

RIJKSLANDBOUWPROEFSTATION GRONINGEN.

De zuurgraad van den grond

DOOR

Dr. D. J. HISSINK EN Dr. JAC. VAN DER SPEK.

(Ingezonden 22 Mei 1922).

INHOUD.

	Blz.
I. De bestanddeelen van den grond, die den zuurgraad beheerschen	147
II. Onderzoek van den zuurgraad van Nederlandsche gronden.	151
III. Verband tusschen den zuurgraad van den grond en den plantengroei	154
IV. De veranderingen van den zuurgraad van den grond. . .	157
V. Verband tusschen den verzadigingstoestand en den zuurgraad van den grond.	158
VI. Buffertoestand en bufferwaarde van den grond	159

Gezien den grooten invloed, dien de waterstofionenconcentratie van het milieu (de zuurgraad) op het verloop van verschillende reactie's uitoefent, ligt het voor de hand, dat de bodemkundigen zich de laatste jaren de vraag gesteld hebben, of de zuurgraad van den grond ook niet van invloed zou kunnen zijn op de processen van chemischen, bacteriologischen en plantenphysiologischen aard, die zich in den grond afspelen. Een voornamelijk vraag is, of bij deze processen een optimumgebied voor den zuurgraad optreedt, waarbij het proces het gunstigst verloopt en vooral of dit optimumgebied breed of smal is ¹⁾. Om deze vragen te kunnen beantwoorden, is een goed inzicht in de factoren, die den zuurgraad van den grond bepalen, noodig en verder een goede methode ter bepaling van den zuurgraad.

¹⁾ Zie de voorafgaande publicatie, deze Verslagen, blz. 145.

I. De bestanddeelen van den grond, die den zuurgraad beheerschen.

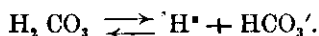
De bestanddeelen van den grond, welke den zuurgraad beheerschen, zijn:

1. het koolzuur,
2. de koolzure kalk,
3. de kleisubstantie en
4. de humussubstantie.

In sommige gronden komen nog zure sulfaten ¹⁾ voor, welke den grond sterk zuur kunnen maken (pH-waarden tot bijna 2).

1. Het koolzuur.

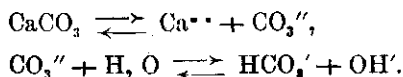
Koolzuur is een tweebasisch zuur. De vorming van waterstof-ionen door het eerste koolzuur is vrij sterk:



De dissociatieconstante van het eerste koolzuur (het is de schijnbare dissociatieconstante) is vrij groot (3×10^{-7}). Eene verzadigde koolzuuroplossing (CO_2 in water) bezit een pH-waarde van ongeveer 4. De bodemoplossing bevat slechts zeer geringe hoeveelheden koolzuur; waarschijnlijk is de invloed van het koolzuur op den zuurgraad van den grond niet groot.

2. De koolzure kalk (CaCO_3).

De oplosbaarheid van koolzure kalk bedraagt bij 16° Celsius 14 milligram per liter. Deze oplossing is sterk gehydrolyseerd, ongeveer voor de helft (57 pct.). Het volgende evenwicht stelt zich in:



De CaCO_3 -moleculen zijn in de zeer verdunde oplossing alle gedissocieerd. De CO_3 -ionen vereenigen zich voor een deel met de H-ionen van het water tot HCO_3 -ionen, waardoor nieuwe watermoleculen gelegenheid krijgen zich te splitsen. De concentratie aan OH-ionen wordt grooter dan die van het zuivere water, de oplossing wordt alcalisch. Aangezien de concentratie aan Ca-ionen 14×10^{-5} is (voor 100 g. CaCO_3 per liter zou $[\text{Ca}^{++}] = 1$ zijn), is de $[\text{OH}'] = 0,57 \times 14 \times 10^{-5} = 8 \times 10^{-5}$. De pOH is dus

¹⁾ Over de vorming van zure sulfaten in den grond, zie deze Verslagen, n^o. 24 (1920), 31–39.

gelijk 4,1 en de $\text{pH} = 9,9$ of bijna 10. Eene verzadigde oplossing van koolzure kalk reageert dus vrij sterk alcalisch ¹⁾.

In gronden, die koolzure kalk bevatten, stelt zich nu een evenwicht in tusschen de koolzure kalk, het koolzuur en de overige bodemzuren, d.z. in hoofdzaak de humuszuren. Zelfs al beschikte men over alle grootheden, noodig voor het berekenen van den zuurgraad in den evenwichtstoestand — wat voor de humuszuren niet het geval is — dan zou deze berekening nog vrij moeilijk zijn. Wij moeten ons tevreden stellen met de opmerking, dat waterige suspensie's van gronden, die koolzure kalk bevatten, zwak alcalisch reageeren zullen ²⁾. Slechts in enkele gevallen, bij aanwezigheid van enkele procenten CaCO_3 in sterk humushoudende gronden, werd een zwak zure reactie ($\text{pH} = 6,2$) gevonden.

De klei- en humussubstantie.

Wij staan op het standpunt, dat er klei- en humuszuren bestaan en hebben daarover de volgende opvatting.

