van deze verhouding, terwijl bij hogere pH's, bij meer verdunde suspensies, het analysecijfer lager wordt en bij lagere pH het analysecijfer stijgt bij meer water of minder klei. Bij de pH-KCl ziet men steeds bij meer verdunde suspensies het analysecijfer stijgen, in dit geval sterker naarmate de zuurgraad hoger is.

curven op humusrijken grond bij een vrij wat lagere pH liggen dan die, welke met de curven op humusarmen grond corespondeert. Wanneer men evenwel de pH op een constante verhouding basenbindend vermogen tot vocht omrekent, dan vallen de opbrengstcurven voor de humeuze gronden op geheel

regelmatige wijze in de reeks voor gronden met gemiddeld en laag humusgehalte. Verder werd in het begin van dit artikel er op gewezen, dat bij humeuze gronden kalktoestanden voorkomen, die zoo laag zijn, dat men niet zou willen gelooven, dat op dien grond nog een gewas kan groeien, terwijl in werkelijkheid de gewassen nog vrij bevredigend staan. Ook uit deze waarneming moet volgen, dat de kalktoestand, welke de plant ons door zijn reactie leert kennen, bij deze gronden gunstiger is dan men op grond van de pH zou moeten verwachten. Wil men een in alle omstandigheden gelijkwaardige grootheid uit de pH afleiden, dan moet deze bij humeuze gronden een correctie in positieve richting ontvangen.

Voor een meer doeltreffende pH-bepaling zal men dus eigenlijk zooveel grond moeten afwegen als overeenkomt met een bepaalde hoeveelheid basenbindend vermogen. Gaat men na, op welke wijze de werkelijke uitvoering van de bepaling hieraan tegemoet komt, dan blijkt dat het gebruik, om een schepje grond te nemen, inplaats van een afgewogen hoeveelheid, de goede kant uitwerkt. Men schept een min of meer gelijk volume grond uit het gemengde monster, waarvan het gewicht geringer is, naarmate er meer humus in aanwezig is¹⁾. Weliswaar neemt het gewicht niet zoo sterk af als wenschelijk zou zijn, doch men werkt hierdoor in de goede richting. Het bestaan van een goede correctieformule, gebaseerd op grondlegend onderzoek, zou echter verre te verkiezen zijn. Het is dan ook met nadruk, dat wordt aangedrongen op de wenschelijkheid van het bestudeeren van de pH-bepaling van uit chemisch standpunt tot in details, die verder gaan dan het thans zoo gebruikelijke vergelijken van de glaselectrode met de chinhydron-electrode. Speciaal de kwantitatieve invloed van zouten, afzonderlijke ionen en suspensieverhoudingen, in theoretisch gefundeerde formules vastgelegd, zal het inzicht verschaffen, waarop de verfijning van het kalktoestandsadvies wacht.

b. De invloed van neutrale zouten

Dat neutrale zouten een sterken invloed op de pH uitoefenen, is reeds lang een in wetenschappelijke kringen bekend verschijnsel. De bepaling van de pH-KCl is reeds geruimen tijd een algemeen bekende en erkende methode, en deze analyse kan men zien als een poging, den invloed van de neutrale zouten te niet te doen.

Hier te lande heeft de pH-KCl bepaling nog niet de plaats gekregen, die deze bepaling ongetwijfeld verdient. Tevens krijgt men den indruk, dat nog een veel te klein aantal van degenen, die wegens hun beroep pH-waarden moeten beoordeelen en interpreteren, zich voldoende hebben ingedacht, welke beteekenis de aanwezigheid van zouten voor de pH heeft, en welke veronderstellingen men in deze richting zal mogen vastknoopen aan onverwachte afwijkingen, die men bij een herhaling van de pH-bepalingen in een later genomen monster soms aantreft.

Welken invloed een zekere hoeveelheid zout op de hoogte van de pH heeft, blijkt wel uit de bepalingen, welke met verschillende concentraties KCl in

¹⁾ P. BRUIN. Methodiek der zuurgraadsbepaling van den grond en haar beteekenis *Landbouwkundig Tijdschrift*, Jaargang 47, blz. 502—529, 1935.

hetzelfde grondmonster werden bepaald. Tabel XIII geeft daarvan voor de verschillende monsters een overzicht.

TABEL XIII

Zout-concentratie:	na uitwasschen 0,0004 n	vóór uitwasschen 0,0018 n	toegevoegd 0,001 n KCl	toegevoegd 0,01 n KCl	toegevoegd 0,1 n KCl	toegevoegd 1 n KCl
pH	5,85	5,70	5,25	4,95	4,90	4,65
pH-vermind.	0,00	0,15	0,60	0,90	0,95	1,20
pH	5,60	5,30	5,15	4,90	4,95	4,60
pH-vermind.	0,00	0,30	0,45	0,70	0,65	1,00
pH	4,60	4,30	4,10	4,00	3,75	3,65
pH-vermind.	0,00	0,30	0,50	0,60	0,85	0,95

Wanneer men nagaat, hoeveel de concentratie aan neutrale zouten bedraagt tengevolge van een gebruikelijke bemesting van den grond met stikstof, fosforzuur en kali, berekend voor de omstandigheden der pH-meting (50 cc water bij ongeveer 10 g grond) bij monsters, welke kort na de bemesting genomen zijn, dan vindt men waarden van 0,001 à 0,002 normaal. Tegenover een monster, dat door uitwasschen van het zout ontdaan is, mag men onder dergelijke omstandigheden een pH verwachten, die ruim 0.5 eenheden lager ligt.

Zou men een bemonstering hebben uitgevoerd na een periode van heftige regens, en zou later de bemonstering worden herhaald kort na het bemesten van het land, dan zou door deze toevoer van op zichzelf neutrale zouten de pH ongeveer 0.4 eenheden kunnen dalen. Het belang van het met overleg kiezen van den tijd van bemonsteren blijkt hieruit ten duidelijkste. Het gebruik steeds monsters in den stoppel te nemen voorkwam vele van deze moeilijkheden. Nu evenwel het steeds toenemen van het grondonderzoek bemonstering ook in andere gedeelten van het jaar noodzakelijk maakt, treedt de mogelijkheid van variatie in de concentratie tengevolge van juist gegeven meststof-zouten in den grond als een soms ernstig storende factor op.

Zeër kleine hoeveelheden zout brengen groote schommelingen teweeg; bij hooge concentraties daarentegen is het effect van een kleine toevoeging veel minder ernstig. Op deze eigenschap berust de grootere constantheid van de pH-KCl. Tabel XIII maakt voldoende duidelijk dat het effect van het verhoogen van de concentratie met bijvoorbeeld 0,01 n bij een oorspronkelijke concentratie van 0,001 n een geheel andere betekenis heeft, dan bij een beginconcentratie van 1 n. De cijfers van tabel XIII laten echter tegelijkertijd zien, dat de pH-KCl bepaling nog niet geheel onafhankelijk is geworden van den invloed van neutrale zouten, zoodat ook in de pH-KCl nog een seizoenschommeling verwacht moet worden. Dat deze inderdaad optreedt toonde figuur 3 reeds. Men kan van de pH-KCl dus wel een flinke verbetering ver-

wachten, doch geen volledige oplossing van het probleem van de seizoenschommeling.

c. De invloed van eenwaardige kationen

Het verschijnsel, dat eenwaardige kationen de pH sterk verhoogen is welbekend. De gunstige werking van chilisalpeter wordt daaraan veelal toegeschreven. Kalksalpeter heeft in dit opzicht een veel minder goede naam een opvatting, waarvan voor degenen, die de werking van den stikstofmeststof in nauw verband tot de werking op den zuurheidsgraad zien, de verklaring weinig moeite biedt.

In de verklaring van den invloed van natriumzouten op de pH schuilt echter menige moeilijkheid welke men veelal over het hoofd ziet. Als meest belangrijke eigenschap valt bij nader onderzoek wel allereerst op, dat de pH met Na_2CO_3 -bemesting aanzienlijk sterker stijgt dan bij bemesting met een aequivalente hoeveelheid CaCO_3 . Teneinde dat nader te demonstreeren, werden de resultaten van een potproef, waarbij spinazie met opklimmende hoeveelheden soda en krijt werd verbouwd, in figuur 7 bijeengebracht.

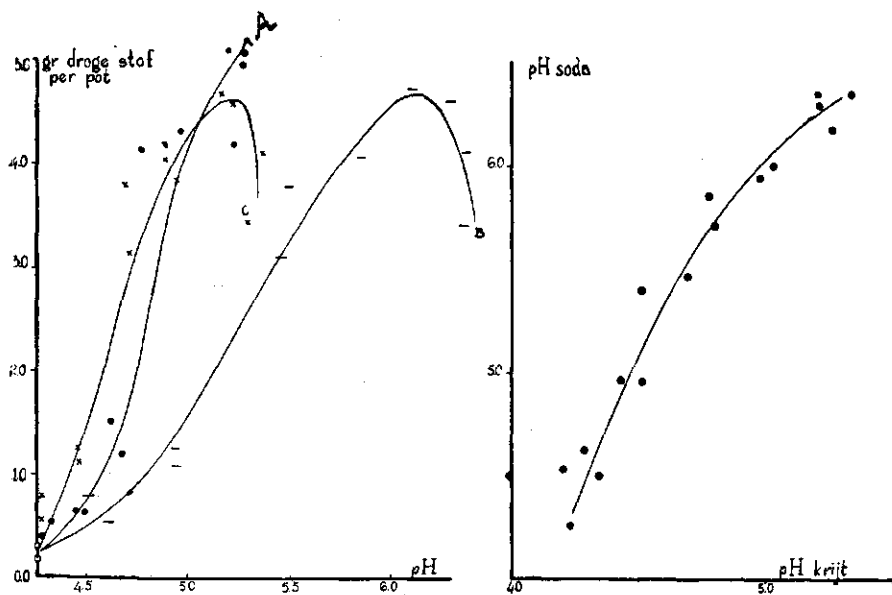


Fig. 7

De beteekenis van het natriumion is voor de plant geheel anders dan die van het calciumion. Met natriumcarbonaat stijgt de pH veel meer dan met een aequivalente hoeveelheid calciumcarbonaat. Lijn B geeft de opbrengstcurve met soda, lijn A die met krijt. Zet men de met soda verkregen opbrengsten echter uit tegen de pH, welke een aequivalente hoeveelheid krijt zou hebben opgeleverd, dan vindt men curve C, welke aanwijst, dat, naar aequivalenten gerekend, het natrium een iets grotere waarde heeft dan krijt, terwijl naar de pH gerekend curve C aantoont, dat de werking voor het gewas aanzienlijk minder waarde heeft dan die van krijt. Dit bewijst de relatieve beteekenis van kalktoestandsanalyses bij gronden, welke aan een zwakke zuurrest gebonden natrium bevatten.

In deze figuur ziet men de pH-waarden, welke met aequivalente giften natrium- en calciumcarbonaat werden tot stand gebracht, terwijl tevens is aangegeven, welke opbrengsten men verkreeg.

De kromme A toont daarbij de met verschillende hoeveelheden krijgt verkregen opbrengsten, terwijl B die met soda verkregen weergeeft. Nu kan de met soda verkregen pH worden omgerekend in den zuurheidsgraad, die men zou hebben verkregen, indien een aequivalente hoeveelheid krijgt was gegeven, en tegen deze cijfers kan men de opbrengst met soda uitzetten. Dit vindt men in de curve C voorgesteld. Een vergelijking van de curven A en C stelt natrium en calciumcarbonaat, naar aequivalentie gerangschikt, naast elkander. Zouden deze lijnen samenvallen, dan zou dat willen zeggen, dat de beide basen naar gram-aequivalenten aan elkander gelijk waren. Het samenvallen van de lijnen A en B zou de betekenis van de pH hebben bevestigd.

Het blijkt in werkelijkheid het een noch het ander te zijn. Het gewas reageert sterker op een bemesting met soda dan overeenkomt met de toegevoerde hoeveelheid base, doch aanzienlijk minder sterk dan met de pH stijging overeenkomt. Het gevolg hiervan moet nu zijn, dat wanneer men opbrengsten, welke wel en niet onder medewerking van tot natriumcarbonaat zich omzettende bemestingszouten werden verkregen, tegen de pH uitzet, de opbrengst curven met het natriumzout verkregen, bij een hogere pH dezelfde opbrengst zullen geven als de niet met dat zout bemeste. De pH stijgt daar, zooals bleek, meer dan de kalktoestand, zooals het gewas die ondervindt. Een pH gelijk 6,0, met het natriumzout verkregen, staat bijvoorbeeld slechts gelijk met een pH 5,6, die met calciumzouten werd tot stand gebracht.

Dit geval zal zich voordoen bij een bemesting met chilisalpeter, waarbij het nitraat door de plant wordt opgenomen, en het natrium vermoedelijk eerst aan koolzuur wordt gebonden. Vergelijkt men de opbrengstcurve, die men op gronden met een verschillenden kalktoestand met deze meststof verkrijgt, met de opbrengstcurve, die men bij zwavelzuren ammoniak aantreft, dan uit zich het effect van het natrium in een verschuiving van de geheele opbrengstcurve naar hogere pH.

In figuur 8 wordt het hiervoor behandelde gedemonstreerd door een zetmeel-opbrengstcurve van een aardappelgewas. De pH-opbrengstcurve is door de chilibemesting duidelijk verschoven tegenover de opbrengstcurve met zwavelzuren ammoniak. Ter vergelijking is daaronder nog eens de opbrengstcurve aangegeven, die men bij uitzetten tegen de V-waarde krijgt. Van een specifiek natriumeffect is bij deze grootheid geen sprake; de verzadiging neemt toe in evenredigheid met het aantal aequivalenten base. Aangezien, zooals in figuur 7 duidelijk tot uiting komt, de alkalische invloed van het natrium, per millival berekend, sterker is dan van calcium, wordt door de V-waarde de alkaliteit van den grond te laag beoordeeld, en valt nu de opbrengstcurve te laag uit. De pH-KCl, die hier niet werd weergegeven, ligt, wat gevoeligheid voor natrium betreft, tusschen de V en de pH-H₂O in, doch komt overigens vrij nauw met de V-waarde overeen. Dientengevolge is de pH-KCl zeer weinig gevoelig voor den invloed van eenwaardige ionen.

