

RIJKSLANDBOUWPROEFSTATION EN BODEMKUNDIG INSTITUUT  
TE GRONINGEN

DE INVLOED VAN THOMASSLAKKENMEEL RESP  
KOOLZURE KALK OP DE pH EN HET V-CIJFER VAN  
EEN ZUREN HUMUSRIJKE ZANDGROND

DE INVLOED VAN IN WATER OPLOSBAAR FOSFAAT  
OP DEN SAMENHANG TUSSEN DE pH EN HET  
V-CIJFER BIJ HUMUS-ZANDGRONDEN

DOOR

P. BRUIN en J. TEN HAVE

(Ingezonden November 1941)

Het is bekend, dat Thomasslakkenmeel naast zijn werking als fosfaatmeststof ook een belangrijken invloed op de kalkhuishouding van den grond uitoefent.

Zoo vonden o. a. WILHELMJ en GERICKE <sup>1)</sup> als resultaat van laboratoriumproeven, waarbij slakkenmeel met zure gronden in een optimalen vochtigheids-toestand werd gemengd, dat aan de kalk van slakkenmeel dezelfde neutraliseerende werking toegeschreven moest worden als aan de kalk in mergel. Het lag dan ook aanvankelijk niet in onze bedoeling om een uitgebreid onderzoek over dit onderwerp te verrichten. Wij wilden slechts enkele orienteerende proeven nemen over den invloed van slakkenmeel op die grootheden, welke door ons meestal ter karakteriseering van den zuurgraad van den grond worden gebruikt, nl. op de pH en het cijfer voor den verzadigingsgraad (V-cijfer), en wel bij zulke groote giften als t. a. v. het in 0,1 n HCl oplosbaar kalkgehalte equivalent waren aan kalkhoeveelheden, die bij bekalkingen worden aangewend; wij beschouwden bij dit onderzoek dus de werking van slakkenmeel als kalkmeststof. Slakkenmeelgiften werden bij deze proeven dan ook vergeleken met de werking van zuivere koolzure kalk. Het bleek echter al spoedig, dat er aan deze kwestie, vooral ook uit een oogpunt van grondanalyse, vele aardige kanten waren. Wij hebben het onderzoek daarom tot slechts één grond beperkt en vooral den nadruk gelegd op de methodiek van het toegepaste grondonderzoek, zooals ook

<sup>1)</sup> Die Bedeutung des Kalkes im Thomasmehl. *Die Phosphorsäure* 2 (1932) S 385. WILHELMJ, A., GERICKE, S.

door de tweede titel van deze mededeeling wordt aangegeven. De resultaten, welke met betrekking tot de fosfaathuishouding van den onderzochten grond werden verkregen, mogen natuurlijk niet zonder meer gegeneraliseerd worden; in deze richting is een uitgebreider onderzoek, waarbij een reeks van gronden betrokken is, gewenscht.

**pH-, S-, V- en T-cijfers van den grond na toevoeging van stijgende hoeveelheden slakkenmeel resp. koolzure kalk**

De grond, waarmede geëxperimenteerd werd, is een zure humusrijke zandgrond, afkomstig van een perceel te Grootegast (zuidwestelijk Groningen). De gebruikte koolzure kalk is een geprecipiteerd calciumcarbonaat, een zeer zuiver Brocapharm product, met een gehalte aan  $\text{CaCO}_3$  van 100 %. De analysecijfers van het gebruikte Thomasslakkenmeelmonster zoowel met betrekking tot de totale samenstelling als voor zoover het de in 0,1 n HCl oplosbare bestanddeelen betreft (bepaald onder dezelfde omstandigheden als voor de bepaling van het S-cijfer van den grond gelden) en verder ook eenige karakteristieke gegevens van den grond worden in tabel I vermeld.