Het is een algemeen bekend feit, dat de grond in staat is basen (kalk, magnesia, kali, natron, ammonia) te binden. De oorzaak van de vastlegging van deze basen door den grond zoeken wij in de scheikundige attractie tusschen de vastgelegde basen en de klei- en humuszuren van den grond. De vastgelegde basen bevinden zich aan de oppervlakte van de klei- en humusdeeltjes, zijn dus adsorptief gebonden. Op grond van verschillende verschijnselen, ook van kolloïdchemischen aard, moet men aannemen, dat deze adsorptief-gebonden basen in eene waterige grond-suspensie, althans voor een deel, op de oppervlakte van de gronddeeltjes in den ionenvorm voorkomen. Men moet zich om de adsorbeerende klei- en humusdeeltjes eene electrische dubbellaag denken van zeer geringe afmetingen (enkele millioenste millimeters dik). In de buitenste helft van deze dubbellaag, aan de kant van de bodemoplossing, dus aan de „vloei-stofzijde”, bevinden zich de positief electrisch geladen ionen (de kationen); in de binnenste helft van de dubbellaag, aan de kant van de gronddeeltjes, bevinden zich de korrespondeerende, negatief electrisch geladen ionen (de anionen), welke dan wel de zuurresten van de bodemzuren moeten zijn. De kationen in de buitenste helft van de dubbellaag zullen wel in hoofdzaak Na- en K-ionen zijn; de Ca- en Mg-verbindingen van de klei- en humuszuren zijn moeilijk oplosbaar en dus slechts weinig geïoniseerd. De grond is evenwel

¹⁾ SAIDEL (Bulletin de l'Académie Roumaine, 1913/14, n^o. 1, 38—44) vond de pOH van eene verzadigde CaCO_3 -oplossing $= 4,89$, dus te hoog. SAIDEL bepaalde de pOH potentiometrisch. In de bijna electrolytvrije oplossing geeft deze methode minder nauwkeurige cijfers. Colorimetrisch vond KOLTHOFF 4,1.

²⁾ Er is onlangs eene zeer belangrijke verhandeling van Prof. RAMANN verschenen in het Zeitschrift für Forst- und Jagdwesen (1922, 1) over „Pufferwirkungen der sauren kohlensauren Salzen und ihre Bedeutung für Waldboden”, waarin de aandacht op de rol van de koolzure kalk in den grond gevestigd wordt.

niet met basen verzadigd. Aan de oppervlakte van de adsorberende klei- en humusdeeltjes moeten zich dus ook bodemzuren (klei- en humuszuren) bevinden en een gedeelte van deze bodemzuren zal geïoniseerd zijn. Aan de vloeistofzijde van de elektrische dubbellaag bevinden zich dus, naast K-, Na-, Mg- en Ca-ionen, ook H-ionen van de onverzadigde bodemzuren. Deze waterstofionen in de buitenste helft van de elektrische dubbellaag geven de waterige grondsuspensie's een zuur karakter. De zuurgraad van de waterige grondsuspensie wordt bepaald door het aantal adsorptief-gebonden waterstofionen, dat per deeltje aanwezig is en zal dus van den verzadigingstoestand en van den dissociatiegraad van de bodemzuren afhangen. Welke zijn nu deze bodemzuren en wat is van hunne sterkte (dissociatiegraad) bekend? We zullen achter-eenvolgens behandelen de zuren in de kleisubstantie en in de humussubstantie, kortweg de kleizuren en de humuszuren.

3. De kleizuren.

De kleizuren moeten een soort van aluminiumkiezelen zijn¹⁾. Over hunne sterkte is nog weinig met zekerheid bekend. Bij de bepalingen van den zuurgraad van kleigronden uit Nederland, die geen koolzure kalk en geen humus (en ook geen zure sulfaten als basisch ferrisulfaat) bevatten, hebben we altijd een zeer zwak zure, bijna neutrale tot zeer zwak alcalische reactie gevonden (pH van ongeveer 6,4—7,4). Zelfs sterk onverzadigde kleigronden, wier kleisubstantie nog eene groote hoeveelheid base binden kon en dus rijk aan kleizuren moest zijn, reageerden nog maar zwak zuur (pH = 6,4 à 6,5). Op grond van deze feiten meenen wij de kleizuren van de onderzochte Nederlandsche gronden als buitengewoon zwakke zuren te mogen beschouwen, die slechts weinig waterstofionen afsplitsen.

Het is natuurlijk mogelijk, dat er bij voortgezet onderzoek minder zwakke „kleizuren” zullen blijken te bestaan. Daartoe zijn onderzoekingen met humusvrije kleigronden en ook met de permutieten van GANSSEN noodig. Door uitloogen met CO₂-houdend water kan men het gehalte aan kleizuren in den grond en in de permutieten kunstmatig verhoogen.

4. De humuszuren.

Op grond van de resultaten van een onderzoek, hetwelk tot nu toe niet gepubliceerd werd, kan onder het noodige voorbehoud worden medegedeeld, dat onder de humuszuren, naast *zeer* zwakke zuren, ook zuren van matige sterkte voorkomen, wier dissociatieconstante zoo ongeveer tusschen die van het azijnzuur en het eerste koolzuur in moet staan. Bij aanwezigheid van humuszuren

¹⁾ Er zijn verschillende opvattingen over de samenstelling van de zuren in de klei (VON SIGMOND, GANSSEN).

kan de zuurgraad van de waterige grondsuspensie vrij zure waarden verkrijgen, tot ongeveer $\text{pH} = 4$ toe.

Er bestaat dus een groot verschil tusschen klei- en humuszuren. De kleizuren zijn uiterst zwakke zuren; onder de humuszuren komen zuren van matige sterkte voor. Dit verschil blijkt bijv. direct uit het gedrag van beide soorten zuren ten opzichte van koolzure kalk. Humuszuren zijn in staat de koolzure kalk reeds bij kamertemperatuur te ontleden (methode TACKE—SÜCHTING); kleizuren doen dit niet. Sterk onverzadigde, humusvrije Nederlandsche kleigronden gaven bij koken met koolzure kalk geen weegbare hoeveelheden koolzuur ¹⁾.

De verzadigingstoestand van de bodemzuren.

De klei- en humuszuren in den grond zijn in meerdere of mindere mate met basen verzadigd. Volkomen met basen verzadigde gronden zouden, tengevolge van de hydrolytische dissociatie, sterk alcalisch reageerende grondsuspensie's geven. In een humied klimaat komen slechts onverzadigde gronden voor. Of in een aried klimaat de toestand van volkomen verzadiging bestaat, is niet bekend, maar komt ons niet waarschijnlijk voor.