De gevoeligheid tegen variaties in het gehalte aan eenwaardige ionen is voor de pH-H₂O een ongunstige eigenschap, en dit te meer, daar men niet met de bemesting in voorafgaande jaren rekening kan houden, aangezien

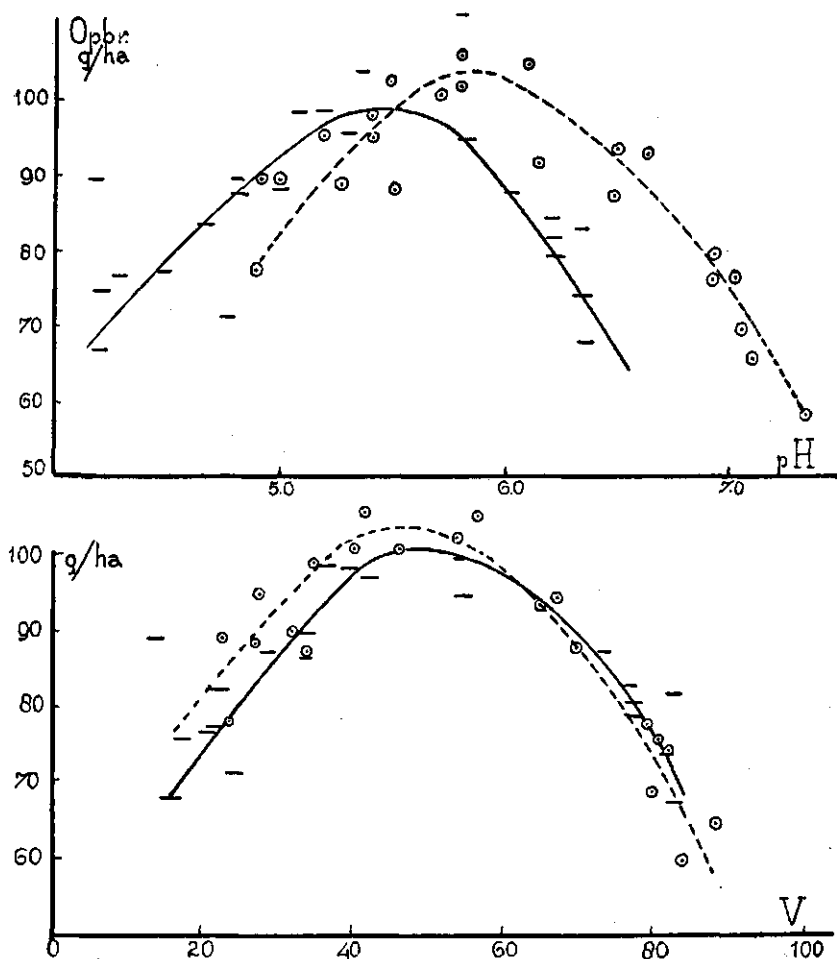


Fig. 8

Op praktijkvelden zal men door chili een stijging in de pH verkrijgen, waarvan het gewas in verhouding tot een met kalk verkregen pH onvoldoende kan profiteren. De met omringde stippen weergegeven lijn voor een pH-curve met chili toont aan, dat tegenover de met streepjes aangeduide opbrengsten met za, de chilicurve tusschen 0.4 en 0.5 eenheden naar hooger pH verschoven is, terwijl de nitraatwerking een iets hoogere absolute opbrengst levert. Dat de verschuiving geheel door de analysemethode wordt veroorzaakt blijkt bij het uitzetten tegen den verzadigingsgraad, waarbij men ziet, dat de chilicurve iets naar links verschoven is. Ook hier blijkt, naar aequivalenten gerekend, de pH verhoogende werking van het natriumion iets gunstiger te zijn dan van het calciumion, doch veel minder dan de pH aangeeft.

bij een gelijk bemestingsregiem de verschillen variabel zijn. Bij een van de proefvelden, waarbij deze eigenschap goed kon worden bestudeerd, werden de volgende verschuivingen van de opbrengstcurve met chilisalpeter ten opzichte van die met zwavelzuren ammoniak gevonden:

TABEL XIV

Jaar	Gewas	Verschuiving pH-H ₂ O	Jaar	Gewas	Verschuiving		
					pH-H ₂ O	V	pH-KCl
1926	Zegehaver . . .	—0,26 ¹⁾	1935	Thorbecke aardapp.	+0,12		
1927	Eigenheimer aardapp. . . .	—0,34 ¹⁾	1936	Goudgerst . . .	+0,08		
1928	Petkuser rogge .	+0,36	1937	Triumph en Eigen- heimer aardapp.	—0,42	—1,5	
1929	Kampioen aardapp.	+0,36	1938	Kenia gerst . . .	0,00	0,0	—0,15
1930	Goudgerst . . .	0,00 ¹⁾	1939	Adelaar haver . .	+0,17	—2,0	—0,08
1931	Triumph aardapp.	+0,40	1940	Triumph aardapp.	+0,40	+1,3	—0,08
1932	Robuste winter- tarwe	+0,07 ¹⁾	1941	Adelaar haver . .	+0,35	+2,5	+0,12
1933	Thorbecke aardapp.	+0,40					
1934	v.Hoek zomertarwe						

De conclusie, die op een aanzienlijk grooter feitenmateriaal steunt dan van het enkele proefveld, dat hier werd aangehaald, leverde als algemeen beeld op, dat de pH-KCl voordeelen had boven de pH-H₂O. Men moet er met beide methoden echter steeds op bedacht zijn, dat er variaties in de beteekenis van het cijfer kunnen optreden, welke het gevolg zijn van de aanwezigheid van eenwaardige ionen, gebonden aan zwakke zuren of aan het sorbeerend complex. Deze variaties beperken de mogelijkheid, om op grond van de pH voorspellingen te doen omtrent de gedragingen van het gewas. Onder praktische omstandigheden wordt deze reactie alleen door het gebruik van chilienatronsalpeter veroorzaakt. Op proefvelden bleek ook van soda en kalisal-peter een gelijksoortige invloed uit te gaan.

d. Invloed van pas gegeven kalk

De invloed van pas gegeven kalk op de beteekenis van de pH-H₂O is blijkbaar niet groot. Bij de proefvelden, waarbij met zwavelzuren ammoniak bemeste veldjes door jaarlijksche bekalking getracht wordt, de ontkalkende werking tegen te gaan, merkt men ten opzichte van niet bekalkte veldjes geen afwijkend gedrag op. Bij de pH-KCl echter viel het ons reeds eenige malen op, dat deze veldjes een hogere pH-KCl-waarde bleken te bezitten, dan overeen kwam met de opbrengst van het gewas. De opbrengststippen kwamen diensgevolge rechts van de lijn voor de niet bekalkte objecten te liggen. In welke mate het verschijnsel in staat is, deze pH-waarde te beïnvloeden, moge daaruit blijken, dat een object waar zwavelzure ammoniak geneutraliseerd werd met zooveel krijt als noodig was om de berekende hoeveelheid zwavelzuur te binden, de pH-KCl 0,25 eenheden hooger uitviel dan men op grond van de opbrengst zou mogen verwachten. Het aantal waarnemingen over dit vraagstuk is niet zoo heel groot, zoodat een algemeene lijn ten aanzien van den invloed

¹⁾ Door te weinig waarnemingen met lage pH en opbrengst was een duidelijke vaststelling van de verschuiving moeilijk.

van pas gegeven kalk nog niet kan worden opgesteld. Voldoende moge het hier zijn, er op te wijzen dat hier een afwijking in de pH-KCl-waarde optreedt, die men bij de pH-H₂O niet vindt. Door het onjuist weergeven van den door de plant gekenschetsten kalktoestand is deze reactie oorzaak, dat de landbouwkundige waarde van de pH-KCl niet in alle opzichten hooger staat dan de waarde van de pH-H₂O. Ook de pH-KCl heeft fouten. Een scherper beoordeling van de grootte van deze fout tengevolge van pas gegeven kalk, zal worden gegeven bij de bespreking van de beteekenis van het verschil tusschen de pH-H₂O en de pH-KCl.

e. *Invloed van fosfaten*

Voor de volledigheid moge hier nog gewezen worden op een systematische fout in de weergave van den kalktoestand, welke bij de V-waarde optreedt. Het bleek in een recent onderzoek van de hand van P. BRUIN en J. TEN HAVE¹⁾, dat fosfaten zooals slakkenmeel bij humeuze gronden een wijziging in het basenbindend vermogen teweeg kunnen brengen. Betreft men de aan het complex gebonden hoeveelheid basen op dit gewijzigde basenbindend vermogen, dan volgt daaruit een verandering in V-cijfer. Nu blijkt de V wel op dezen invloed van de fosfaten te reageeren, doch de pH-H₂O en de pH-KCl doen dit niet. Men heeft hier dus te maken met een minder gewenschte eigenschap van het V-cijfer. De landbouwkundige beteekenis van deze afwijking is nog onvoldoende bekend. Voor een meer gedetailleerde beschrijving zij men naar het betreffende artikel verwezen.

HOOFDSTUK III

Over het verschil tusschen de pH-H₂O en de pH-KCl: de D-waarde

In het voorafgaande betoog kwam meermalen de veronderstelling naar voren, dat de pH-KCl voor het verrichten van grondonderzoek naar den kalktoestand een grootere geschiktheid zal bezitten op grond van een betere reproduceerbaarheid en een grootere constantheid.

Er zijn echter vele argumenten, die tegen een overgaan op deze nieuwe bepaling pleiten. Zou men al willen heenstappen over het bezwaar, dat minder ter zake kundigen ongetwijfeld tot uiting zullen brengen, dat de pH-KCl een minder „natuurlijke” waarde is dan de pH-H₂O, over de moeilijkheden, welke in de praktijk zullen ontstaan in den tijd van overgang van de eene methode op de andere, zal men niet te licht mogen denken. Vooral bij de beide pH-bepalingen, welke zoozeer op elkander gelijken, zal het nogal bezwaarlijk worden geacht, bij de bekendheid, die de pH-H₂O bepaling in den landbouw heeft verkregen, nog op de pH-KCl-bepaling over te gaan, al zou dit uit een

¹⁾ P. BRUIN en J. TEN HAVE. De invloed van Thomasslakkenmeel resp. koolzure kalk op de pH en het V-cijfer van een zuren humusrijken zandgrond: De invloed van in water oplosbaar fosfaat op den samenhang tusschen de pH en het V-cijfer bij humuszandgronden. *Verslagen Landbouwkundige Onderzoekingen*, n^o. 47 (13) A, blz. 1025—1099, 1941.

wetenschappelijk oogpunt geheel verantwoord moeten worden geacht. Eerder zal te overwegen zijn om de pH-KCl-bepaling naast de pH-H₂O in te voeren.

Het verschil tusschen de beide pH-waarden wordt hiermede een object van studie, en wel omdat een goed begrip van de beteekenis van beide cijfers juist op de variaties in dit verschil moet berusten, maar eveneens omdat kennis omtrent het verschil tusschen beide pH's noodzakelijk is, om de ervaring, die ten aanzien van de pH-H₂O bestaat, uit te drukken ten opzichte van de pH-KCl. Van een aantal factoren is de invloed op het verschil tusschen beide pH-bepalingen bekend. Ten deele werden deze factoren in het vorige hoofdstuk reeds behandeld. Hier zullen deze invloeden nog eens worden behandeld, doch nu toegespitst op de kwantitatieve beteekenis ten opzichte van het verschil tusschen pH-H₂O en pH-KCl.

Bij het beoordeelen van den samenhang tusschen het verschil in pH-H₂O en pH-KCl en de dat verschil beïnvloedende eigenschappen, zooals de zuurheidsgraad, het zoutgehalte, de suspensieverhouding en het klei- en humusgehalte, moet men steeds bedenken, dat al deze factoren tegelijk hun invloed doen gevoelen. Bij het overzicht, dat hierna gegeven zal worden, waren herhaaldelijk niet alle factoren bepaald, zoodat het onmogelijk was, het beeld, dat den samenhang tusschen twee variabelen demonstreert, geheel te bevrijden van het effect van een derden of vierden factor. Dientengevolge werden soms kleine afwijkingen gevonden van wat vermoedelijk het juiste beloop van de reactiecurve zal zijn geweest.

a. Verband tusschen de pH en het verschil van pH-H₂O en pH-KCl

Bij een aanzienlijk aantal bepalingen van beide pH's in hetzelfde monster werden de verschillen tusschen de gevonden pH-waarden uitgezet tegen de pH-waarde zelf. De invloed van het humusgehalte en de geleidbaarheid werden daarbij zoo mogelijk geëlimineerd. Er was een overvloed van gegevens voorhanden, waarbij of op de geleidendheid of op het humusgehalte kon worden gecorrigeerd. Correctie op beide gelukte niet, aangezien het aantal monsters, waar beide pH-methoden, de geleidendheid en het humusgehalte waren bepaald, onvoldoende was voor de ingewikkelde bewerking van het splitsen van de factoren.

Het resultaat van het uitzetten van het pH-verschil tegen de pH zelf, na eliminatie van den invloed van het humusgehalte, vindt men in figuur 9 weergegeven.