TABEL I

<i>Samenstelling van het Slakkenmeel</i> <i>Analyse des Thomasphosphatmeels</i>			<i>Enige karakteristieke gegevens van</i> <i>den grond</i>	
<i>Bestanddeel</i> <i>(Bestandteil)</i>	<i>Totale</i>	<i>Oplosbaar</i>	<i>Einige charakteristischen Daten des</i> <i>Bodens</i>	
	<i>hoeveelheid</i> <i>in %</i> <i>(Bausch-</i> <i>analyse)</i>	<i>in 0,1 n HCl</i> <i>in %</i> <i>(Löslich in</i> <i>0,1 n HCl)</i>		
CaO . . . . .	45,5	42,4	Humus (gloeiverlies) . . . . .	14,9 %
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> . . . . .	16,9	16,8	Afslibbare deelen (< 16 μ) . . . . .	3,2 %
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . . . .	15,6	4,7	pH . . . . .	4,55
SiO <sub>2</sub> . . . . .	8,7	7,5	S in m.a. p. 100 g gr. . . . .	7,8
Mn <sub>2</sub> O <sub>4</sub> . . . . .	7,5	3,6	T-S " " " 100 " " . . . . .	23,1
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . . . .	2,3	1,5	T " " " 100 " " . . . . .	30,9
MgO . . . . .	2,3	0,9	V . . . . .	25,2 %
SO <sub>3</sub> . . . . .	1,3 <sup>1)</sup>	0,7	<i>Oplosbaar in 0,1 n HCl</i> <i>(Löslich in 0,1 n HCl)</i>	
CO <sub>2</sub> . . . . .	0,9	0,9	CaO in m.a. p. 100 g gr. . . . .	7,6
	101,0	79,0	MgO " " " 100 " " . . . . .	1,15
			K <sub>2</sub> O " " " 100 " " . . . . .	0,4
			Na <sub>2</sub> O " " " 100 " " . . . . .	0,25
			(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> O " " " 100 " " . . . . .	0,3
			Som . . . . .	9,7

<sup>1)</sup> Naast 0,7 % SO<sub>3</sub> wellicht 0,25 % S.

„Vrije” kalk, oplosbaar in 10 % suikeroplossing: 1,4 %. (*Gehalt an „freiem” Kalk, löslich in einer Zuckerlösung von 10 % : 1,4 %*).

Slakkenmeel, resp. koolzure kalk, werkten onder de volgende omstandigheden op den zuren grond in. Ongeveer 100 g van den luchtdrogen grond werden met de in tabel 3 genoemde hoeveelheden der kalkmeststoffen zeer innig gemengd. Het mengsel werd daarna door toevoeging van gedestilleerd water in een homogeen vochtigen, kruimeligen toestand gebracht. Daarna werden de monsters bij kamertemperatuur aan de lucht te drogen gelegd, totdat ze luchtdroog waren geworden, waarmede eenige dagen gemoeid waren. Deze bewerking werd daarna nog tweemaal herhaald.

Uit het hier volgende zal blijken, dat dan practisch alle koolzure kalk en ongeveer twee derde gedeelte van het slakkenmeel door den grond ontleed is. Wij vonden, dat na een éénmalige bevochtiging en een daarop volgende indroging slechts weinig minder van de kalkmeststoffen door den grond werd gebonden. Tabel 2 geeft hieromtrent eenige cijfers.

TABEL 2

*Analysecijfers na eenmalige, resp. driemaalige, bevochtiging en indroging van den grond*

*Analysedaten nach einmaliger bzw. dreimaliger Befeuchtung und darauffolgendem Trocknen des Bodens*