Onder de basen, die de grond adsorptief binden kan, speelt de kalk de hoofdrol ²⁾. Hoe minder uitwisselbare kalk de grond bevat — altijd in vergelijking met de totale hoeveelheid T, welke de grond binden kan (zie ook blz. 159) — hoe onverzadigder de grond dus is, des te zuurder reageeren de waterige grondsuspensie's.

De verzadigingstoestand van de kleisubstantie van de onderzochte Nederlandsche kleigronden heeft op den zuurgraad van de waterige grondsuspensie's slechts geringen invloed, juist omdat de kleizuren zulke zwakke zuren zijn. Ook wanneer de onderzochte, humusvrije kleigronden sterk onverzadigd zijn, reageeren zij toch nog maar zeer zwak zuur, bijna neutraal. Is iets meer kalk in de kleisubstantie aanwezig, dan wordt de reactie al spoedig neutraal tot zwak alcalisch. De invloed van het kalkgehalte op den zuurgraad is gering, zooals uit onderstaande cijfers blijken kan:

pH

De kleisubstantie bevat uit-	{	1,0 7,2	}	Kleigronden, vrij van
wisselbare CaO in procenten	{	0,4 6,4	}	humus en CaCO_3 .

Humushoudende gronden gedragen zich kwantitatief anders. Bij een laag kalkgehalte reageert de humussubstantie vrij zuur.

¹⁾ Nadat dit artikel geschreven was, hebben wij van Prof. GANSSSEN te Berlijn eene serie zeer zure leemgronden ontvangen, die later nauwkeurig onderzocht zullen worden. Bij een voorloopig onderzoek bleken deze gronden bij koken met waterige suspensie's van CaCO_3 eenige CO_2 -ontwikkeling te geven.

²⁾ Zie deze Verslagen, n^o. 24 (1920), 171—174.

Hoe meer kalk de humus bevat, hoe verzadigder de humuszuren dus zijn, des te minder zuur wordt de reactie:

pH
ongeveer

De humussubstantie bevat uitwisselbare CaO in pet. (zie ook Tabel I).	1,4—1,9 . . . 5	Humushoudende gronden, vrij van klei en CaCO_3 (mengsels van zand en hoogveenhumus; zoogenaamde dalgronden).
	2,4—3,0 . . . 6	
	4,6—4,7 . . . 7,5	

Eene tamelijk zure reactie, pH van ongeveer 6 of kleiner, is dus in normale Nederlandsche gronden, die vrij van zure sulfaten (als basisch ferrisulfaat) zijn, aan de aanwezigheid van humuszuren en hunne verbindingen (met ijzeroxyd, aluminiumoxyd) toe te schrijven.

II. Onderzoek van den zuurgraad van Nederlandsche gronden.

Aan de afdeling voor grondonderzoek van het Rijkslandbouwproefstation te Groningen is in de laatste jaren een groot aantal van de meeste typische Nederlandsche grondsoorten op hun zuurgraad onderzocht en wel volgens de potentiometrische methode. Overeenkomstig de theoretische beschouwingen, hierboven gegeven, is steeds de waterstofionenconcentratie van de waterige grond-suspensie gemeten. In enkele gevallen is eveneens de pH van de heldere filtraten ¹⁾ bepaald. Daarbij bleken de filtraten altijd minder zuur dan de suspensie's te reageeren, wat trouwens ook voor de hand ligt. Zoo werden bijv. de volgende cijfers gevonden: suspensie 5,54 — filtraat 6,23; 7,59 — 7,74; 6,09 — 7,39; 7,09 — 7,52. Op onderdeelen van de methode kan hier niet worden ingegaan. We bepalen ons tot de volgende opmerkingen.

1. De concentratie. De waterige grondsuspensie's werden verkregen door 60 g. grond van den luchtdrogen grond met 200 c.c. water gedurende twee etmalen af en toe te schudden, waarna de geheele suspensie in het meetvat gebracht werd. Hoe meer grond men neemt, des te lager pH's verkrijgt men. Bij kleigronden is het verschil gering, bij humushoudende gronden kunnen de verschillen vrij groot worden, vooral wanneer de grond in vochtigen toestand, dus niet gedroogd, gebruikt wordt.

¹⁾ Helderere filtraten worden zeer eenvoudig verkregen door groote hoeveelheden grond met weinig water te schudden; zelfs bij zware kleigronden is, na eenige dagen stilstaan de bovenstaande vloeistof helder geworden. Zie ook GIVEN, Dissertatie, Göttingen (1915). Het meten van dergelijke elektrolytarme vloeistoffen langs potentiometrischen weg levert echter onnauwkeurige resultaten.

2. Het drogen van den grond. De in tabel I medegedeelde pH-cijfers zijn alle gevonden door den grond in luchtdrogen toestand te gebruiken. Gaat men uit van den verschen, vochtigen grond, dan worden, vooral bij humushoudende gronden, altijd zuurdere pH's gevonden (vochtig 5,40 — luchtdroog 6,16; 5,55 — 6,87; 5,00 — 5,32; 5,06 — 5,59). De verschillen zijn soms vrij groot. De oorzaak van deze verschillen moet natuurlijk gezocht worden in het indrogen van de kolloïdale klei- en humusdeeltjes; de peptisatie van de gedroogde gelen vindt uiterst langzaam plaats ¹⁾.

Uit het bovenstaande volgt, dat ook voor de methode ter bepaling van den zuurgraad van den grond de noodige afspraken gemaakt moeten worden.