Bij een soortgelijke bewerking, waarbij echter de verschillen in zoutgehalte werden geëlimineerd, werd bij de lage pH-waarden een iets ander beloop voor de curve gevonden, in figuur 9 met een stippellijn aangegeven, welke lijn bij pH-KCl 4,5 een optimum vertoont. Deze lijn komt meer overeen met hetgeen normaal gevonden wordt. Blijkbaar zijn bij de gronden met lage pH toevallig een groot aantal sterk uitgeloopte gronden in de bewerking opgenomen, welke verantwoordelijk zijn voor het te groot uitvallen van het verschil tusschen pH-H₂O en pH-KCl. Door het ontbreken van zoutgehalte-cijfers was dit verder niet na te gaan. De beide lijnen hebben in dit geval een beteekenis, welke van belang is. De gestippelde lijn geldt voor gronden met gelijk zoutgehalte, de getrokken lijn geldt meer in het algemeen, en houdt rekening met

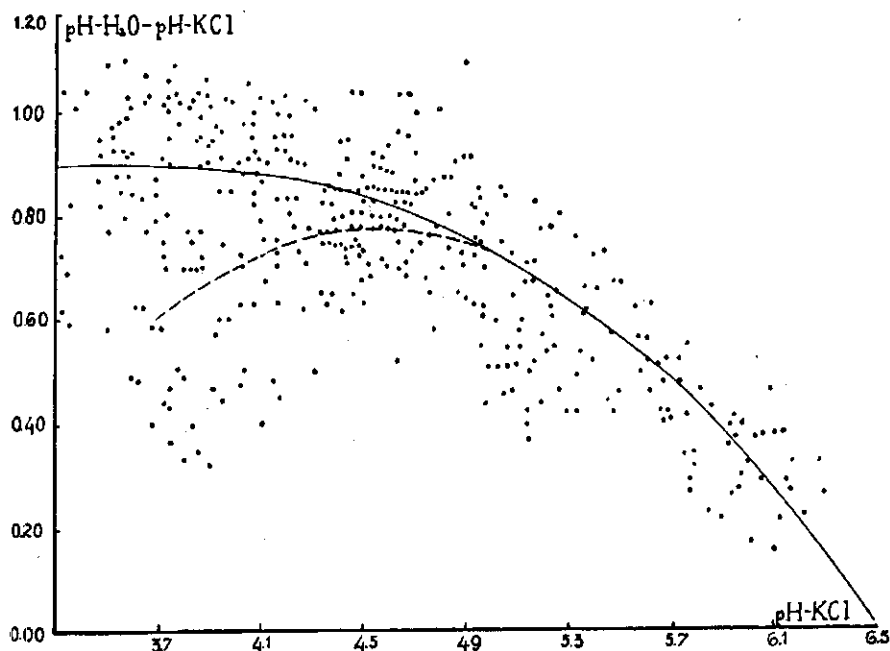


Fig. 9

Het verschil tusschen de $\text{pH-H}_2\text{O}$ en de pH-KCl is afhankelijk van den zuurgraad van den grond. Bij hooge pH waarde treedt een steeds toenemende daling van het pH verschil op. Voor de beteekenis van de gestippelde lijn zij men naar den tekst verwezen.

het blijkbaar veelvuldig voorkomen van een laag zoutgehalte in samenhang met kalkarmoede. Het lijkt niet onmogelijk, dat wij hier met normale slecht verzorgde perceelen te maken hebben. Dat hier in ieder geval de een of andere storende factor aanwezig is, blijkt voldoende uit de groote spreiding, welke tusschen de stippen optreedt. Ook de gestippelde lijn valt als gevolg van deze spreiding nog geheel binnen het materiaal. De gestippelde curve geldt voor een gloeirest van plus minus 1 %.

Wanneer men de stippellijn als de meest juiste aanwijzing omtrent den invloed van de pH onder overigens gelijke omstandigheden beschouwt, dan valt het op, dat men hier met een optimum kromme te maken heeft. Het verschil tusschen de beide pH's komt, wegens het logarithmisch karakter van de D-waarde, overeen met de logarithme van de verhouding van de onder beide omstandigheden aanwezige H-ionen. Deze verhouding neemt tot pH-KCl 4,5 toe, waarna blijkbaar de hoeveelheid door de KCl-oplossing uitgewisselde H-ionen minder snel toeneemt dan de met de hogere $\text{pH-H}_2\text{O}$ overeenkomende hoeveelheid H-ionen. Het optimum zal wel verklaard mogen worden als een logarithmische verteekening van de H-ionen-uitwisseling, welke bij toenemende zuurheid een hoogste waarde gaat benaderen.

Opmerkelijk is het gelijk worden van de $\text{pH-H}_2\text{O}$ en de pH-KCl bij pH 6,5.

Men zou geneigd zijn, uit de gelijkheid van beide pH-bepalingen te concluderen, dat bij dezen zuurheidsgraad er geen uitwisseling van K- tegen H-ionen plaats vindt. Het lijkt evenwel onwaarschijnlijk, dat deze opvatting juist zou zijn. Bij pH 6,5 zijn er ongetwijfeld nog H-ionen aan het complex gebonden, welke voor uitwisseling tegen kali in aanmerking komen. Men zou hier kunnen denken aan een even groote omwisseling van Cl-ionen tegen OH als van K tegen H, waardoor juist een evenwicht wordt bereikt tusschen de in de oplossing tredende H- en OH-ionen. Door het bereiken van dit evenwicht kan men zich voorstellen, dat de pH met en zonder KCl gelijk uitvalt. Bij een nog hogere pH zou mogelijk het optreden van de OH-ionen in grotere hoeveelheden dan van de H-ionen een negatief verschil kunnen veroorzaken. In het verzamelde analyse-materiaal van de humeuze zandgronden kwam een dergelijk hooge pH echter niet voor. Wanneer evenwel bij het onderzoek een andere verhouding van grond tot vocht zou zijn genomen, zou het punt, waar de D-waarde negatief wordt, bij geschikte keuze van de suspensie-verhouding wel binnen het aanwezige pH-traject gebracht hebben kunnen worden. Dat dit punt bij pH 6,5 gevonden werd, is dus geen eigenschap van den grond of de humus, doch moet als een resultaat van de gevolgde methode worden opgevat. Bij kleigronden, waar de kalktoestand tot hogere waarden oploopt, kan de juistheid van deze beschouwing worden aangetoond.

b. Invloed van den kalktoestand bij kleigronden op de D-waarde

Bij een aantal kleimonsters werd de pH-H₂O zowel als de pH-KCl bij een aantal verschillende verhoudingen van grond tot vocht bepaald, en uit deze gegevens werd de grootte van de D-waarde opgemaakt voor een verhouding van het aantal cc water tot 1 gr klei overeenkomende met log 1,3 en log 2,0. De logarithme van de suspensieverhouding verdient hier de voorkeur, omdat hierna bij het bespreken van den invloed van de verhouding grond tot water het voordeel van deze logarithme blijkt uit het ongeveer lineair worden van het reactiebeloop.

Bij een gelijke suspensie-verhouding vielen de verschillen tusschen de pH-H₂O en de pH-KCl nogal zeer verschillend uit, waarbij het opviel, dat de laagste verschillen optreden bij de meest kalkrijke gronden. Om dit nader te onderzoeken werden de verschillen tegen den kalktoestand uitgezet, die hier wederom met goed resultaat door de lrb-waarde werd weergegeven. Deze kalktoestandskarakteristiek is een cijfer, dat opgebouwd wordt uit de gegevens over den verzadigingsgraad en het koolzure-kalkgehalte en heeft het groote voordeel, vergelijking van ontkalkte kleigronden met gronden, die nog overmaat koolzure kalk bevatten, mogelijk te maken. Elders werd deze grootheid nader besproken.¹⁾

In figuur 10 werd het resultaat van het uitzetten van beide variabelen tegen elkander weergegeven.

Uit deze grafiek komt voldoende tot uiting, dat het verschil tusschen de beide pH-bepalingen zeer nauw samenhangt met den kalktoestand, zoodat

¹⁾ W. C. VISSER. De kenschetsing van den kalktoestand door een combinatiecijfer: De lrb-waarde. *Verslagen Landbouwkundige Onderzoekingen*, n°. 48 (1) A, blz. 1—29, 1942.

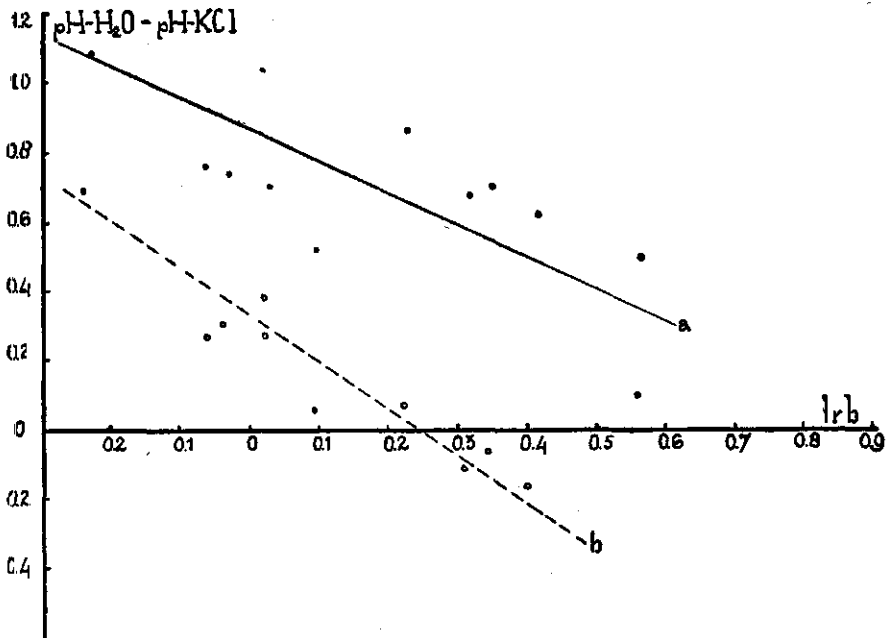


Fig. 10

Bij kleigronden blijkt de invloed van den kalktoestand, welke hier door de lrb waarde gekarakteriseerd wordt, evenals bij humeuze gronden werd vastgesteld, een dalend pH verschil bij grooteren kalkvoorraad te veroorzaken. Bij lijn a is dit weergegeven voor een suspensieverhouding van 20 cc vocht per gram kleihumus, bij lijn b voor 100 cc vocht per gelijke hoeveelheid actief materiaal. Bij hooge kalkvoorraden en verdunde suspensies treden bij kleigrond negatieve D waarden op, welke wijzen op ingewikkelder uitwisseling dan alleen die van K- tegen H-ionen.

bij ontkalkte gronden zeer hoge waarden kunnen worden aangetroffen, terwijl bij kalkrijke gronden deze waarden negatief worden, en dus de $pH-H_2O$ lager uitvalt dan de $pH-KCl$. Naarmate men minder grond en meer water bij de bepaling gebruikt zal de kalktoestand, waarbij het verschil negatief wordt, bij lagere waarden optreden. De invloed van den kalktoestand is met behoorlijke nauwkeurigheid door een lineairen samenhang weer te geven doch niet alleen de grootte van de verschillen, doch ook de verhouding volgens welke het verschil tusschen $pH-KCl$ en $pH-H_2O$ op de lrb reageert, is afhankelijk van de suspensieverhouding. Aangezien de pH -bepalingen bij een bepaalde verhouding grond op water worden uitgevoerd, en hier voortdurend gewerkt is met een verhouding van water tot klei, zal men voor de praktijk-bepalingen zich niet los kunnen maken van den invloed van de suspensieverhouding. Het beoordeelen van de $pH-KCl$ bij kleigronden is dientengevolge geen eenvoudige zaak. Bij de bespreking van den invloed van de suspensieverhouding zal hierop nog nader worden ingegaan.

c. *De invloed van het zoutgehalte op de D-waarde*

Het onderzoek naar den invloed van het zoutgehalte vereischte wederom het elimineeren van den pH-invloed. Geen rekening kon worden gehouden met het humusgehalte, omdat dit niet veelvuldig genoeg eveneens bepaald werd.

De ervaring leert, dat het verschil tusschen de pH-H₂O en de pH-KCl toeneemt, naarmate het zoutgehalte hooger wordt. Het maakt evenwel eenig verschil uit, welk zout in den grond aanwezig is. Nu blijkt de samenstelling van de bodemoplossing over het algemeen vrij constant te zijn zoodat voor practisch gebruik de geleidendheid van het bodemvocht met voldoende nauwkeurigheid als een maat voor de gloeirest kan worden genomen. De geleidendheid werd met de Philoscoop bepaald en uitgedrukt als het omgekeerde van den weerstand in Ohm voor electroden van 1 cm² oppervlak en 1 cm onderlingen afstand. Ter vereenvoudiging van de schrijfwijze zal hier de vermenigvuldigingsfactor 10⁻⁴ steeds worden weggelaten.

De getallen voor het geleidingsvermogen kunnen varieeren tusschen 1 en 30. Hooge cijfers vindt men overigens slechts bij door de zee overstroemde gebieden en verzoute kasgronden. Bij het hier bewerkte materiaal waren de hoogste waarden voor de geleidendheid in de buurt van 3,0. Voor goed begrip kan men de gevonden waarden voor de geleidendheid volgens onderstaande tabel omrekenen in de gloeirest, uitgedrukt in procenten op drogen grond.

TABEL XV

Gloeirest	Geleidendheid
0,00 %	0
0,40 %	10
0,95 %	20
1,55 %	30

Een overzicht van den samenhang, welke na eliminatie van de pH tusschen de geleidendheid en het verschil tusschen beide pH's werd gevonden vindt men in figuur 11 weergegeven.

De hier weergegeven curve geldt voor de optimale pH-waarde dus voor een pH-KCl van $\pm 4,5$ en een pH-H₂O van $\pm 5,5$. Het gemiddelde humusgehalte was bij deze monsters niet te berekenen aangezien in een groot aantal gevallen deze waarde niet bepaald werd. Men mag evenwel aannemen dat het tusschen 10 en 15 % zal zijn geweest.