Toeged. hoeveelheid slakkenmeel resp. $\text{CaCO}_3$ in mg per 100 g luchtdrogen grond (Gegebene Menge des Thomasmehls bzw. des $\text{CaCO}_3$ in mg pro 100 G des an der Luft getrockneten Bodens)	$\text{CaCO}_3$ in millival per 100 g drogen grond ( $\text{CaCO}_3$ in mA pro 100 G des Trockenbodens)		$\text{CaONaCl}$ in millival per 100 g drogen grond (Adsorptiv gebundenes $\text{CaO}$ in mA pro 100 G des Trockenbodens)		pH	
	éénmaal (einmal)	driemaal (dreimal)	éénmaal (einmal)	driemaal (dreimal)	éénmaal (einmal)	driemaal (dreimal)
<b>Slakkenmeel</b>						
0	—	—	7,35	7,35	4,5	4,55
400	—	—	11,85	11,85	4,95	5,0
800	—	—	15,2	15,65	5,35	5,4
1200	—	—	18,9	19,95	5,7	5,75
1600	—	—	22,75	24,4	5,9	6,0
<b>Koolzure kalk</b>						
250	0	0	11,75	12,55	5,4	5,35
500	0,6	0	17,15	18,15	6,2	6,1
750	2,4	0	21,95	23,9	6,7	6,6
1000	5,4	0,8	26,6	27,4	6,85	7,25

Het was ons wel bekend, dat fijn verdeelde koolzure kalk zeer snel met zure gronden reageert. Daarop berust ook onze methode ter bepaling van de hoeveelheid basen, welke bij aanwezigheid van een overmaat aan koolzure kalk door den grond gebonden kan worden (het T-S-cijfer). Het blijkt nu, dat ook slakkenmeel voor een belangrijk gedeelte snel met den zuren humus in reactie treedt; daarna wordt de reactie echter veel minder snel (zie de geringe stijging in pH en  $\text{CaO}_{\text{NaCl}}$  bij drie-malige bevochtiging t. o. v. één-malige bevochtiging, resp. de kolommen 7 t. o. v. 6 en 5 t. o. v. 4 in tabel 2). Er werd niet door ons nagegaan, waaraan deze vertraging in reactiesnelheid moet worden toegeschreven; wellicht speelt de fijnheid van het materiaal hierbij een belangrijke rol. Alle analyses, welke bij dit onderzoek verricht werden, hebben betrekking op driemaal achtereenvolgens bevochtigen en gedroogden grond.

De neutralisatie van den humus door slakkenmeel, resp. koolzure kalk, werd vervolgd door de bepaling van de pH, van de uitwisselbare kalk (resp. ook de som der uitwisselbare basen, het zgn. S-cijfer) en van den verzadigingsgraad (het V-cijfer). De bepalingsmethoden van deze grootheden, welke meestal op ons laboratorium worden gevolgd, zijn als volgt:

Voor de pH-bepaling wordt de electrometrische chinhydronmethode gevolgd. Bij ongeveer 10 g grond worden 50 cm<sup>3</sup> gedestilleerd water gevoegd. De suspensie's worden een paar maal met de hand geschud en blijven daarna gedurende één nacht in een thermostaat bij 25° C staan. Er wordt ongeveer 50 seconden na toevoeging van chinhydron gemeten. De elektroden bevinden zich in de bezinkende suspensie.

De verzadigingsgraad (het V-cijfer) geeft het gehalte van den grond aan uitwisselbare basen aan in procenten van het basenbindend vermogen van den grond  $(V = \frac{100 S}{T})$ . Het basenbindend vermogen (het T-cijfer) wordt als som van de hoeveelheid uitwisselbare basen (het S-cijfer) en van de hoeveelheid basen, welke nog door den grond gebonden kan worden (het T-S-cijfer) bepaald. S, T-S en T worden gewoonlijk in milligram-aequivalenten per 100 g grond opgegeven.

De uitwisselbare basen worden bij de bepaling uitgewisseld tegen de waterstof-ionen van een verdund zuur of tegen de kationen van een zoutoplossing. Bij de hier beschreven proeven is voor de bepaling van het S-cijfer zowel gebruik gemaakt van zoutzuur van 0,1 n als van een NaCl-oplossing van 1 n. Deze beide methoden ter bepaling van S zullen resp. door  $\text{SHCl}$  en door  $\text{SNaCl}$  worden aangegeven (resp. ook  $\text{CaOHCl}$  en  $\text{CaONaCl}$ ).