Een gedeelte van de verkregen resultaten is in tabel I bijeengebracht. In de tabel komen voor de nummers B uit de analyseboeken, verder nadere bijzonderheden van de grondmonsters, de gehalten aan humus en koolzure kalk, het gehalte van den humus aan uitwisselbare kalk (CaO) en ten slotte de waterstofexponent (pH) van de waterige grondsuspensie (60 g. grond in luchtdrogen toestand met 200 c.c. water). De getallen van de vijfde kolom (het gehalte van de organische stof aan uitwisselbare kalk) geven alleen bij de gronden van de eerste vier rubrieken (B 1006—B 968), die geen klei of nagenoeg geen klei bevatten, de gehalten van de organische stof aan kalk weer. Bij de humusrijke kleigronden van rubriek 5 (grondmonsters B 800—B 908) is de uitwisselbare kalk gedeeltelijk aan de klei, gedeeltelijk aan den humus gebonden. De getallen van de vijfde kolom geven dus voor deze rubriek slechts bij benadering het gehalte van den humus aan kalk aan. Voor de zesde rubriek (kleigronden met weinig of zeer weinig humus) is in plaats van het humusgehalte het kleigehalte (deeltjes kleiner dan 0,02 millimeter middellijn, dus fractie I + II volgens ATTERBERG) medegedeeld. De cijfers van de vijfde kolom geven dus hier het kalkgehalte in de kleisubstantie aan.

Korte bespreking der resultaten.

Rubriek I. *Hoogveenhumus*. De bijna zuivere hoogveenhumus (asch- en CaO-gehalte op droge stof gelijk 1,76 pct. en 0,28 pct.) reageert sterk zuur (pH = 4).

Rubriek II. *Dalgronden* (mengsels van hoogveenhumus met zand). Deze gronden reageeren, al naar gelang van het kalkgehalte in de organische stof, van zuur (pH = 5) tot zwak alkalisch (pH = 7,5).

Rubriek III. *Laagveengronden*. De koolzure kalkbepalingen geven in deze sterk humushoudende gronden misschien iets te hoge cijfers. De lage gehalten (0,8 pct. en 0,7 pct.) zijn daarom tusschen haakjes geplaatst. De reactie van de onderzochte laag-

¹⁾ Zie ook deze Verslagen, n^o. 24 (1920), blz. 221.

veengronden is van tamelijk zuur ($\text{pH} = 4,5$) tot zeer zwak alkalisch ($\text{pH} = 7,1$). Tengevolge van het hoog humusgehalte (88 pct.) reageert B 179, niettegenstaande de aanwezigheid van koolzure kalk, toch nog zwak zuur ($\text{pH} = 6,2$).

TABEL I. De Zuurgraad van eenige Nederlandsche gronden.

Grond- monster B No.	BODEMTYPE EN NADERE BIJZONDERHEDEN.	Gehalte van den luchtdrogen grond in procenten		100 g. humus bevatten grammen uitwissel- bare kalk (CaO).	Waterstof- exponent (pH) van de waterige grond- suspensie.
		aan humus (bij benadering).	aan CaCO ₃ .		
1006	I. Hoogveenhumus	100	0	0,28	± 4
700—701	II. Hoogveengronden (dalgronden), zand met hoogveenhumus (meer of minder met kalk bemest).	19—27	0	1,4—1,9	± 5
479—481		7—8	0	2,4—3,0	± 6
480—702		7—16	0	4,6—4,7	$\pm 7,5$
898	III. Laagveengronden (laagveenhumus met zand en een weinig klei ge- mengd).	69	(0,7)	2,3	4,5
156		63	(0,8)	n. b.	5,2
179		88	2,2	n. b.	6,2
255		20	24,6	n. b.	7,1
964	IV. Duingronden, { zeer goed	4,8	0	0,5	4,0
993		3,4	0	3,9	6,1
1003		3,7	0,1	5,5	6,7
966		2,34	1,65	6,88	7,27
968		2,35	1,62	6,72	7,27
997		1,5	0,7	7,4	7,30
	V. Humusrijke kleigronden (boven- gronden).				
800	Oud grasland	n. b.	(0,2)	n. b.	5,0
338	Oud grasland	n. b.	(0,1)	n. b.	5,5
897	Kleigronden met laagveenhumus.	24	0,5	3,4	5,7
888		20	0,7	5,2	6,4
885		18	1,2	7,2	7,5
902		23	0,7	6,2	7,6
908		17	2,1	7,5	7,9
Grond- monster B No.	BODEMTYPE EN NADERE BIJZONDERHEDEN.	aan klei.	aan CaCO ₃ .	100 g. klei bevatten grammen uitwissel- bare kalk (CaO).	pH van de waterige grond- suspensie.
	VI. Kleigronden met weinig en zeer weinig humus.				
825	Zeet oude kleigrond	61,0	0	0,40	6,4
459	Kniklaag	74,7	0	0,54	7,2
796	Dollardpolder (ingedijkt 1862)	66,0	8,6	0,96	7,6
509	Jonge zeepolder	38,1	3,9	n. b.	7,5
457	Zeet oud land, later met kalk bemest.	53,1	1,1	0,98	7,4
790	Dollardpolder (ingedijkt 1865)	71,3	0,2	0,93	7,2
883	Zandige klei	22,9	1,1	2,18	8,0
787	Kleigrond	52,2	0,6	1,07	7,5

Rubriek IV. Bij de *duingronden* valt onmiddellijk weer een verband tusschen den rijkdom van de organische stof aan kalk en den zuurgraad in het oog. Hoe hoger het kalkgehalte is, des te hooger is ook de pH, d.w.z. des te minder zuur reageert de grond. De zeer kalkarme grond B 964 met slechts 0,5 pct. kalk in de organische stof reageert al vrij sterk zuur ($\text{pH} = 4$); bij een gehalte van ongeveer 7 pct. kalk op organische stof wordt de reactie zwak alcalisch ($\text{pH} 7,3$).