Van belang is vooral in figuur 11, dat duidelijk tot uiting komt, dat de eerste toevoeging van zout de pH zeer aanzienlijk sterker doet stijgen dan verdere toevoegingen dat doen. Bij zeer zoutarme gronden, zooals men bijvoorbeeld bij pas ontgonnen dalgronden aantreft, vindt men zeer groote verschillen tusschen de pH-H₂O en de pH-KCl, mede in dit geval door een

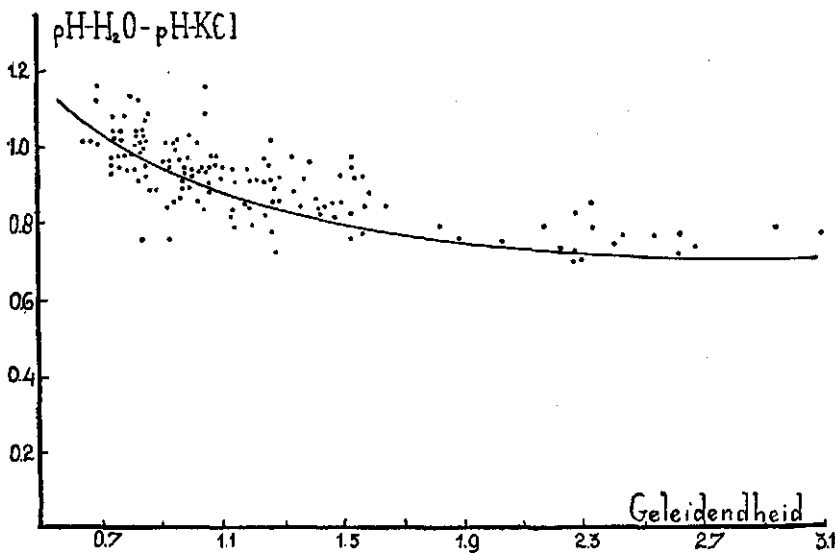


Fig. 11

De pH verschillen worden voor een groot deel veroorzaakt door de aanwezigheid van zouten zoodat bij een grootere zouthoudendheid men een duidelijke vermindering van de D waarde niet optreden. Vooral bij sterk uitgeoogde gronden kan men zeer aanzienlijke verschillen tusschen de $pH-H_2O$ en de $pH-KCl$ en onder invloed van een gegeven bemesting, groote variaties in dit verschil verwachten.

humusgehalte, dat lager is, dan gemiddeld voor de tuingronden van figuur 11 mag worden aangenomen. Wanneer het zoutgehalte zoo hoog oploopt, dat een waarde voor de geleidendheid van 2,0 wordt gevonden, dan heeft het $pH-H_2O - pH-KCl$ verschil een waarde bereikt, die reeds constant is geworden. Bij nog lagere zoutgehalten dan in figuur 11 bijeengezocht werden, mag men een versnelde toename van de D-waarde verwachten. Uit deze figuur wordt tegelijkertijd duidelijk, dat een vrijwel zoutvrije grond geen welomschreven pH meer zal bezitten, een opvatting, die wel reeds bekend was.

d. De invloed van de suspensie-verhouding op de D-waarde

Bij het gebruikelijke pH-onderzoek wordt steeds ± 10 gram grond genomen en 50 cc suspensiemiddel. Het feit, dat men steeds een vaste verhouding van grond tot vocht neemt, is oorzaak dat men den invloed van klei- of humusgehalte op de D-waarde geheel kan vinden door het pH-verschil tegen dit klei- of humusgehalte uit te zetten. Een bestudeering van den invloed van de suspensie-verhouding, waarin dus de verhouding van de hoeveelheid complex tot suspensiemiddel niet wordt gewijzigd door meer complex te nemen, doch

door meer vloeistof te gebruiken, is dientengevolge eigenlijk overbodig. Ter volledigheid werden van eenige grondmonsters met verschillend kleigehalte pH-H₂O en pH-KCl-waarden bepaald met 1, 2, 5, 10 en 20 gr. grond per 50 cc vloeistof. Deze monsters hadden zeer verschillende kalktoestanden, en de invloed daarvan op de grootte van het pH-verschil werd bij twee suspensieverhoudingen aan de hand van figuur 10 reeds besproken.

De weergave van den samenhang tusschen de suspensieverhouding en het pH-verschil vindt men in figuur 12.

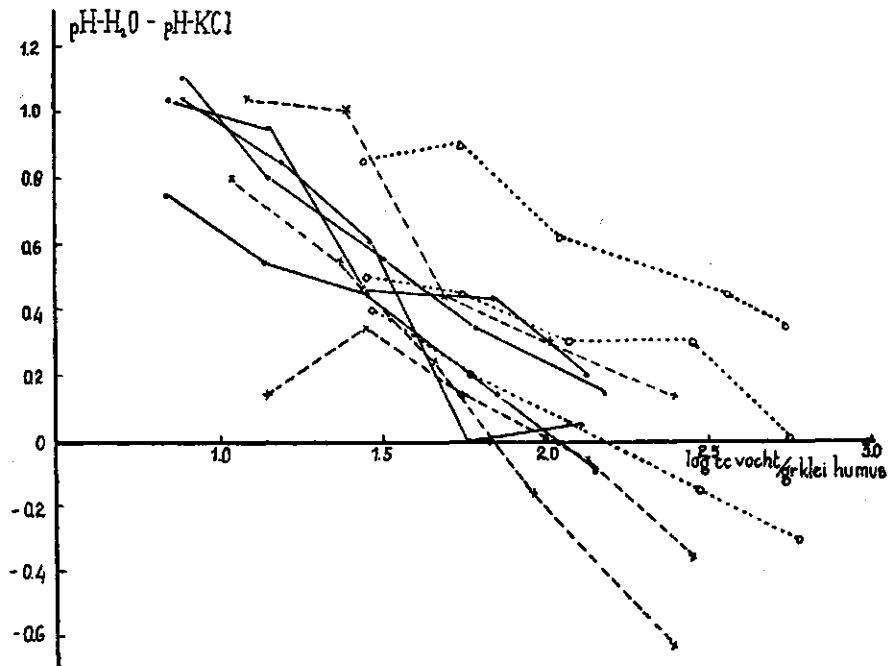


Fig. 12

Bij een aantal kleigronden met verschillend slijbgehalte en zeer verschillenden kalkvoorraad, werd het pH verschil bepaald bij opklimmende suspensieverhouding. In de uit deze figuur afgeleide figuur 10 bleek reeds, dat groote verschillen bij lagen kalktoestand optreden. Eveneens worden deze in het leven geroepen door weinig vocht of door een hoog slijbgehalte. Negatieve D waarden kan men vooral bij zeer lichte en zeer kalkhoudende zeeafzettingen verwachten.

De verhouding wordt met voordeel weergegeven als de logarithme van het aantal cc water per gr. klei. Voor het juiste begrip is van belang, dat het normale onderzoek bij 10 % klei geschiedt bij 50 cc vloeistof op 1 gr. klei, dus bij een waarde van de logarithme van omstreeks 1,7, terwijl aan een monster met 80 % klei ongeveer 6 cc water per gram klei wordt toegevoegd, zoodat de logarithme daarvan ongeveer 0,8 bedraagt. De figuur strekt zich vooral uit naar de meer verdunde suspensies, om de eenvoudige reden, dat met meer grond en minder vocht men geen suspensie meer kan maken.

De beide lijnen in figuur 10 toonden reeds aan, dat de curven van figuur 12 min of meer waaivormig naar rechts moeten spreiden. Hoewel de figuur in dit opzicht niet geheel duidelijk is, lijkt het het meest waarschijnlijk, dat de curven voor gelijk kalkgehalte naar lagere waarde van de logarithme met steeds geringere helling zullen oploopen, en dat op die wijze een optimum wordt bereikt, hetgeen samengaat met een dichter tot elkander naderen van de krommen. Naar hooger waarde van de logarithme ontstaat dientengevolge een waaivormige spreiding.

Uit de figuur leest men tevens af, dat de variatie in kleigehalte bij de gebruikelijke bepaling een niet onaanzienlijken invloed op de D-waarde heeft. Het feit, dat de pH gewoonlijk op een onjuiste wijze wordt bepaald, n.l. met een constante suspensie-verhouding tot grond inplaats van tot basenbindend bestanddeel, is voor een zeer belangrijke variabiliteit verantwoordelijk. Bij den invloed van het kleigehalte zal dat nog nader blijken.

Het verschil in de pH-waarden kan blijkens de figuur ook negatief worden. Vooral bij sterk verdunde suspensies kan zich dit voordoen. Het blijkt evenwel dat een werkelijk goede kans op negatieve pH-verschillen eerst zal optreden bij zoodanig verdunde suspensies als men bij de gebruikelijke verhouding grond tot vocht gemeenlijk niet haalt. Het moeten al heel lichte zavel of zeer kalkrijke zeezanden zijn, wil men behoorlijke negatieve pH-verschillen vinden. Dit is geheel in overeenstemming met wat ten aanzien van den invloed van de pH bij humeuze gronden in figuur 9 werd vastgesteld.

e. De invloed van het slibgehalte op de D-waarde

In het voorafgaande gedeelte werd de invloed van het slib-gehalte op het pH-verschil onderzocht door verschillende hoeveelheden suspensiemiddel te gebruiken. Meer aangepast aan den normalen gang van zaken is evenwel het onderzoek naar den invloed van het wisselende gehalte aan afslibbare deelen in kleigrond bij de gebruikelijke methodiek van bepalen. Deze bewerking vond plaats bij het onderzoek betreffende den invloed van de pH op het pH-verschil.

In figuur 13 vindt men dientengevolge voor klei zoowel een overzicht van de betekenis van de pH als van het slibgehalte.

De invloed van de pH brengt na wat de figuren 9 en 10 leerden niet meer zooveel nieuws. De curve van figuur 9 heeft vrijwel een gelijken vorm als die van figuur 13, ligt echter wat meer naar links verschoven. De overeenkomst met de reactie op de lrb-waarde van figuur 10 is eveneens bevredigend, wanneer men de andere schaal, waarop de lrb-waarde den kalktoestand weergeeft, in aanmerking neemt. Dit gedeelte van wat figuur 13 leert kan daarom verder onbesproken blijven.

Het effect, dat een verschil in slib-gehalte op het pH-verschil uitoefent, vraagt echter meer aandacht. Het blijkt, dat naarmate de klei zwaarder is, het verschil toeneemt. Dit effect is de resultante van den invloed van de suspensie-verhouding op de pH-H₂O en op de pH-KCl, zooals die in figuur 6 werden gedemonstreerd. Uit deze figuur 6 kan men reeds voorspellen, dat bij hooge pH de invloed van de suspensieverhouding, en dus van het slibgehalte, groot moet zijn, terwijl bij lage pH deze invloed veel meer te verwaar-

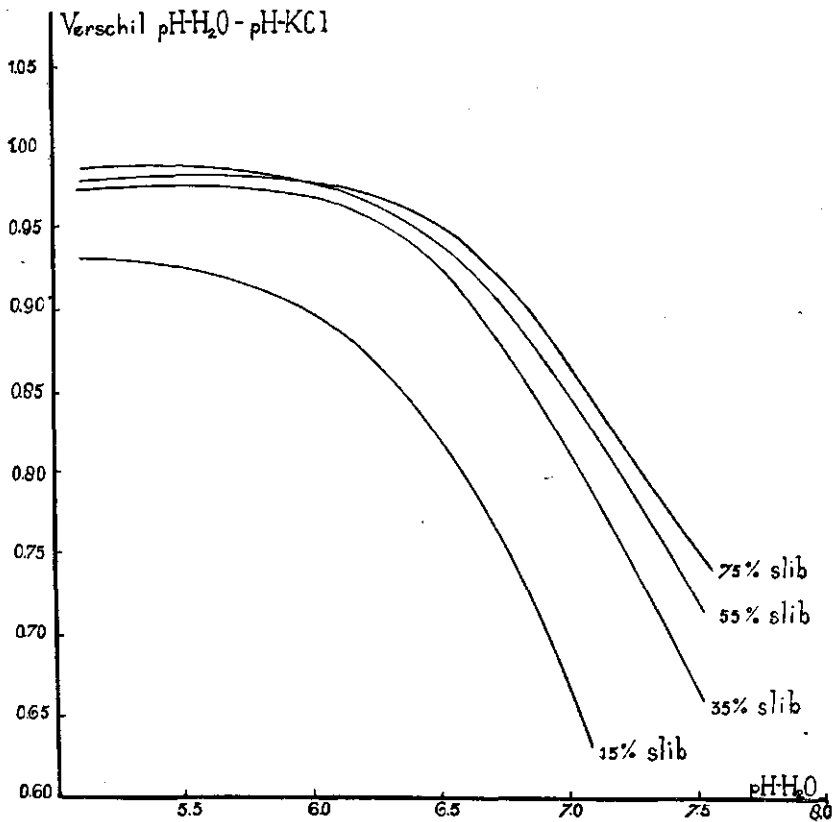


Fig. 13

Bij kleigronden is de D waarde zoowel afhankelijk van de pH als van het slibgehalte. Dit laatste op dusdanige wijze dat, naarmate het slibgehalte hooger wordt, de D waarde toeneemt. Vooral in de regionen van lage slibgehalten treedt de grootste variatie op.

loozen zal zijn. Bij hooge pH daalt de $\text{pH-H}_2\text{O}$ door het verdunnen van de suspensie en stijgt de pH-KCl . Bij lage pH stijgen zij beide. Of men bij nog lagere pH een omdraaiing van de volgorde in de lijnen zal mogen verwachten kan wegens het geringe aantal malen, dat werkelijk lage pH's bij klei voorkomen, moeilijk worden gezegd. Het is een opvallend verschijnsel, dat men bij kleigronden bij een toenemende hoeveelheid basenbindend complex het pH-verschil ziet toenemen, terwijl, zooals hierna zal worden gedemonstreerd, bij humeuze gronden dit verschil juist afneemt.

f. De invloed van het humusgehalte op de D-waarde

Evenals het slibgehalte van invloed is op de grootte van het verschil tusschen $\text{pH-H}_2\text{O}$ en pH-KCl , evenzoo treft men bij het humusgehalte tengevolge van het gebruik, de bepaling bij een constante verhouding grond

tot vocht in plaats van basenbindend vermogen tot vocht te doen, een effect van dit gehalte aan.