Voor de bepaling van  $\text{SHCl}$  worden 100 cm<sup>3</sup> 0,1 n HCl bij 5 g grond gevoegd. Deze suspensie blijft gedurende één nacht staan, terwijl eenige malen met de hand wordt geschud. 25 cm<sup>3</sup> van het filtraat worden met 0,1 n NaOH getitreerd, waarbij phenolphthaleïne als indicator gebruikt wordt; er wordt op gelet, dat bij het einde van de titratie de rose kleur gedurende 5 sec. blijft bestaan. De hoeveelheid zoutzuur, welke geneutraliseerd is, wordt aequivalent aan het S-cijfer aangenomen.<sup>1) 2)</sup>

<sup>1)</sup> Behandlung der Kalkfrage in den Niederlanden, DE VRIES, O. — *Bodenkunde und Pflanzenernährung* 9/10 (1938) S. 305.

<sup>2)</sup> The total base exchange capacity of the soil and its relation to the humus and clay content — BRUIN, P. — *Rec. des Travaux chim. des Pays-Bas* 55 (1936) p 192.

Voor de bepaling van  $\text{CaONaCl}$  wordt de methode HISSINK <sup>1)</sup> gevolgd. Bij een humeuze grond als dezen worden 10 g grond in een bekersglas met ongeveer 100 cm<sup>3</sup> van een 1 n NaCl-oplossing van 80—90° C overgoten. Men schudt eenige malen en laat gedurende één nacht overstaan. Daarna wordt de grond na decantatie van de daar hovenstaande vloeistof op het filter gebracht en uitgewassen met een 1 n NaCl-oplossing tot in totaal 1 liter filtraat verkregen is. Het kalkgehalte van dit filtraat wordt daarna bepaald. Volgens de methode HISSINK wordt daarna meestal, vooral bij carbonaathoudende gronden, nogmaals met 1 liter van de NaCl-oplossing uitgelooft. Voor de uitwisselbare kalk wordt dan het verschil in kalkgehalte tusschen eerste en tweede liter genomen. Bij de hier volgende analyses werd de tweede extractie achterwege gelaten.

Onder het basenbindend vermogen van den grond wordt door ons de hoeveelheid basen verstaan, welke door den grond in contact met een overmaat aan fijn verdeelde koolzure kalk wordt gebonden. Het (T—S)-cijfer wordt dan ook bepaald door aan den grond gepraecipiteerde koolzure kalk (Brocapharm product) toe te voegen. Bij 20 g grond worden 400 mg  $\text{CaCO}_3$  gevoegd. Hierbij wordt gedestilleerd water gevoegd, totdat na roeren een dunne brij ontstaan is. Na 1 nacht overstaan wordt nogmaals geroerd, en na de tweede nacht wordt de grond bij ongeveer 100° C gedroogd om de gevormde bicarbonaten zooveel mogelijk te ontlede. De in den grond overgebleven koolzure kalk wordt volgens de methode SCHEIBLER bepaald. De hoeveelheid  $\text{CaCO}_3$ , welke door den grond ontleed is, wordt als equivalent met het (T—S)-cijfer aangenomen. <sup>2)</sup>