Rubriek V. *Humusrijke kleigronden*. De oude kleigronden B 338 en B 800 zijn tot nu toe niet op humus onderzocht. Hun kalkgehalte (uitwisselbare kalk) is laag en dienovereenkomstig zijn de pH-waarden vrij zuur (5,0—5,5). De overige gronden van deze rubriek zijn zeer rijk aan humus (17 pct. — 24 pct.). Naarmate het gehalte aan kalk van de organische stof toeneemt (van 3,4 pct. — 7,5 pct.), stijgen ook de pH-waarden (van 5,7 — 7,9), d.w.z., dat ook hier de grond minder zuur reageert, naarmate de humus meer kalk bevat.

Rubriek VI. *Humusarme kleigronden*. De zuurste reactie van de gronden van deze rubriek bezit B 825, een oude kleigrond, vrij van humus en koolzure kalk en met zeer weinig kalk in de kleisubstantie (0,4 pct.); de pH is 6,4. Zoodra het kalkgehalte van de klei iets stijgt (zie B 459 met 0,54 pct. CaO en vrij van CaCO_3), wordt de reactie reeds zwak alcalisch ($\text{pH} = 7,2$). Veel stijgt de pH dan verder niet in de CaCO_3 -vrije gronden, ook al stijgt het kalkgehalte tot bijna 1 pct.; men zie B 790, den bovengrond van den Oud-Nieuwlanderpolder (Groningen), nageoeg vrij van CaCO_3 en met 0,93 pct. CaO in de klei; $\text{pH} = 7,2$. De gronden met CaCO_3 reageeren alle zwak alcalisch ($\text{pH} = 7,4$ — 7,6). De hoogste alcalische reactie bezit een zandige kleigrond uit den Haarlemmermeer, wiens kleisubstantie 2,18 pct. CaO gebonden houdt ($\text{pH} = 8,0$).

III. Verband tusschen den zuurgraad van den grond en den plantengroei.

Zooals hierboven reeds werd opgemerkt, is het nu eene zeer belangrijke vraag of en in hoeverre er een verband bestaat tusschen den zuurgraad van den grond en de processen, welke zich in den grond afspelen, in laatste instantie dus tusschen den zuurgraad en den plantengroei. Indien dit verband bestaat, moet verder worden nagegaan of er een optimumgebied voor den zuurgraad optreedt en vooral of dit optimumgebied breed of smal is. Deze vragen treden in het bijzonder bij humushoudende gronden en ook bij meer zandige gronden op den voorgrond. Bij de onderzochte Nederlandsche, humusarme kleigronden, die ook bij sterke onderverzadiging bijna neutraal reageeren, doet de invloed van de

onderverzadiging (armoede van de kleisubstantie aan kalk) zich meer op de kolloïdchemische processen gelden. Tengevolge van de uitspoeling van de kalk uit de kleisubstantie vindt eene langzame peptisatie van de kleideeltjes plaats, welke van ongunstigen invloed op de structuur van den grond is en welke met knikvorming eindigt.

Het is onze bedoeling niet, het onderwerp van het verband tusschen zuurgraad van den grond en plantengroei hier uitvoerig te behandelen. Wij zouden anders de interessante onderzoeken moeten vermelden, die gedurende de laatste jaren op dit gebied — vooral in Amerika — verricht zijn. Wij willen er hier alleen op wijzen, dat het eene totaal verkeerde meening is, als zoude de optimumzuurgraad voor alle gronden en voor alle gewassen neutraal of zwak alcalisch zijn. Verschillende van de onderzochte zure gronden zijn uitstekend cultuurland, zoowel voor akker- als weidebouw. Uit enkele mededeelingen uit de praktijk is het ons verder bekend, dat het soms zeer gevaarlijk zijn kan om een zuur reageerenden grond met zooveel kalk te bemesten, tot zijne reactie neutraal wordt. Meer in het bijzonder vestigen wij de aandacht op de rubriek IV van tabel I, de duingronden, die voor de bekende cultuur van de bloembollen (narcissen, tulpen, hyacinthen) gebruikt worden. Van de onderzochte gronden droeg B 964 de mooiste narcissen en juist deze grond reageert het sterkst zuur ($\text{pH}=4$). Tulpen kunnen op dezen grond eerst na eene behoorlijke bemesting met kalk groeien. De andere narcisengronden van rubriek IV reageeren van zwak zuur tot zwak alcalisch ($\text{pH}=6,1-7,3$). Op sommige van deze gronden stierven de planten af, op andere stonden zij goed. Een verband tusschen den ziekte-toestand van de gewassen en den zuurgraad van de gronden kon nog niet worden vastgesteld. In den eenen tuin treft men zieke en gezonde plekken aan op alcalisch reageerenden grond, in den anderen tuin eveneens zieke en gezonde planten naast elkander op zuur reageerenden grond. Men krijgt wel den indruk, dat een meer zure reactie voor de narcissen de voorkeur verdient, maar dat deze planten toch ook zeer goed op zwak alcalisch reageerende gronden kunnen groeien ¹⁾.

Dat sommige gewassen omgekeerd ook in vrij sterk alcalische gronden groeien kunnen, bewees een onderzoek van eenige gronden uit den Haarlemmermeer (zie tabel I, rubriek VI, B 880). In Maart 1921 werd onze aandacht gevestigd op een perceel tarwe-land, waarvan het eene gedeelte slecht, het andere goed zou staan. Eenig verschil konden we inderdaad constateeren. In Juli 1921 stond de tarwe evenwel op beide plekken meer dan schitterend. De grond is vrij zandig en bevat weinig humus. Wij volstaan hier met de volgende cijfers mede te deelen:

¹⁾ Dat komt ook met de ervaringen uit de praktijk overeen. Tulpen verlangen daarentegen een meer alcalischen grond.