Bij een aanzienlijk aantal monsters werd de grootte van het pH-verschil vastgesteld, nadat vooraf de invloed van eventueel verschil in pH was geëlimineerd. Alle uitkomsten werden omgerekend op de optimale pH. Het resultaat van deze berekening vindt men weergegeven in figuur 14.

Het materiaal geeft aanleiding tot de conclusie, dat de D-waarde op lang niet onaanzienlijke wijze den invloed van het humusgehalte ondergaat. Terwijl bij humusrijke gronden de pH's slechts 0,8 eenheden verschillen, loopt dit bij humusarme gronden tot 1,2 eenheden op. En hierbij is het zelfs de vraag of een herhaald onderzoek met ander materiaal nog niet hoogere waarden zou geven. Bij humeuze gronden vindt men herhaaldelijk lagere verschillen, welke echter ten deele met de lagere pH van dit materiaal kan samenhangen; bij humusarme gronden treft men herhaaldelijk nog hoogere verschillen aan. Men moet steeds bij deze beschouwingen in het oog houden, dat het zoutgehalte

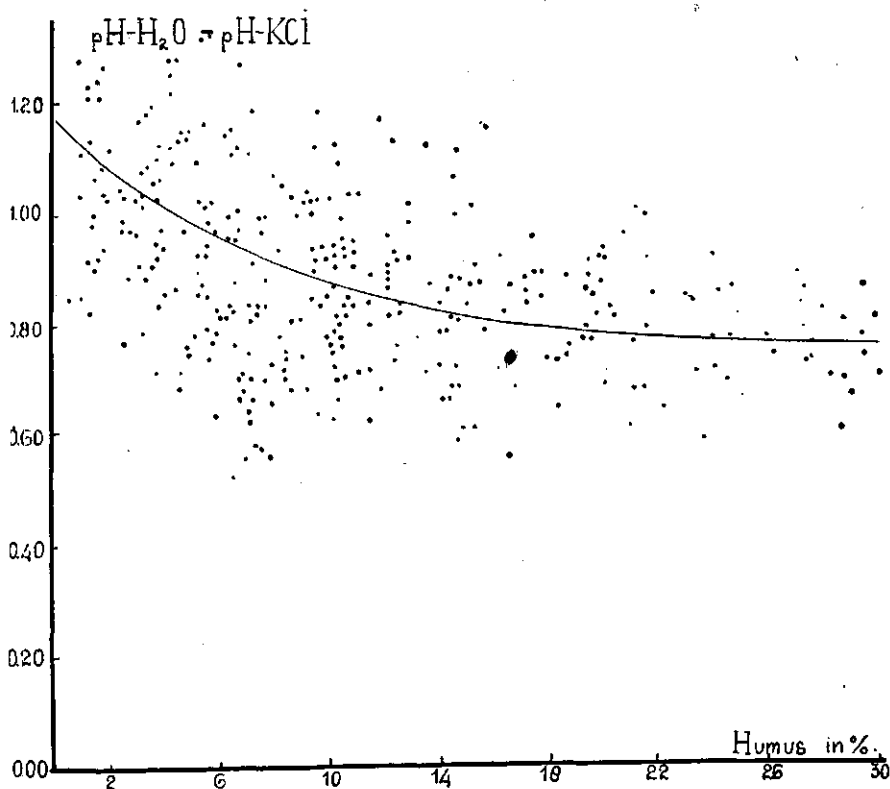


Fig. 14

Een hoog humusgehalte verhindert het optreden van groote D waarden, overeenkomstig het reeds in figuur 5 gevonden meer stabiele karakter van de pH bepaling op gronden met een hoog gehalte actieve bestanddeelen. Bij humusarme gronden kan men een buitengewoon groot verschil tusschen de $pH-H_2O$ en de $pH-KCl$ verwachten.

vermoedelijk wel min of meer aan het humusgehalte zal zijn gekoppeld, zoodat de opgedane ervaring met niet ten aanzien van alle belangrijke factoren onderzochte monsters zeer wel onvolledig, en daardoor onjuist kan zijn.

Opvallend is de vergelijking tusschen de curve, met opklimmend humusgehalte verkregen, en de curve, welke in figuur 13 met klei werd gevonden. De tegengestelde loop van beide reacties behoeft een nadere verklaring, welke door het onvoldoende ter beschikking staan van gegevens thans nog niet kan worden verschaft.

De curve in figuur 14 wijst er op, dat bij een stijgende verhouding van humus tot vocht het pH-verschil moet dalen. Waarnemingen aan monsters met gevarieerde verhouding grond tot vocht moeten dus niet, als in figuur 12, naar rechts dalende lijnen geven, doch lijnen welke een stijging vertoonen. Geheel te vergelijken zullen de resultaten bij humeuze en kleihoudende gronden overigens zelden zijn, aangezien de kleigrond met een zoo lage pH, dat een vergelijking met een humeuze grond mogelijk zou zijn, zelden zal voorkomen, evenals een zandgrond met een voor klei normale pH. Bovendien zouden deze gronden geheel afwijken van het normale type van de betreffende grondsoort.

Niettemin zal het wel de moeite kunnen loonen, op dergelijke gevallen en op de geheele studie van den invloed van het sorbeërend complex op het verschil tusschen de pH-H₂O en de pH-KCl nader te letten. Nog steeds is er ten aanzien van de verhouding tusschen de activiteit van klei en humus geen op nauwkeurig onderzoek gebaseerde waarde bekend. Men neemt wel aan, dat humus een vier maal grootere activiteit heeft dan klei, doch ook hogere factoren worden gebruikt. Deze waarden blijken bij nazoecken echter hoogst onvoldoende gefundeerd te zijn. De studie omtrent den invloed van klei en humus op het totale basenbindende vermogen levert om een nog niet geheel opgehelderde redenen veelvuldig onduidelijke resultaten. Het pH-H₂O en pH-KCl onderzoek kan in dit opzicht ook aanwijzingen geven, en heeft het voordeel, dat de eenvoud van de methodiek van bepalen het mogelijk maakt, groote hoeveelheden gegevens te verzamelen, terwijl de pH-bepalingen, door hun groote nauwkeurigheid, een voordeel kunnen blijken te bezitten boven de veel minder goed reproduceerbare T-waarde.

g. De invloed van één- en tweewaardige ionen op de D-waarde

Het onderzoek omtrent den invloed, welke van éénwaardige-ionen, zooals het Na-ion van chilisalpeteer, uitgaat, beperkt zich geheel tot enkele proefvelden, en is door het ontbreken van voldoende proefvelden en van een voldoende aantal verschillende omstandigheden van bodemtoestand en bemestingsregiëns niet in een richting te leiden van het zoeken van algemeene regels van samenhang. Ook ten aanzien van den invloed van versche kalk, waarvan in het voorafgaande hoofdstuk reeds werd vermeld, dat daarvan een invloed op de pH-KCl kon worden vastgesteld, geldt hetzelfde. Met een enkel beeld, in figuur 15 weergegeven, zal echter van deze beide reacties op de D-waarde het effect worden gedemonstreerd op de wijze, waarop het bij een enkel stikstofsoortenproefveld werd aangetroffen.

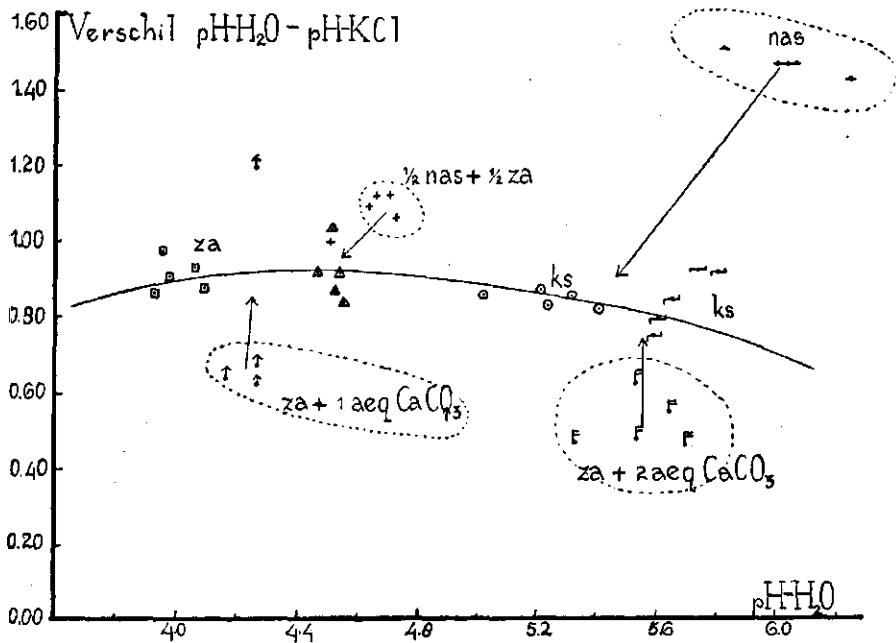


Fig. 15

Zoowel de pH-H₂O als de pH-KCl vertoonen afwijkingen tengevolge van verschillen in bemestingstoestand. Eenwaardige ionen, zooals door chili worden aangevoerd, verhoogden de pH-H₂O zonder dat dit voor het gewas een gelijke beteekenis heeft. Aangezien het pH verschil en de pH-H₂O door dit effect op gelijke wijze getroffen worden, verschuiven de punten onder 45°. Versche kalk daarentegen heeft alleen invloed op de pH-KCl, waarvan het effect in deze figuur alleen in het pH verschil tot uiting komt, zoodat een verschuiving in verticale richting ten opzichte van de gemiddelde lijn optreedt. Meststoffen zonder versche kalk zooals zwezelzure ammoniak (za), kalkammonsalpeter (kas) en kalksalpeter (ks) volgen den door de lijn aangegeven gebruikelijken gang bij het pH verschil. De objecten za + 1 aeq CaCO₃ betreffen veldjes, waar aan zwezelzure ammoniak zooveel krijgt werd toegevoegd als aequivalent is met de hoeveelheid zwezelzuur, welke zich bij omzetting kan vormen. Een andere object kreeg de dubbele hoeveelheid.

Het hier verkregen beeld is duidelijk, indien men rekening houdt met de in Hoofdstuk II gesignaleerde effecten. De pH-verschillen van een aantal objecten vallen geheel bevredigend op één lijn met een zwak aangeduid optimum. Onder invloed van zwezelzuren ammoniak, kalkammonsalpeter, kalksalpeter en bij een in vroeger jaren bekalkt object dat eveneens met kalksalpeter wordt bemest, vindt men D-waarden, welke onder de heerschende omstandigheden geheel normaal moeten worden geacht. Met chilisalpeter voert men natrium aan, waardoor een afwijking in de pH-H₂O en dus ook in de D-waarde ontstaat. Aangezien de te hooge waarde van de pH-H₂O een even groote positieve afwijking in de D-waarde teweegbrengt, zou het object, zonder de natriumfout op de D-lijn hebben gelegen op een punt, dat door een verplaatsing over gelijken afstand naar lagere pH-H₂O en D-waarde,

dus door een verschuiving onder een hoek van 45° , wordt gevonden. Hetzelfde geldt voor het object, dat met aequivalente hoeveelheden chili en zwavelzuren ammoniak wordt bemest.

Bij de objecten zwavelzuren ammoniak met jaarlijks een geringe hoeveelheid kalk is de situatie in zooverre anders, dat daar de pH-KCl de afwijking vertoont. In dit geval is alleen de D-waarde onjuist, en moeten de punten dus in een verticale richting verschoven worden, over een zoodanig aantal tienden pH als overeenkomt met het te hoog uitvallen van de pH-KCl. Terwijl de hoeveelheid natrium van het grootste belang is voor de grootte van de afwijking van de pH-H₂O, is de hoeveelheid kalk van slechts gering belang voor de fout van de pH-KCl.

Er bestaat, voor zoover bekend, weinig mogelijkheid om in een willekeurig monster de hoeveelheid versch. gegeven kalk vast te stellen, zoodat het vermoedelijk niet zal meevallen, de pH-KCl voor dezen invloed te corrigeren. Evenmin zal men natriumbepalingen gaan doen om de pH-H₂O te corrigeren. Het eenige practische gevolg van het noemen van de beide effecten kan slechts zijn, dat men op deze eigenschappen van beide pH's verdacht is. Een diepergaande bestudeering kan met het oog op de geringe practische beteekenis achterwege blijven.

HOOFDSTUK IV

De doeltreffendheid van de kalktoestandsbepalingen voor een bepaald grondtype

Bij de beschouwingen over de fouten, welke in het eerste gedeelte van dit artikel werden gegeven, werd het begrip doeltreffendheid reeds ingevoerd. De beteekenis was daarbij begrensd. Er werd onder verstaan met welke nauwkeurigheid de waarnemingen betreffende den kalktoestand en den oogst zich rangschikken om de gemiddelde lijn, welke blijkens de waarnemingen voor een bepaald proefveld kan worden vastgesteld. Er zijn echter meer vormen van variabiliteit, die voor bestudeering in aanmerking komen en met doeltreffendheid of ondoeltreffendheid kunnen worden aangegeven. Men kan naast dezen vorm van doeltreffendheid, welke voor een enkel proefveld geldt, en die wij de doeltreffendheid voor een akker willen noemen, nog een doeltreffendheid voor een geheel grondtype onderscheiden. Deze tweede vorm van doeltreffendheid geldt in de gevallen, waarbij wordt nagegaan, met welke nauwkeurigheid een analyse-cijfer binnen een omgrensde bodemformatie, doch bij de ongelijke vormen, die bij dit grondtype voorkomen in staat is de werking van den groeifactor te voorspellen. De opbrengstcurven zullen ongelijk uitvallen, en de vraag is dan, welke analyse-methode de grootste regelmaat in het materiaal vermag aan te brengen. Het vraagstuk wordt op deze wijze weer wat breder gesteld, en de fout zal in het algemeen dan ook grooter blijken te zijn.