Het zal duidelijk zijn, dat het bij de proeven met slakkenmeel a priori niet juist is om de uitwisselbare kalk in een 0,1 n HCl-extract te bepalen. Immers bij behandeling van den grond met zoutzuur gaat niet alleen de uitwisselbare kalk in oplossing, maar ook de kalk van het slakkenmeel, dat nog overanderd in den grond achtergebleven is. Het is niet mogelijk om deze slakkenmeelrest in den grond te bepalen en als correctie in rekening te brengen, zooals door ons op analoge wijze steeds wordt gedaan, wanneer er bij de bepaling van uitwisselbare kalk met zoutzuur carbonaatresten in den grond aanwezig mochten zijn. Om deze reden werd de uitwisselbare kalk volgens de methode HISSINK bepaald. Aangezien wij echter op ons laboratorium in grondmonsters van praktijkperceelen en van proefvelden steeds het  $S_{\text{HCl}}$ -cijfer nemen voor de berekening van het V-cijfer en wij deze laatste cijfers bij den uitbouw van de resultaten van ons onderzoek zouden gebruiken, was het van belang om ook bij de slakkenmeelserie de  $S_{\text{HCl}}$ -cijfers te bepalen. In een volgend hoofdstuk wordt nader ingegaan op de bijzonderheden, welke zich daarbij voordoen.

In tabel 3 worden de resultaten vermeld omtrent den invloed van stijgende hoeveelheden slakkenmeel, resp. koolzure kalk, op den zuurgraad van den grond.

In de eerste kolom worden de hoeveelheden slakkenmeel resp. koolzure kalk vermeld, welke aan 100 g grond werden toegevoegd. De in 0,1 n HCl

<sup>1)</sup> HISSINK, D. J., Verh. der 2 ten Komm. der Int. Bod. Ges., 1927 — B.

<sup>2)</sup> De bepaling van den kalktoestand (verzadigingstoestand) van kleigronden, MASCHHAUPT, J. G., TEN HAVE, J. — *Verslag. landbk. ond. Rijkslandbouwproefstations* 40 (1934), 695.



oplosbare kalk wordt als actief bestanddeel voor de neutralisatie van den humus in de tweede kolom aangegeven, omgerekend in millival per 100 g drogen grond (105° C); voor de slakkenmeelserie komt daarbij dan nog de in 0,1 n HCl oplosbare magnesia, die in de derde kolom genoemd wordt.

Het effect van de bekalking op den zuurgraad van den grond kunnen wij duidelijkheidshalve allereerst aangeven door de stijging van de pH (vierde kolom) en van de som der uitwisselbare basen, bepaald volgens de NaCl-methode (achtste kolom); de cijfers voor  $S_{NaCl}$  worden verkregen door bij de in de vijfde kolom genoemde gehalten aan uitwisselbaar calcium de som van uitwisselbaar magnesium, ammonium, kalium en natrium op te tellen, welke wij verder onvermeld laten.

De invloed van de bekalking op de pH en het S-cijfer komt zeer duidelijk voor den dag in de grafieken van fig. 1-A en 1-B. De toediening van koolzure