B	Bovengrond.	Klei.	CaCO ₃ .	pH.
880	minder goede plek .	16,5 pct.	2,4 pct.	8,21
883	goede plek . . .	22,9 pct.	1,1 pct.	8,05

Hier werden dus op zeer lichte kleigronden, bij vrij sterk alkalische reactie, uitstekende resultaten verkregen.

De kalkbehoefte van den grond. Eene belangrijke kwestie, die de bodemkundigen de laatste decennia bezig houdt, is de vraag naar de *kalkbehoefte van den grond* (limerequirement of the soil). Alle methoden om deze kalkbehoefte te bepalen komen hierop neer, dat de hoeveelheid base bepaald wordt, noodig om den grond eene neutrale of zwak alkalische reactie te geven. Men kan dit onderzoek langs potentiometrischen of langs colorimetrischen weg doen. Men kan bijv. de hoeveelheid kalk bepalen, die noodig is om de bodemvloeistof bij toevoeging van phenolphthaleïne juist licht rose te kleuren (pH iets alkalischer dan 7). Of wel men bepaalt de hoeveelheid kalk, noodig om de roode kleur van lakmoes naar blauw te doen omslaan (pH = ongeveer 7). Men kan ook langs potentiometrischen weg bepalen, hoeveel base noodig is om den zuurgraad van de waterige grondsuspensie op zekere waarde, bijv. pH = 7 of pH = 8, te brengen ¹⁾. Ten slotte zij nog de aandacht op de bicarbonaatmethode gevestigd ²⁾.

Het is nu wel opmerkelijk, dat vrijwel alle onderzoekers blijkbaar stilzwijgend uitgaan van de onderstelling, dat de meest gewenschte zuurgraad van de waterige bodemsuspensie of van de bodemoplossing de neutrale is. Desnoods wordt eene zwak alkalische reactie nog geoorloofd geacht, maar voor eene reactie aan den zuren kant (pH kleiner dan 7) bestaat toch groote vrees. Men neemt blijkbaar aan, dat de optimumzuurgraad van alle gronden en voor alle gewassen steeds de neutrale of de zeer zwak alkalische is. Dat deze onderstelling zeker niet juist is, werd reeds hierboven aan de narcissengronden toegelicht. Uit onderzoekingen van het proefstation te New-Yersey (Amerika) is verder gebleken, dat aardappelen het best groeiden en het minst ziek werden op zwak zure gronden. Of deze conclusie op alle aardappelgronden van toepassing is, zou een nader onderzoek moeten bewijzen.

Wij willen niet beweren, dat de cijfers, die aangeven, hoeveel kalk noodig is om de zure reactie van den grond te neutraliseeren (tot pH=7 te brengen), geheel zonder beteekenis zijn. Ze kunnen iets tot vermeerdering van onze kennis van den onderzochten grond bijdragen. Maar het vraagstuk naar de kalkbehoefte van den grond is hiermede niet opgelost. Blijkens het bovenstaande

¹⁾ Zoo is o. a. door eenige Amerikanen de hoeveelheid base bepaald, die noodig is, om den zuurgraad (pH) van den grond tot resp. 7—8,3—10 te brengen. Zie: Relation of the calciumcontent of some Kansas soils to the soilreaction as determined by the electrometric titration by SWANSON, LATSHAW and TAGUE, J. of Agric. Research, Vol. XX, 1921, n^o. 11, 855—868.

²⁾ Cultura, 1915, blz. 332.

hangt dit vraagstuk ten nauwste samen met de vraag naar den optimum-zuurgraad van den te onderzoeken grond voor een bepaald gewas. En aangaande dezen optimum-zuurgraad voor verschillende grondtypen en verschillende gewassen is nog zoo goed als niets bekend. Dat deze optimum-zuurgraad steeds de neutrale zou zijn ($\text{pH} = 7$), is eene onderstelling, die door niets gewettigd is. Een breed arbeidsveld ligt hier nog open.

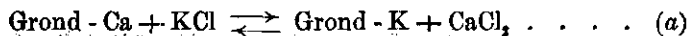
IV. De veranderingen van den zuurgraad van den grond.

Van even groote beteekenis als de zuurgraad zelf is de vraag naar de veranderingen, die de zuurgraad van den grond ondergaat, zoowel in den loop der eeuwen als gedurende één of eenige vegetatieperioden.

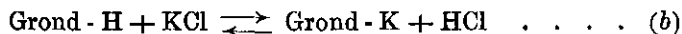
Bij de ontleding der organische stof ontstaan humuszuren en koolzuur. Deze zuren lossen eerst de koolzure kalk en daarna de basen uit de klei en den humus op. In den loop der eeuwen wordt de grond armer aan basen, de verzadigingstoestand neemt af, de zuurgraad neemt toe. In den loop van ééne enkele vegetatieperiode zal de zuurgraad van den grond door de vorming van nieuwe hoeveelheden humuszuren en koolzuur wel geen noemenswaarde veranderingen ondergaan.

Zeer waarschijnlijk verandert de zuurgraad van den grond met het vochtgehalte. In droge perioden zal de grond zuurder of alkalischer reageeren. Een nader onderzoek in deze richting is gewenscht.