Verder moet men nog twee vormen van doeltreffendheid onderscheiden, n.l. die van het analyse-cijfer en die van de methode. Met dit onderscheid wordt het volgende bedoeld. Men kan zich het geval indenken, dat een methode een goede innerlijke waarde heeft, maar door de moeilijke analyse of door

slordige uitvoering onnauwkeurig wordt. Hieraan is in het laboratorium wellicht wat te herstellen. Denkt men zich hiertegenover het geval in, waarbij met goede reproduceerbaarheid iets bepaald wordt, waarop de plant eigenlijk niet nauwkeurig reageert, een methode dus met een geringe innerlijke waarde, dan zou dezelfde grootte van fout gevonden kunnen worden. Dat het werken volgens een onbevredigend voorschrift echter een veel minder beloovend onderzoek oplevert dan het onnauwkeurig analyseeren volgens een goed voorschrift, zal geen nadere toelichting behoeven. De volgorde van de doeltreffendheden van verschillende analysecijfers moge voor de practijk van het meeste directe belang zijn, de doeltreffendheid, geabstraheerd van de analysefout, dus de doeltreffendheid van de methode als zoodanig, is van het grootste belang voor het inzicht en voor het ontwikkelen van nieuwe methoden en van contrôles op de uitvoering daarvan. Naast de doeltreffendheid, welke in Hoofdstuk I onder c werd besproken, welke voor een enkel proefveld gold, willen wij hier nog enkele gegevens bijeenbrengen, welke voor een groep proefvelden gelden.

Teneinde allereerst een duidelijk beeld van het op te lossen vraagstuk te verkrijgen, wordt in de figuren 16, 17, en 18 de opbrengst van Keniagerst, op een aantal proefvelden bepaald, weergegeven in grafieken, waarbij de pH-H₂O, de pH-KCl en de V-waarde als kenschetsing van den kalktoestand werden gebruikt.

De groote verschillen, welke men bij uitzetten tegen de drie kalktoestands-cijfers ziet optreden, vormen een duidelijke demonstratie van het verschil in doeltreffendheid. De pH-H₂O levert de sterkst verspreide ligging van de lijnen op. Hoewel een duidelijke ordening in het materiaal optreedt, blijkt uit de vele plaatsen, waar de lijnen elkander kruisen, dat de volgorde nog geenszins ideaal is. De ordening, die men waarneemt, komt neer op het verschuiven van de optima van de krommen naar lagere pH-waarde, naarmate de opbrengst hooger ligt. In vroegere publicaties¹⁾ werd dit als een uiting van de groeiwet beschouwd, welke een algemeener gedaante moet hebben dan de eenvoudige wijze, waarop MITSCHERLICH zijn wet formuleert. Dat men van deze groeiwet van de optimumverschuiving naar links geen aanwijzingen vindt bij het uitzetten tegen de pH-KCl, mag als een waarschuwing beschouwd worden tegen deze methode, welke blijkbaar de zich voordoende verschijnselen min of meer kan doen vervagen. Voor gebruik in de practijk is deze eigenschap evenwel zeer waardevol. Men kan veel eenvoudiger op een enkele pH-KCl-waarde aansturen dan op een pH-H₂O, welke van de productiviteit van het perceel afhangt.

Tenslotte wordt de optimumverschuiving naar links door de V-waarde met groote duidelijkheid weergegeven, en doet de zeer regelmatige loop van

P. BRUIN. Samenvatting van eenige resultaten van kalkproeven op bouwland. *Verslagen Landbouwkundige Onderzoekingen*, n°. 42 (18) A, blz. 773—819, 1936.

F. VAN DER PAAUW. Over den samenhang tusschen groeifactoren en opbrengst en de principes, die dit verband bepalen. *Landbouwkundig Tijdschrift*, jaargang 50, blz. 795—830, 1933.

¹⁾ O. DE VRIES. Opbrengstcurven en opbrengstwetten; de wisselwerking der groeifactoren. *Landbouwkundig Tijdschrift*, jaargang 51, blz. 727—766, 1939.

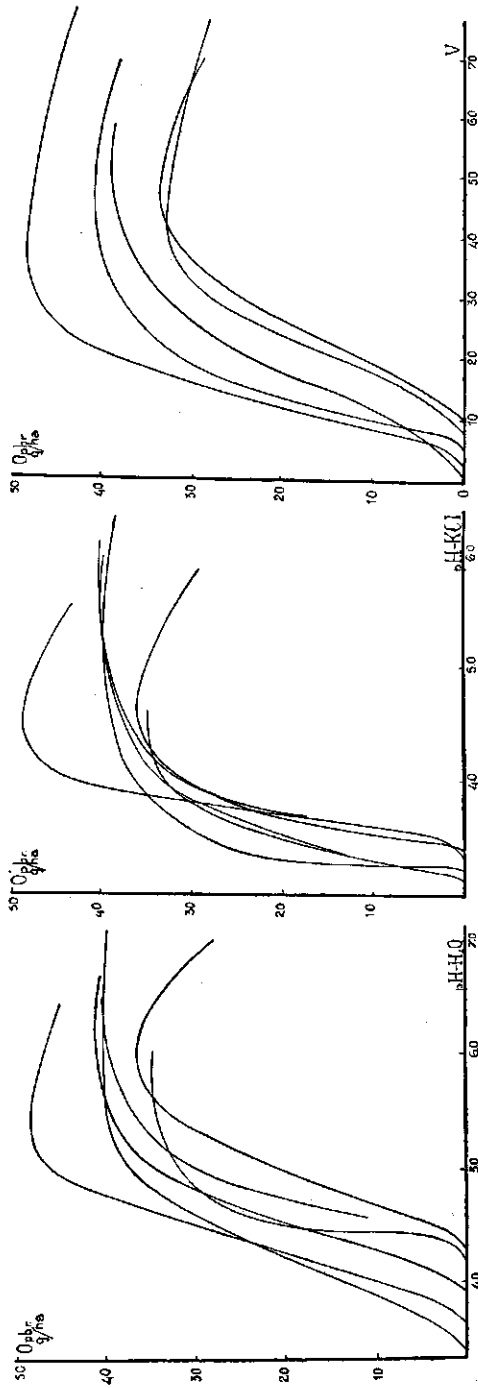


Fig. 16, 17, 18

In fig. 16 vindt men de opbrengsten van 6 kalktoestandsproefvelden met Keniagerst uitgezet tegen de $\text{pH-H}_2\text{O}$. In fig. 17 werden deze opbrengsten uitgezet tegen de pH-KCl , terwijl in fig. 18 de kalktoestand door den verzadigingsgraad V werd weergegeven. De aandacht wordt gevraagd voor den zeer regelmatig loop van de lijnen, uitgezet tegen den verzadigingsgraad en de duidelijke verschuiving van het optimum naar links. Bij de pH-KCl is deze optimumverschuiving zeer zwak aanwezig en valt vooral het zeer nauw samen vallen van de curven op. De $\text{pH-H}_2\text{O}$ blijkt een onregelmatige ligging van de curven op te leveren en staat duidelijk ten achter bij de pH-KCl en de V . De figuren geven aan, dat de pH-KCl vermoedelijk zeer geschikt zal zijn voor praktisch werk, terwijl de V waarde meer in staat zal zijn, de voor wetenschappelijk onderzoek belangrijke reacties van het gewas duidelijk weer te geven.

de zes opbrengstcurven wel het meest betrouwbaar aan. Men krijgt uit deze drie figuren sterk den indruk dat de pH-KCl voor practische doeleinden het meest waardevol zal zijn, terwijl de V-waarde voor wetenschappelijk onderzoek het meest waardevol is.

Men mag op grond van de figuren 16, 17 en 18 niet de gevolgtrekking maken, dat steeds gelijksoortige resultaten zullen worden gevonden. De opbrengsten van de Keniagerstproefvelden zijn van een zelden voorkomende regelmatigheid, zoodat behalve de kalktoestand blijkbaar vrijwel geen andere factoren in den loop van de lijnen een aandeel hebben. Veelal zijn er echter meer groeifactoren, die het resultaat bepalen. Herhaaldelijk komen bij hooge pH sterke depressies voor, terwijl onregelmatigheden, waarvan de oorzaak veelal niet bekend is, de uitkomst doorkruisen en veel minder demonstratief maken. In dergelijke gevallen wordt de nauwkeurigheid van de te geven adviezen niet meer beheerscht door de nauwkeurigheid of de doeltreffendheid van de analysemethode, doch is de kennis omtrent de aanwezigheid en den invloed van de nevenfactoren beheerschend en beslissend voor het resultaat.

Dit nu, mag men wel aannemen, is het algemeene geval. De kennis omtrent nevenfactoren en storende invloeden is nog lang niet op een dergelijk peil aangeland, dat men daarmede voldoende rekening kan houden. Het zou namelijk noodig zijn, met zoo groote juistheid het effect van deze neveninvloeden te kunnen beoordeelen, dat de variaties in doeltreffendheid van verschillende analyse-methoden beteekenis krijgen tegenover de restfouten bij de eliminatie van de storende invloeden. Practisch heeft het nauwkeurighedsvraagstuk voor den landbouw nog weinig beteekenis; dit zal eerst komen, wanneer men met de wetenschappelijke kennis verder gevorderd is. En dan zal het belang pas blijken van het beginnen op een soliede basis van grond-onderzoek volgens de meest doeltreffende methode.

Om de doeltreffendheid in een beter vergelijkbare maat uit te drukken, werd getracht de variatie in de ligging van de lijnen met een foutencijfer weer te geven. Daartoe moet men van een identiek punt op elke kromme de afwijking ten opzichte van het gemiddelde vaststellen. Teneinde deze bewerking mogelijk te maken werd van de veronderstelling uitgegaan, dat de snijding van de krommen met de kalktoestands-as voor alle proefvelden bij een gelijke waarde zou dienen te vallen, indien de methode volkomen juist was. Deze veronderstelling is er op gebaseerd, dat bij zeer sterk in het minimum zijn van een groeifactor deze den invloed van elken anderen groeifactor uitschakelt, zoodat slechts opbrengststijging mogelijk is door den factor in kwestie op een hooger niveau te brengen. Neemt men verder aan, dat bij een welomschreven minimum van een groeifactor het gewas niet meer groeien kan, dan zal de analyse-methode, die het beste met den idealen kalktoestand overeenkomt, de onderreinden van de opbrengstcurven het dichtste bijeengroepeeren. De variatie bij dit minimum kan als maat voor de doeltreffendheid van de kalktoestandskarakteristiek gelden, welke zooveel mogelijk van den invloed van nevenfactoren, voor zoover deze uitwerking hebben op de opbrengst, is bevrijd.

Een ander identiek punt is het punt, dat het begin van het optimale gebied aangeeft, en waarvan de verschuiving naar links werd gesignaleerd. De ligging van dit punt moet nu beoordeeld worden ten opzichte van de lijn, die de richting van de verschuiving aangeeft. Ook dit had plaats bij alle daar-

voor in aanmerking komende series opbrengstcurven, en de variaties in een middelbare fout uitgedrukt. Het resultaat van deze berekeningen vindt men in tabel XVI bijeengebracht.

TABEL XVI

	Fout bij het optimum				
	Thorbecke	Goudgerst	Rogge	Kenia gerst	Adelaar haver
pH-H ₂ O . .	0,17 pH	0,33 pH	0,21 pH	0,26 pH	0,29 pH
pH-KCl . .	—	—	—	0,12 pH	0,27 pH
V	—	—	—	3,7 eenh. V	4,1 eenh. V
	Fout bij het minimum				
	Thorbecke	Goudgerst	Rogge	Kenia gerst	Adelaar haver
pH-H ₂ O . .	—	0,20 pH	—	0,33 pH	0,10 pH
pH-KCl . .	—	—	—	0,10 pH	0,10 pH
V	—	—	—	2,5 eenh. V	3,1 eenh. V

Tabel XVI wijst op een groote heterogeniteit in de fout. Bij Thorbecke-aardappelen viel deze fout laag uit, mogelijk omdat alle proefvelden op dalgrond waren aangelegd en de groeivoorwaarden dus wat meer homogeen hebben kunnen zijn dan bij de andere gewassen, die op meer gevarieerden grond stonden. Voor de pH-H₂O, waarvoor de gegevens zeer veel talrijker zijn dan bij de beide andere analyse-methoden, vindt men bij het optimum een fout van gemiddeld 0,25 eenheden, bij het minimum van ongeveer 0,20 eenheden. Deze laatste fout zal grootendeels met de seizoenschommelingfout overeenkomen, en uit dien hoofde is het verklaarbaar, dat de fout van de pH-KCl bij het minimum zooveel lager is.

Bij het optimum is de fout van de laatste bepaling aanmerkelijk hooger, hetgeen een bewijs van de aanwezigheid van storende factoren vormt. Toch is de pH-KCl nog steeds beter dan de pH-H₂O. Men vindt hier dus het resultaat terug, dat reeds in vele samenstellingen werd aangetroffen en dat wijst op de grootere bruikbaarheid en doeltreffendheid van de pH-KCl-bepaling.

De verzadigingsgraad kan men met de pH's vergelijken, indien de schaal van uitdrukken wordt omgerekend op die van de pH. Dit kan geschieden door 20 eenheden van de V-waarde gelijk te stellen aan 1 eenheid pH, een verhouding, welke in het kalkarme gebied gemiddeld ongeveer geldt. Houdt men hiermede rekening, dan blijkt, dat de nauwkeurigheid van de V-waarde bij het minimum wat geringer is dan van de pH-KCl, doch vermoedelijk beter dan van de pH-H₂O. Bij het optimum komen pH-KCl en V vrij nauw met elkander overeen. Ook weer met iets voordeel voor de pH-KCl, terwijl de pH-H₂O wat meer achter blijft.