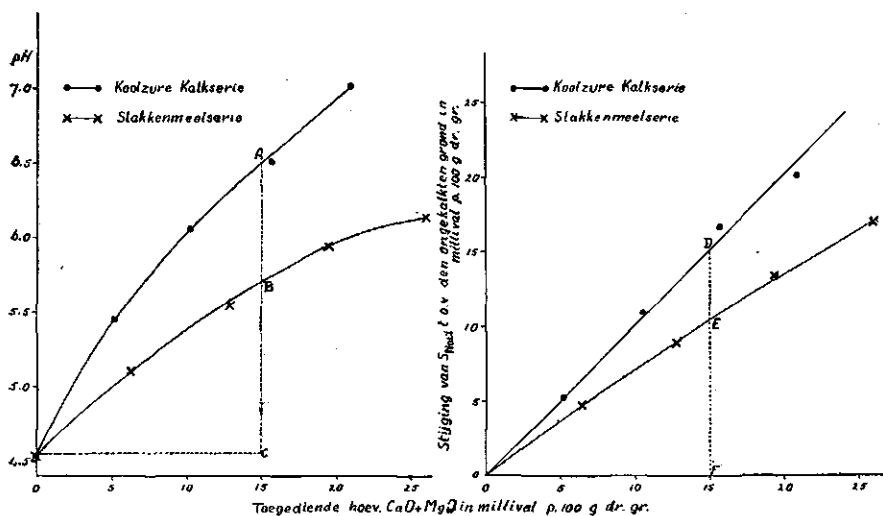


Fig. 1-A

Fig. 1-B

Fig. 1. De stijging van de pH (ordinaat in fig. 1-A) resp. van  $S_{NaCl}$  (ordinaat in fig. 1-B) door toediening van koolzure kalk, resp. van slakkenmeel, aan den grond (op de abscis zijn de in 0,1 n HCl oplosbare CaO + MgO hoeveelheden aangegeven).  $CaCO_3$  is geheel door den humus ontleed. Volgens de pH-stijging bij de slakkenmeelserie is er minder slakkenmeel ontleed (verhouding BC : AC = 3/5) dan volgens de stijging in  $S_{NaCl}$  (verhouding EF : DF = 7/10).

Abb. 1. Die dem Boden gegebenen Mengen Thomasmehls bzw. Kalziumkarbonates sind auf der Abszisse abgetragen in mA CaO + MgO (löslich in 0,1 n HCl) p. 100 G des Trockenbodens. Auf der Ordinate der Abb. 1-A und 1-B sind bzw. die Steigungen der pH-Zahl und der  $S_{NaCl}$ -Zahl (Summe der austauschbaren Basen, löslich in einer 1 n NaCl Lösung) abgetragen. Es lässt sich aus den Resultaten der Abb. 1-B berechnen dass das Kalziumkarbonat völlig vom Humus zersetzt wurde (die Tangente der Mittellinie der Punkte ist gleich eins) und dass der Zersetzungsgrad des Phosphatmehls (Mittellinie der Kreuzchen) 70 % beträgt (das Verhältnis EF : DF). Aus den Daten der Abb. 1-A ergibt sich für den Zersetzungsgrad des Phosphatmehls 60 % (das Verhältnis BC : AC).

kalk heeft een belangrijk grootere stijging in pH en  $S_{\text{NaCl}}$  van den grond teweeg gebracht dan de toediening van slakkenmeel. De gegeven koolzure kalk is geheel door den zuren humus gebonden, uitgezonderd bij de grootste hoeveelheid, waarvan nog 0,8 millival per 100 g grond als koolzure kalk is achtergebleven; deze grafieken wijzen er op, dat een gedeelte van het in 0,1 n HCl oplosbare slakkenmeel nog niet door den humus ontleed is. Een nadere beschouwing leert, dat het gedeelte van de toegediende hoeveelheid slakkenmeel, waarvan de kalk (resp. magnesia) wél door den humus gebonden is, volgens de stijging van het  $S_{\text{NaCl}}$ -cijfer grooter is dan volgens de stijging in pH. Wij kunnen dit verschil in een cijfer uitdrukken door bij een willekeurige gift bijv. bij 15 millival CaO (voor slakkenmeel  $\text{CaO} + \text{MgO}$ ) de verhouding te bepalen tusschen de pH-stijging, resp. de stijging in  $S_{\text{NaCl}}$ , bij slakkenmeel t. o. v. de overeenkomstige stijgingen bij de koolzure kalkserie. Het blijkt dan, dat er volgens de pH-stijging 60 % van de toegediende hoeveelheid slakkenmeel door den humus ontleed zou zijn (verhouding tusschen BC en AC in fig. 1-A) en volgens de stijging in  $S_{\text{NaCl}}$  70 % (verhouding tusschen EF en DF in fig. 1-B), dus relatief volgens de laatstgenoemde bepaling een zesde meer dan uit de pH-stijging berekend kan worden. Dit verschil kan in één grafiek duidelijk naar voren gebracht worden door den samenhang tusschen pH en  $S_{\text{NaCl}}$  voor de koolzure kalkserie zoowel als voor de slakkenmeelserie aan te geven. De grafiek van fig. 2-A laat duidelijk zien, dat er bij dezelfde pH bij toediening van slakkenmeel meer uitwisselbare basen door den humus gebonden zijn dan bij toediening van koolzure kalk.