Verder is een belangrijke vraag, welke wijzigingen de zuurgraad van den grond ondergaat tengevolge van de bemesting, in de eerste plaats met neutrale zouten, als zwavelzure ammoniak, chilisalpeter, kaliumchloride, kaliumsulfaat, gips, enz. Deze zouten lossen in het grondwater op. Daarna vindt uitwisseling plaats tusschen de kationen der grondoplossing (K , Na , NH_4 , Ca) en de uitwisselbare basen van den grond. Zooals boven reeds werd opgemerkt, speelt de kalk onder de uitwisselbare basen de hoofdrol. Bij bemesting, bijv. met chloorkali, vindt dus in hoofdzaak de volgende omwisseling plaats:



Verder bevat de grond nog waterstofionen en ook deze zullen voor een deel tegen de K-ionen uit de grondoplossing uitwisselen volgens de onderstaande vergelijking:

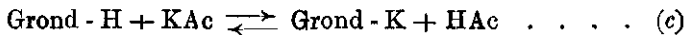


In de grondoplossing verschijnen dus de sterke zuren HCl , enz.; het gehalte aan waterstofionen wordt grooter dan in zuiver water, de oplossing wordt zuurder. De grond zelf wordt aanvankelijk

minder zuur ¹⁾. De waterstofionenconcentratie in den evenwichtstoestand (b) hangt nu, behalve van de zoutconcentratie van de gebruikte KCl-oplossing, af van den *verzadigingstoestand* en van de *sterkte* van de klei- en humuszuren. Soms kunnen zelfs vrij zure pH's verkregen worden. De resultaten van deze onderzoekingen worden binnenkort gepubliceerd.

Wanneer waterstofionen uit de oplossing verdwijnen, wordt het evenwicht (b) naar rechts verschoven. Dit heeft bijv. plaats, wanneer het zoutzuur ijzeroxyd en aluminiumoxyd kan oplossen. De zuurgraad van de oplossing neemt in dergelijke gevallen soms weinig toe. Filtreert men evenwel de grond af en titreert daarna het heldere filtraat met natronloog (tegen phenolphthaleïne), dan verkrijgt men vrij hoge titreercijfers. Bij het titreeren scheidt zich dan ijzeroxyd en aluminiumoxyd af.

Sommige onderzoekers behandelen den grond met zouten van *zwakke* zuren, bijv. met kaliumacetaat en calciumacetaat. Het evenwicht (c):



wordt dan, tengevolge van de geringe dissociatie van het azijnzuur (HAc), sterk naar rechts verschoven. Bij de potentiometrische metingen van de waterstofionenconcentratie vindt men slechts eene geringe stijging van den zuurgraad (pH). Titreert men evenwel thans het heldere filtraat met natronloog, dan verkrijgt men vrij hoge titreercijfers.

V. Verband tusschen den verzadigingstoestand en den zuurgraad van den grond.

In tabel II is eenig cijfermateriaal opgenomen, waaruit het innige verband tusschen den verzadigingstoestand en den zuurgraad van den grond blijken kan. Het betreft hier eene serie van zeer humusrijke kleigronden, rubriek V van tabel I, mengsels van klei met laagveenhumus. De gronden zijn afkomstig uit de drooggelegde plassen in de vroegere laagveenstreken van Zuid- en Noordholland.

Van de cijfers in tabel II behoeft alleen de grootheid V (de verzadigingstoestand van den grond) eene korte toelichting. Zooals bekend, geeft deze grootheid de verhouding weer tusschen de hoeveelheid basen, die de grond adsorptief gebonden houdt (S) en de hoeveelheid, die de grond totaal adsorptief binden kan (T). V is dan gelijk 100 S : T. Zoo bevat bijv. B 891 0,480 pct. CaO

¹⁾ Bij behandeling van den grond met eene KCl-oplossing worden waterstofionen uit den grond tegen kaliumionen uit de oplossing uitgewisseld. De grond wordt minder zuur. Bij het uitwasschen van de KCl-oplossing worden de K-ionen gedeeltelijk uitgewasschen; na het uitwasschen is de grond zuurder geworden dan vóór de behandeling met KCl. Zie ook deze Verslagen, n^o. 24 (1920), blz. 183—189.

in uitwisselbaren vorm, dus op 100 g. grond 480 milligram CaO of $480 : 28 = 17,2$ milligramequivalenten (mE) kalk. Verder zijn nog 4,2 mE uitwisselbare K_2O , Na_2O en MgO aanwezig. 100 gr. van B 891 houden dus gebonden $17,2 + 4,2 = 21,4$ mE basen (= S). Verder is gebleken, dat deze grond nog 96,7 mE kalk binden kan, naast de hoeveelheid, die hij reeds gebonden houdt. Over de wijze, waarop deze grootheid bepaald wordt, zal misschien spoedig nader bericht kunnen worden. Totaal kan B 891 dus $21,4 + 96,7 = 118,1$ mE basen binden (= T). V wordt dus gelijk $100 \times 21,4 : 118,1 = 18,1$.

TABEL 2. Verband tusschen Verzadigingstoestand (V) en Zuurgraad (pH).

MENGSELS VAN KLEI EN LAAGVEENHUMUS (BOVENGRONDEN).										
Grond- monster B No.	Verdere bijzonderheden.	Diepte in cM. onder maai- veld.	Gehalte van de droge stof in procenten aan:			100 gr. organi- sche stof bevat- ten uit- wissel- bare CaO .	pH van de wate- rige grond- sus- pensie	V = Ver- zadi- ging- toe- stand	Reaktie ten opzichte van lakmoes- papier.	Grond- monster B No.
			CaCO_3 .	Orga- nische stof.	Uitwis- selbare kalk (CaO).					
891	Bouwland, slecht stuk .	0—24	0,34	17,57	0,480	2,73	4,86	18,1	zuur.	891
812	Grasland . . .	2—22	0,46	34,02	0,983	2,89	5,21	20,2	sterk zuur	812
897	Weideland met zure grassen.	5—15	0,51	23,55	0,801	3,40	5,66	26,7	zwak zuur.	897
805	Zeër goed gras- land	2—10	0,35	16,21	0,833	5,14	6,01	33,0	zeer zwak zuur.	805
888	Bouwland . .	0—30	0,72	19,54	1,007	5,15	6,44	37,3	neutraal.	888
905	Bouwland . .	0—15	0,59	15,55	1,034	6,65	7,18	43,4	neutraal.	905
902	Weideland . .	5—28	0,70	23,22	1,439	6,20	7,59	49,9	neutraal.	902
885	Bouwland . .	0—30	1,23	18,34	1,314	7,16	7,47	53,5	alcalisch.	885
908	Grasland . . .	5—35	2,05	16,94	1,275	7,53	7,85	57,0	alcalisch.	908

De verzadigingstoestand van B 891 is slechts 18,1; deze grond reageert vrij zuur ($\text{pH} = 4,86$). Bij het stijgen van den verzadigingstoestand, zien wij ook de pH-waarden stijgen. Er doen zich kleine afwijkingen voor (B 805 en B 888; eveneens B 902 en B 885), maar over het geheel genomen valt het verband tusschen V en pH niet te ontkennen.