Het hier bewerkte materiaal is niet groot. Wanneer, zooals in dit geval, elk goed gelukt proefjaar een enkele waarneming oplevert, dan is er een zeer aanzienlijke organisatie noodig om over het vraagstuk, dat moet worden opgelost, voldoende gegevens te verzamelen. Een dergelijke organisatie

bestaat in Nederland tot dusverre niet; de proefvelden, waarmede het Rijkslandbouwproefstation zoowel het kalkvraagstuk van uit chemisch standpunt, als ook de toetsing van de analysemethoden, het opsporen van de kalktoestandseischen van de belangrijkste gewassen en den invloed van nevenfactoren op de werking van de kalk op het gewas, in studie tracht te nemen, zijn overbelast door de eischen, waaraan voldaan moet worden, en de doeleinden, die deze proefvelden dienen. Daardoor kan elk punt van onderzoek afzonderlijk nog niet zoodanige vorderingen maken als evenredig zou zijn aan het inzicht, dat reeds is verkregen en, bij beschikking over voldoende proefvelden, geheel binnen het directe bereik van het onderzoek liggen.

HOOFDSTUK V

Bespreking en conclusies

In velerlei opzicht heeft het kalktoestandsonderzoek met de pH-H₂O-bepaling de kennis van, en het inzicht in, de reactie van het gewas op den kalktoestand van den grond verruimd en bevorderd. Het onmiskenbare nut van deze analyse-methode is nog toegenomen door de algemeene bekendheid, die deze bepaling kreeg, en door de groote ervaring, die ten aanzien van het interpreteeren van de analysecijfers is ontstaan. De beteekenis van een en ander lijkt zoo groot, dat het overgaan op een andere (betere) analyse-methode wel zeer groote bezwaren zou ondervinden. Toch zou er wel aanleiding bestaan om van het gebruik van de pH-H₂O af te stappen, aangezien deze bepaling eenige eigenschappen heeft, die de bruikbaarheid ongunstig beïnvloeden. Verreweg het belangrijkste is hiervan de seizoenschommeling, waarvan de oorzaak ten deele in het zoutgehalte van den grond ligt, anderdeels niet geheel vast staat. Op deze seizoenschommeling heeft het bufferend vermogen van den grond een duidelijken invloed, zoodat vooral bij humusarme gronden met optimale pH de schommelingen aanzienlijk kunnen zijn.

Verder is het basenbindend vermogen eveneens van belang, wegens de beteekenis, die dit heeft voor de landbouwkundige interpretatie van de pH. Er zijn aanwijzingen, dat de pH nauwer met de gedragingen van het gewas zal correspondeeren, indien men de bepaling met een constant basenbindend vermogen per 50 cc suspensie-vloeistof uitvoert, dan wanneer men een constante hoeveelheid grond neemt. Bij gronden met veel humus vindt men volgens de laatste bepalingswijze een pH die 0,4 eenheden lager kan liggen, dan met het gedrag van het gewas overeenkomt.

Het onderzoek wijst uit, dat men de pH-H₂O-bepaling in verschillende opzichten wel zal kunnen verbeteren. Een groote foutenbron blijkt te liggen in het drogen van het monster. Deze conclusie berust op het onderzoek van ongeveer 600 monsters en 6 tijden van bemonstering; zij zou uitwijzen, dat de natte pH minder door de seizoenschommeling wordt beïnvloed. Deze conclusie moet evenwel nog nader worden gecontroleerd, daar er andere indicaties zijn, dat het voordeel van de natte bepaling minder groot moet

zijn. Althans zal men het bemonsteren van het aangeboden grondmonster ter verkrijging van de voor de analyse benodigde kleine hoeveelheid grond beter moeten doen dan bij dit onderzoek gebeurde. Dit mengen van vochtigen grond zal nog een vraagstuk op zichzelf vormen.

Verdere verbetering kan worden gevonden in het afwegen van nauwkeurig gelijke hoeveelheden grond en het corrigeren van het analysecijfer voor humus- en zoutgehalte, of in het omslachtiger bepalen van de pH met constante hoeveelheid basenbindend vermogen met aanvullende correctie voor het zoutgehalte. Een groote leemte is hierbij, dat geen in formule vastgelegde wet ten aanzien van den invloed van de schudverhouding en de omwisseling van basen bij aanwezigheid van zout bekend is. De afwezigheid van fundamentele kennis op dit punt blijkt een ernstige lacune; grondlegend onderzoek zal noodig zijn voor een verdere harmonische ontwikkeling van het kalktoestandsvraagstuk.

De meest voor de hand liggende wijze om het kalktoestandsonderzoek voor de practijk op een hooger peil te brengen zou het overgaan op de pH-KCl-bepaling zijn, ware het niet, dat dit althans den eersten tijd tot groote verwarring aanleiding zou geven. De cijfers gelijken te veel op elkander en een zinvolle naam, die voldoende onderscheid maakt, laat zich voor de beide pH-bepalingen moeilijk vinden, zoodat langs dien weg de moeilijkheden wellicht niet zijn op te lossen.

Wanneer men zich op den grondslag stelt, dat de pH-H₂O toch niet mag verdwijnen, dan zou het weergeven van het pH-verschil, naast de pH-H₂O, wellicht eene oplossing kunnen vormen. Het invoeren van dit verschil, weer te geven met de aanduiding D-waarde als afkorting van differentie, kan worden genoemd als practisch bruikbare weg tot verfijning van het kalktoestands-onderzoek.

De definitie van de D-waarde kan luiden: het verschil berekend als de pH-H₂O verminderd met de pH-KCl-waarde, of ook worden omschreven als: de logarithme van het quotient van twee waterstof-ionen concentraties, waarvan de eerste, in den grond bepaald in een suspensie van 1 deel grond op 5 deelen water, wordt gedeeld door de tweede waterstof-ionen concentratie, die men vaststelt in een suspensie met 1 deel grond op 5 deelen 1 n KCl.

Bij wijze van voorbeeld geeft de combinatie pH = 5,0 en D = + 0,8 aan, dat de pH-KCl 4,2 was. Een pH = 7,0 en een D = - 0,2 wijst op een pH-KCl = 7,2.

De verantwoording van het invoeren van de D-waarde als hulpgrootheid bij het kalktoestandsonderzoek zou gelegen zijn in het in vele opzichten nauwkeuriger uitvallen van de pH-KCl, die dus een vastere vergelijkingsbasis oplevert. Deze grotere nauwkeurigheid volgt niet alleen uit de lagere waarde van de analysefout, zooals blijkt uit de gemiddelde waarden, welke men in figuur 2 en tabel IV bijeengebracht vindt, doch eveneens uit de methodiefout, waarvan men de grootte in tabel V vindt weergegeven.

Ook de *verzadingsgraad* werd aan een onderzoek onderworpen, doch de fout van deze bepaling is vele malen grooter dan die van de pH-bepalingen. Bij de doeltreffendheid (de nauwkeurigheid, waarmee een methode met de gedragingen van het gewas overeenkomt) vindt men, dat de voorsprong

van de pH-KCl sterk afneemt. Dit spreekt vanzelf, omdat deze fout een breder complex van storende invloeden omvat, waarbij elke factor, die niet beter met de pH-KCl samenhangt dan met de pH-H₂O, de fouten meer gelijk zal maken.

De vergelijking van de overeenkomst op een en hetzelfde proefveld is echter nog niet de belangrijkste toetsing van een analyse-methode. Naast deze doeltreffendheid voor één akker, waarbij vele factoren constant zijn, kan men de doeltreffendheid voor een grondtype onderscheiden, waarbij een groot aantal van de op eenzelfde akker constante factoren wel variëren en als storende invloed het resultaat met de ééne methode ernstiger kunnen aantasten dan met de andere. Het aantal waarnemingen hieromtrent is noodzakelijkerwijze beperkt en de resultaten vallen niet geheel gelijkvormig uit, doch op grond van het aanwezige materiaal lijkt de pH-KCl deze zwaarste en meest belangrijke toetsing het beste te hebben doorstaan, vrij dicht gevolgd door de V-waarde, en met de pH-H₂O als minst gunstige sluiters van de rij. Dit resultaat is gegrond op de cijfers van tabel XVI. Aangezien deze fouten berekend zijn ten opzichte van gemiddelde lijnen, moet men voor het vaststellen van de fout in een bepaald geval nog de variabiliteit hierbij optellen, die ten opzichte van elke opbrengstcurve bestaat, de ondoeltreffendheid voor den akker in kwestie dus.

Het aantal punten, waarop de pH-KCl nauwkeuriger en betrouwbaarder blijkt te zijn dan de pH-H₂O, is dus voldoende groot en voldoende doorslaggevend om te trachten in de richting van de pH-KCl verdere verbetering in het kalktoestandsonderzoek te vinden.

Naast het overgaan op een tweede methode kan een grootere nauwkeurigheid gevonden worden in een zorgvuldiger behandeling van de monstername. Het onderzoek naar den invloed van het aantal monstersteken wees uit, dat men de daling van de bemonsteringsfout evenredig kan stellen aan den wortel uit het aantal steken. Nu is de variatie bij monsters van een enkelen steek omstreeks 0,2 pH-eenheden. Wil men de bemonsteringsfout niet grooter laten worden dan de helft tot een derde van de analysefout, die op 0,04 eenheden kan worden gesteld, dan volgt daaruit een aantal monstersteken van 100 tot 200, terwijl de gebruikelijke 20 tot 30 steken een bemonsteringsfout met zich brengen, welke even groot is als de analysefout. Vooral bij ongelijkmatige gronden kan daarom de aandacht niet genoeg worden gevestigd op de wenschelijkheid van het uit zeer vele kleine monsters samenstellen van het te onderzoeken grondmonster.

Bij dit onderzoek werd een berekening uitgevoerd, welke in een enkel cijfer de ongelijkmatigheid van een akker kan weergeven in den vorm van de middelbare fout van de analysecijfers, berekend uit een aantal monsters van één steek. Men zou dit *heterogeniteitscijfer* in afkorting weer kunnen geven als *h* met als achtervoeging de aard van de analyse, waaruit het werd berekend, naast het s% cijfer voor de ongelijkmatigheid van de opbrengst, als bodemkarakteriseering te gebruiken bij proefvelden en andere objecten van onderzoek waarbij een dergelijke beschrijving van de gelijkmatigheid gewenscht is.

Een andere mogelijkheid tot het verminderen van de variatie in de pH is gelegen in het rekening houden met de seizoenschommeling. Het eenvoudigste geschiedt dit weliswaar door de pH-KCl te bepalen, welke door dezen

seizoensinvloed zeer veel minder wordt getroffen, doch de pH-H₂O zoowel als de pH-KCl hebben er voordeel van, indien geen bepalingen in de maanden Maart tot en met Juni worden verricht, indien verder het kalktoestands-onderzoek zooveel mogelijk op den laten herfst wordt geconcentreerd en wanneer tenslotte vooral niet bemonsterd wordt, zoo spoedig nadat meststof-zouten zijn uitgestrooid, dat deze nog niet voldoende door regen naar diepere lagen zijn gespoeld of door het gewas zijn opgenomen. De seizoenschommeling is de grootste bron van fouten, en het verraderlijke van deze fout zit hem vooral daarin, dat de in eenzelfde periode genomen monsters met groote nauwkeurigheid met elkander kunnen overeenkomen, terwijl toch bij herhaling van het onderzoek na wat langeren tijd bij alle monsters een afwijking kan optreden, welke de variatie tusschen gelijktijdig genomen monsters verre overtreft. Bij een indruk van zeer groote nauwkeurigheid voegt zich dan plotseling het bewijs van een groote variabiliteit, waardoor een onderzoek, waarbij de pH's kloppen binnen bijvoorbeeld 0,1 pH plotseling 0,5 eenheden pH of meer kan afwijken van een volgend, goed kloppend onderzoek. Vooral voor de practijk is deze variabiliteit funest, zoowel wegens de verkeerde adviezen wat betreft de bemestingspolitiek, welke hiervan het gevolg kunnen zijn, als wegens het verloren gaan van het vertrouwen in het grondonderzoek. Het thans bij het Bedrijfslaboratorium in zwang zijnde gebruik, bij regionale onderzoeken op pH bij een aantal monsters voor eigen zekerheid de pH-KCl te bepalen, welke waarden echter tot dusverre niet op het analyse-verslag van dit soort onderzoek werd vermeld, zou met goede vooruitzichten tot een algemeene gedragslijn kunnen leiden door het invoeren van de D-waarde, waaruit ten aanzien van de grootte van de seizoenschommeling conclusies kunnen worden getrokken.

Het verschil tusschen de pH-H₂O en de pH-KCl, dus de D-waarde, is geen constante grootte, en evenmin een grootte, die kan worden geacht om een bepaalde waarde te schommelen. De interpretatie van deze grootte is niet eenvoudig en zal steeds het werk van den voorlichtingsdienst moeten blijven. Het onderzoek wees uit, dat systematische invloeden uitgaan van den kalktoestand van den grond zelf, van de verhouding vocht tot basenbindend-vermogen, en van het zoutgehalte, waarbij nog andere factoren komen, waarvan de eigenschappen minder duidelijk zijn en het voorkomen minder veelvuldig is.

De invloed van de pH- op de D-waarde is zoodanig, dat omstreeks pH-H₂O 5,5 het verschil in het algemeen het grootste is. Men mag gemiddeld met een waarde van 0,9 eenheden rekenen. Bij hogere pH neemt de D-waarde snel af en wordt bij een waarde, welke om pH 6,5 schommelt, gelijk nul. Ook naar lagere pH-waarden wordt bij gronden met gelijk zoutgehalte de D-waarde geringer. In de practijk doet zich vermoedelijk echter het verschijnsel voor, dat ontkalkte gronden minder zouten bevatten, waardoor de D-waarde stijgt en de daling tengevolge van een lagere pH juist te niet doet. Bij kleigronden vindt men de dalende tak bij lage pH niet, blijkbaar omdat zoo lage pH's bij klei vrijwel niet voorkomen. Bij hogere kalktoestanden vindt men ook bij dezen grond de daling van de D-waarde duidelijk tot uiting komen.