Men moet zich wel even realiseeren, dat het a priori wel mogelijk zou zijn, dat dit verschil toegeschreven zou moeten worden aan de ontleding van slakkenmeelresten door den humus tijdens de bepaling van  $S_{\text{NaCl}}$ . Immers bij de behandeling van den grond met de NaCl-oplossing is er zeer lang contact tusschen de slakkenmeelresten en den nog onverzadigen humus in vochtigen toestand; vooral bij het uitwassen van den op het filter gebrachten grond met 1 n NaCl-oplossing is dit contact zeer gunstig voor de genoemde inwerking. Wanneer men echter naar de betrekkelijk geringe verschillen in  $\text{CaO}_{\text{NaCl}}$  ziet, welke tusschen éénmaal en driemaal indrogen worden gevonden (zie tabel 2) en verder vooral let op de wel zeer geringe pH-stijging, welke na deze herhaalde bevochtigingen optreedt, dan moet het wel zeer onwaarschijnlijk geacht worden, dat het waargenomen verschil in zake den samenhang tusschen pH en  $S_{\text{NaCl}}$  bij de koolzure kalk-, resp. slakkenmeelserie aan den genoemden methodischen invloed moet worden toegeschreven. In een volgend hoofdstuk zal op deze kwestie nader worden ingegaan.



Wanneer men met een serie verschillende gronden te maken heeft, heeft het geen betekenis om naar den samenhang tusschen pH en S te kijken;

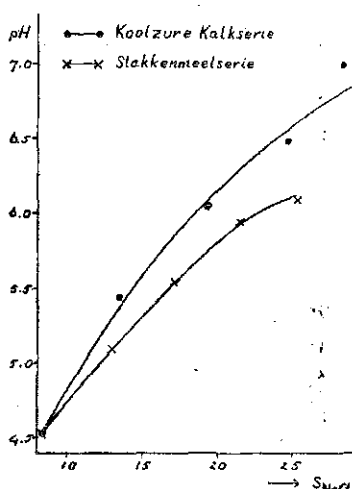


Fig. 2-A

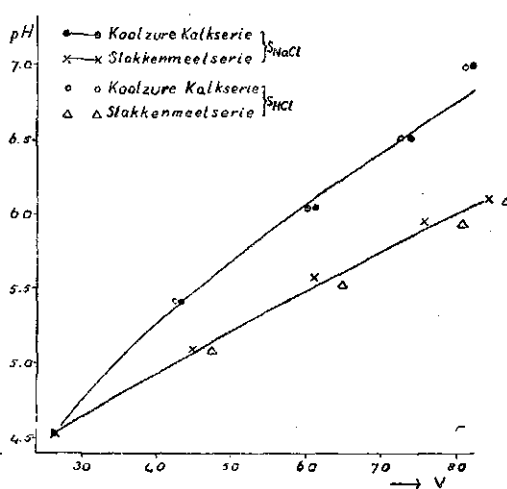


Fig. 2-B

Fig. 2. De samenhang tusschen pH en  $S_{NaCl}$  in fig. 2-A laat zien, dat t. o. v. dit verband bij de koolzure kalkserie het S-cijfer bij de slakkenmeelserie relatief meer stijgt dan de pH. Het verschil tusschen koolzure kalk en slakkenmeel in dit opzicht is grooter, wanneer de pH-cijfers tegen de V-cijfers worden uitgezet (zie fig. 2-B), aangezien het T-cijfer door toediening van slakkenmeel daalt. De resultaten blijken slechts weinig te veranderen, wanneer het S-cijfer i. p. v. in  $\ln NaCl$ , in  $0,1 n HCl$  wordt bepaald.