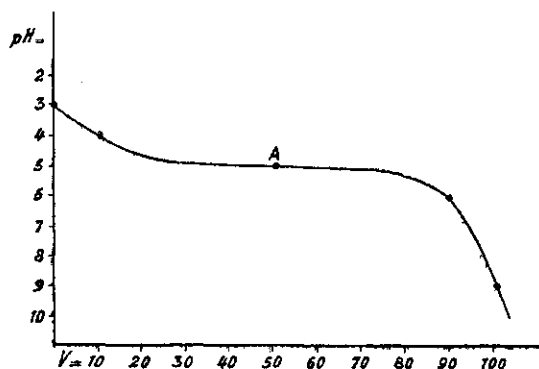
VI. Buffertoestand en bufferwaarde van den grond.

Wat onder deze beide grootheden te verstaan is, kan het best aan een bekend voorbeeld worden toegelicht. Een 0,1 normaaloplossing azijnzuur bezit een pH van ongeveer 3. We voegen nu bij bijv. 100 c.c. van deze oplossing natronloog en denken ons daarbij

het volume onveranderd. In de praktijk bereikt men dit door sterke natronloog te gebruiken; men heeft dan slechts kleine hoeveelheden nodig, zoodat het volume nagenoeg onveranderd blijft. Tegelijkertijd wordt de pH van de oplossing bepaald. Wij teekenen vervolgens deze pH als functie van den verzadigingstoestand V , door V op de horizontale as en pH op de verticale as uit te zetten. Wanneer bijv. bij de 100 c.c. 0,1 normaal azijnzuuroplossing 10 c.c. 0,1 normaal natronloog gevoegd is (of 0,1 c.c. 10 normaal NaOH), is het zuur voor één tiende gedeelte verzadigd; V is dan gelijk 10. Wanneer 100 c.c. 0,1 normaal natronloog (of 1 c.c. 10 normaal natronloog) toegevoegd is, is V gelijk 100. Aangezien de dissociatieconstante van het azijnzuur bekend is ($K = 1,8 \times 10^{-5}$), kunnen de pH-waarden uit de waarden voor V berekend worden (eenvoudigheidshalve is voor K de waarde 10^{-5} genomen):

V	pH
=	=
0	3
10	4
50	5
90	6
100	9

Bij toevoegen van natronloog daalt de curve aanvankelijk vrij snel, in het midden verloopt ze vrijwel horizontaal, terwijl ze aan het einde weer vrij snel daalt. Tusschen de waarden $V = 30$



en $V = 70$ verandert de pH slechts weinig, van ongeveer 4,8 tot 5,2. Het differentiaalquotient $\frac{d \text{pH}}{d V}$ is hier zeer klein. Bij $V = 50$ is het differentiaalquotient nagenoeg nul. Wat wil dat nu zeggen? Bij een verzadigingstoestand gelijk 50 verandert de zuurgraad van de oplossing (pH) slechts weinig, of men op de curve van af het punt A naar links of naar rechts gaat, d.w.z. of men kleine

hoeveelheden zuur of loog toevoegt zal in dit punt van weinig invloed op den zuurgraad pH zijn. Kleine veranderingen in den verzadigingstoestand veroorzaken in de omgeving van A slechts uiterst geringe veranderingen in den zuurgraad der oplossing. De oplossing buffert bij A, bevindt zich in buffertoestand. De bij dezen buffertoestand behorende pH-waarde = 5 zou men de bufferwaarde der oplossing kunnen noemen. Het is duidelijk, dat men in dit geval het buffermengsel A verkrijgen kan door bijeen te brengen 50 c.c. 0,1 normaal azijnzuur en 50 c.c. 0,1 normaal natriumacetaat.

Het is nu van belang na te gaan, of deze buffertoestand ook bij de gronden optreedt, m. a. w. of de verzadigingstoestand van den grond zoodanig kan zijn, dat kleine veranderingen in dezen toestand slechts uiterst kleine veranderingen in den zuurgraad tengevolge hebben. De zuurgraad van een grond, die in dezen toestand verkeert, zal dus bij toevoegen van wat zuur en eveneens bij toevoegen van wat base weinig verandering ondergaan. Om uit te maken of dergelijke toestanden bij gronden voorkomen, zal men de pH als functie van V moeten nagaan. Bij dit onderzoek zal men goed doen eerst de drie bodemcomponenten, die op den zuurgraad van invloed zijn — de koolzure kalk, de kleisubstantie en de humussubstantie — afzonderlijk te onderzoeken. Een voorloopig onderzoek met een kunstmatig bereid humuszuur werd reeds uitgevoerd. Hierbij traden, zij het ook onduidelijk, een tweetal buffergebieden op en wel bij een pH van ongeveer 6 en bij een pH van ongeveer 10 à 11. Dat zou op de aanwezigheid van een tamelijk sterk en van een zeer zwak humuszuur wijzen.

Diese Verhandlung wird in etwas abgekürzter Form in den Verhandlungen der dritten internationalen bodenkundlichen Konferenz (Prag, 1922) aufgenommen.