Het slib- en humusgehalte hebben een invloed, welke als een gedeelte van den invloed van de schudverhouding mag worden beschouwd. Deze opvatting is een uitvloeisel van de ervaring, dat de eigenschappen van de pH-H₂O

zoowel als van de pH-KCl duidelijker en eenvoudiger worden, wanneer men deze waarden bepaalt bij gelijke verhouding basenbindend vermogen tot vocht, en niet, zooals thans terwille van de eenvoud van de bepaling gebruikelijk is, bij een gelijke verhouding van gewicht grond — eigenlijk zelfs volume grond — tot vocht. Het nog niet geheel verklaarde verschijnsel doet zich voor, dat bij meer klei of minder vocht de D-waarde toeneemt, terwijl bij meer humus of minder vocht de D-waarde afneemt. Vermoedelijk is dit een pH-invloed. Bij humus vindt men een zoodanigen invloed, dat de gemiddelde D-waarde van 1,2 eenheden tot 0,7 eenheden kan dalen. Bij klei kan de D-waarde bij veel vocht of bij zeer weinig klei zelfs negatief worden, vooral indien de grond zeer kalkrijk is.

Ten aanzien van den invloed van het zoutgehalte vindt men een geleidelijke afname van de D-waarde naarmate het zoutgehalte toeneemt. Vooral bij de eerste kleine zouttoevoeging daalt de D-waarde zeer snel. Doch ook indien men de pH, welke bepaald werd met een 1 normaal KCl-oplossing, zou vergelijken met de waarde, gevonden bij gebruik van een nog wat sterkere oplossing, dan zal blijken, dat ook de pH-KCl nog geen eindpunt oplevert. Bij de in den landbouw gebruikte gronden vindt men geen zoutgehalten, die de sterkte van een 1 normaal KCl-oplossing benaderen, doch uit de variaties in zoutgehalte, welke daar voorkomen, kunnen verschillen van 0,4 à 0,5 eenheden wel verklaard worden.

Wanneer het gebruik van de D-waarde ingang zou vinden bij het advieswerk, dan zal het noodzakelijk zijn, deze waarde nauwkeuriger te kunnen beoordeelen dan op grond van dit onderzoek mogelijk was. Men zal van een groot aantal practijkmonsters, bijvoorbeeld duizend of meer, naast de pH-H₂O en de pH-KCl in een nauwkeurig afgewogen hoeveelheid grond, het slib- en humusgehalte en de zoutconcentratie moeten kennen. Het eventueele gebruik van de D-waarde moet men zich nu zoo voorstellen, dat men op grond van pH en humusgehalte vaststelt, welke D-waarde voor een bepaald onderzoek monster normaal zou mogen worden genoemd. De werkelijk gevonden D-waarde geeft in vergelijking daarmede aan of, ten aanzien van het zoutgehalte en verdere minder bekende invloeden, de pH-H₂O waarde van den grond normaal moet worden geacht of dat er aanwijzingen zijn voor het optreden van een seizoenschommeling. Is dit niet het geval, of niet in belangrijke mate, dan mag de pH-H₂O als een betrouwbare waarde worden opgevat. Is er echter wel een belangrijk verschil tusschen de berekende en de bepaalde D-waarde, dan wijst dit op een afwijking, en dient men dengene, die het monster liet onderzoeken, er op te wijzen, dat door bepaalde invloeden het monster een vermoedelijk tijdelijke verandering van pH heeft ondergaan, en dat bij latere bemonsteringen er alle aanleiding bestaat, te verwachten, dat de pH zooveel anders zal uitvallen als overeenkomt met het verschil tusschen de gevonden en de berekende D-waarde. Indien dit om bepaalde redenen gewenscht zou zijn, zou men door de bepaling van de geleidendheid nog kunnen vaststellen, of de schommeling aan zouten of aan onbekende invloeden moet worden toegeschreven. Strikt noodzakelijk is dit onderzoek niet, doch het is wel gewenscht, dit punt niet te laten rusten, daar hierop de verdere ontwikkeling van de kennis van de variabiliteit van de pH gebaseerd moet worden.

Het lijkt wel van belang dat door het Bedrijfslaboratorium voor Grond-onderzoek wordt overwogen, de pH-KCl-bepalingen geregeld te verrichten, zooals bij het regionale grondonderzoek reeds werd gedaan.

Mogelijkheden tot verbetering van het kalktoestandsonderzoek

In de vorige hoofdstukken werden een aantal gegevens verzameld, waaruit op velerlei wijze de weg tot het verkrijgen van een grootere nauwkeurigheid bij het grondonderzoek op den kalktoestand kan worden afgeleid. Men behoeft hierbij nog niet eens te denken aan het meest ingewikkelde onderzoek, dat zoodanig gecompliceerd zou kunnen worden opgezet, dat slechts in zeer beperkte gevallen voor wetenschappelijke doeleinden het uitvoeren van de geheele groep van analyses gerechtvaardigd zou zijn.

Denkt men allereerst aan het bepalen van de enkele pH, dan zijn er drie richtingen tot het opvoeren van de nauwkeurigheid en de bruikbaarheid van dit cijfer. Men kan de bepaling in den natten grond verrichten, in een gewogen hoeveelheid grond en met een afgewogen hoeveelheid basenbindend-vermogen, eventueel door herleiding van het op een afgewogen hoeveelheid grond bepaalde cijfer op het slib- of humusgehalte.

De verbetering door de analyse in den natten grond uit te voeren is het eenvoudigste. Er zijn aanwijzingen, dat de seizoenschommelingen in dergelijke monsters kleiner zijn. Eenige controle hierop is nog wel gewenscht, daar het materiaal, waarop deze uitspraak berust, nog iets te beperkt lijkt te zijn om een definitieve conclusie te trekken. De bepaling in den natten grond vraagt een nadere bestudeering van het mengen van vochtigen grond, zonder welke menging de analysefout zal toenemen en boven die van de pH in drogen grond zal stijgen.

Het afwegen van de hoeveelheid grond, waarmee de pH-bepaling wordt uitgevoerd, beteekent het terugkomen op de ingevoerde vereenvoudiging, een schep grond te nemen inplaats van 10 gram. Inderdaad is de fout, welke men op deze wijze maakt, niet zoo groot, doch tegenover de middelbare fout van de analyse valt de systematische invloed van een niet-vaste verhouding van grond tot suspensiemiddel zeker tegen. Deze fout blijkt echter niet uit duplobepalingen, daar bij herhaling weer opnieuw een gelijk groote schep een gelijk groot verschil met 10 gram zal uitmaken. Het niet in de duplobepaling tot uiting komen van deze fout maakt haar juist zoo gevaarlijk, zoo dat het geven van de noodige aandacht aan dit punt wel gewenscht moet worden geacht.

Het omrekenen van de pH op constante verhouding basenbindend-vermogen tot vocht houdt verband met de ervaring, dat de op deze wijze uitgedrukte pH in vele opzichten nauwkeuriger met andere waarden samenhangt dan de pH op constante hoeveelheid grond. Met name werd dit herhaaldelijk bij de vergelijking van humeuze tegen weinig humushoudende kalktoestandsproefvelden geconstateerd, en geldt dan speciaal voor de opbrengstcurven. Het zal voor de uitvoering van de omrekening een onontbeerlijke steun blijken te zijn, wanneer over een formule beschikt kan worden, welke het effect van de suspensie-verhouding op de gevonden pH-waarden weergeeft. Een dergelijke formule, op fundamenteele inzichten opgebouwd, is thans blijkbaar nog niet

voorhanden. Het zal ongetwijfeld de moeite loonen, een wat meer uitgebreid onderzoek hierover op te zetten, zoodat het mogelijk zal zijn, de correctie op het humusgehalte te berekenen, ook indien men niet tot het invoeren van een op het basenbindend-vermogen gecorrigeerde pH zou overgaan.

Een verdere verbetering in de kalktoestandsweergave met behulp van de pH-H₂O kan men verkrijgen door nevenbepalingen in te voeren, welke aan een gevonden cijfer een scherpere beteekenis vermogen te geven. Bij het uitdrukken van de pH op constant basenbindend vermogen heeft men eigenlijk reeds hier mee te maken, omdat zonder de kennis van dit basenbindend-vermogen het niet mogelijk is de correctie uit te voeren. Doch in dit geval leidt deze correctie tot een enkel pH-cijfer.

Een weergave van den kalktoestand met nevenbepalingen naast de pH kan plaats vinden door het vaststellen van het zoutgehalte of van de pH-KCl. Beide methoden hebben ten doel een indruk van den invloed van het in den bodem aanwezige zout te verkrijgen, waartoe deze twee richtingen openstaan. Met deze beide nevenbepalingen is men niet in staat, de pH-H₂O tot een waarde te reduceeren, welke voor constante condities geldt, omdat alle factoren, welke in het spel zijn, nog niet bekend werden, en omdat het effect van de aan variatie onderhevige samenstelling van de zoutoplossing in den grond niet met zekerheid te voorspellen valt. Voor de practijk werd reeds meer in detail nagegaan hoe men door het invoeren van de D-waarde de tot verwarring aanleiding gevende pH-KCl zou kunnen ontgaan zonder de voordeelen van deze beschouwingswijze te verliezen.

Tenslotte kan men de inlichtingen, welke men omtrent den kalktoestand verzamelde, nog verder verscherpen door daarnaast een geheel andere analyse uit te voeren, waarvoor dan speciaal de V-bepaling in aanmerking komt. Men leert daarmee den toestand van den grond uit een iets anderen gezichtshoek en uitgedrukt in een schaal met andere gevoeligheid kennen, en kan zijn oordeel ten aanzien van de eigenschappen van den grond en de te verwachten gedragingen van het gewas met grootere zekerheid vellen.

De nauwkeurigste vorm van kalktoestandsonderzoek, die als standaardmethode dienst zou kunnen doen, wanneer men om bepaalde redenen niet tot het vergelijken met het gedrag van het gewas zou overgaan zou bestaan uit de bepaling van pH-H₂O en de pH-KCl in een afgewogen hoeveelheid natten grond, waarbij bij de te nemen hoeveelheid grond of suspensievloeistof met de verhouding van drogen grond tot vocht rekening moet worden gehouden. Daarnaast dient de bepaling van de zoutconcentratie en de V-bepaling te geschieden. Tenslotte moeten de beide pH-waarden met gebruik van de T-waarde, welke toch reeds voor het berekenen van het V-cijfer bekend moet zijn, worden omgerekend op een constante hoeveelheid basenbindend vermogen, waarvoor men dan bijvoorbeeld als standaardwaarde 2 millival T op 50 cc vloeistof zou kunnen nemen, overeenkomende met den toestand bij een grond met ongeveer 10 % humus. Aan de hand van deze serie bepalingen zal een zoo nauwkeurige beoordeeling van den kalktoestand gegeven kunnen worden, als op basis van onze tegenwoordige kennis, en onder gebruikmaking van de chinhydron-electrode, te bereiken valt.

Welken vorm van kalktoestandsbepaling men uit deze serie van mogelijkheden wil kiezen, hangt af van het doel, dat men wil bereiken. Voor de practijk

werd reeds de mogelijkheid genoemd, de pH-H₂O en de D-waarde als analyse-groep te kiezen, waarbij de herleidings- en toetsingscurven voor allerlei neven-invloeden nog in nauwkeuriger detail zouden moeten worden geconstrueerd dan de bewerking in dit artikel opleverde. Daar het te verrichten onderzoek geheel te overzien lijkt te zijn, zullen bij deze verdere detailstudie geen afwijkende resultaten behoeven te worden verwacht, welke de doeltreffendheid van de hier genoemde mogelijkheid zouden kunnen doen afnemen.

Het wetenschappelijk onderzoek zal aan de hand van gegevens, verkregen met de meest nauwkeurige methode, welke werd genoemd, aan het hier ter sprake gebrachte gedeelte van het kalktoestandsonderzoek, waarover de beschouwingen tot hun eindpunt lijken te zijn gekomen, wellicht wegen kunnen wijzen tot nieuwe ontwikkeling.

Aansluitende aan deze opmerking, dat een gedeelte van het kalktoestands-onderzoek een voorloepig einde van zijn ontwikkeling bereikt lijkt te hebben, mag tenslotte nog een enkele opmerking worden gemaakt over de vorderingen van het kalktoestandsonderzoek in zijn geheel.

Men kan elk onderzoek betreffende de beteekenis van analyse-cijfers van den grond voor het gewas in drie afzonderlijke gedeelten scheiden. Als eerste gedeelte onderscheiden wij de ontwikkeling en nauwkeurighedscontrole van de methodiek. Dit artikel handelt voornamelijk over dit onderwerp. Er zijn op dit punt ongetwijfeld nog andere methoden, welke getoetst zouden kunnen worden. Vereenvoudigde bepalingen, zooals de pH-bepaling met kleur-indicatoren, zouden onder handen genomen kunnen worden. Het voornaamste werk lijkt hier evenwel gedaan te zijn.

Een tweede gedeelte betreft het toetsen van de eischen van verschillende landbouwgewassen. Ook in dit opzicht is in groote lijnen de te verwerken stof wel te overzien, alhoewel nog vele gewassen een nader onderzoek naar hun optimalen toestand behoeven.

Tenslotte werd bij dit onderzoek enkele malen de noodzaak gevoeld, meer omtrent den invloed van nevenfactoren op de beteekenis van den kalktoestand te weten. Op dit punt is het onderzoek nog slechts in een eerste stadium. Bij het geven van adviezen zal men veel meer moeite ondervinden van het te kort aan kennis op dit punt, dan van de aanwezigheid van kleine fouten, zooals analysefouten of seizoensinvloeden. Besloten mag daarom worden met de reeds eerder gemaakte opmerking, dat voor het leggen van een stevig fundament een nauwkeurighedsstudie van de kalktoestandsbepalingen ongetwijfeld zeer gewenscht is, doch dat de landbouwkundige kennis omtrent het effect van samenwerkende factoren nog zoo veel leemten bezit, dat het directe belang van een foutenstudie maar gering kan zijn. Op het punt van de kennis van het effect van met den kalktoestand in wisselwerking tredende factoren is in de toekomst het eerst een verdere vooruitgang noodig en ook mogelijk.