Abb. 2. Aus den Resultaten der Abb. 1 ergibt sich, dass die Steigung der pH-Zahl bei der Phosphatmehlserie relativ weniger ist als die Steigung der  $S_{NaCl}$ -Zahl. Hieraus folgt der Unterschied des Zusammenhangs zwischen pH und  $S_{NaCl}$  bei der Kalziumkarbonatserie einerseits (Mittellinie der Punkte in Abb. 2-A) und bei der Thomasmehlserie andererseits (Mittellinie der Kreuzchen). Dieser Unterschied ist grösser, wenn auf der Absziss statt der  $S_{NaCl}$ -Zahl die V-Zahl (Sättigungsgrad:  $\frac{100 S}{T}$ ) wird abgetragen (Abb. 2-B), weil die T-Zahl (die totale Sorptionskapazität des Bodens) herabgesetzt wird, wenn Phosphat dem Boden hinzugefügt wird. Die Resultate ändern sich in dieser Hinsicht nur sehr wenig, wenn die S-Zahl statt in einer  $1 n NaCl$  Lösung mittels  $0,1 n HCl$  bestimmt wird (berechnet aus dem neutralisierten Teile der  $0,1 n HCl$  Lösung). Dieses ist zufälligerweise der Fall, weil der erhöhende Einfluss der im Boden anwesenden Thomasmehlresten auf die  $S_{HCl}$ -Zahl aufgehoben wird vom herabsetzenden Einfluss der in  $0,1 n HCl$  löslichen Phosphationen.

immers het S-cijfer hangt niet alleen af van den zuurgraad van den grond, maar vooral ook van het humus- en kleigehalte dus van het basenbindend vermogen van den grond. Men beschouwt dan echter het verband tusschen de pH en het V-cijfer (dat is dus het S-cijfer in procenten van het totale basenbindend vermogen van den grond). Nu wij met één grond te maken hebben, kan naast het pH-cijfer wél het S-cijfer worden beschouwd. Dit wordt in dit geval bovendien nog gedaan, omdat bij de invoering van het T-cijfer wederom een complicatie voor den dag blijkt te komen. De cijfers van de

9de kolom van tabel 3 laten zien, dat de T-cijfers voor de slakkenmeelserie lager zijn dan de T-cijfers, die voor de koolzure kalkserie worden gevonden. Hieruit vloeit voort, dat de pH-V krommen voor de beide serie's verder uit elkaar liggen dan bij den samenhang tusschen pH en  $S_{NaCl}$  het geval is (zie fig. 2-B in vergelijking met fig. 2-A). Men zou ook voor deze kwestie a priori kunnen denken aan een inwerking van slakkenmeel op den humus tijdens de bepaling van T-S; immers men laat hierbij den grond gedurende geruimen tijd als brij staan. Wanneer een dergelijke inwerking bij de bepaling van  $S_{NaCl}$  gering is, zal ze a fortiori gering zijn bij de bepaling van T-S, aangezien door de aanwezigheid van een overmaat aan fijne koolzure kalk de pH van den grond zeer snel stijgt, waardoor de kans op een eventueele inwerking van slakkenmeel op den humus sterk vermindert. In een volgend hoofdstuk zal ook op deze kwestie nader worden ingegaan.

Het valt bovendien nog op, dat het T-cijfer van de slakkenmeelserie bij toenemende hoeveelheid slakkenmeel aanvankelijk daalt en later weer stijgt, terwijl bij de koolzure kalkserie steeds een stijging wordt waargenomen. Omtrent deze stijging in T-cijfer bij de koolzure kalkserie kunnen wij verwijzen naar een vroegere publicatie van een van ons <sup>1)</sup>. Bij de slakkenmeelserie zijn er nu twee factoren in het spel nl. dezelfde invloed, welke het T-cijfer bij de koolzure kalkserie doet stijgen en bovendien een invloed, die een daling in het T-cijfer veroorzaakt en welke specifiek geacht moet worden voor het fosfaat; men neemt daarom bij de T-cijfers van de slakkenmeelserie een minimum waar. De daling in T-cijfer, die specifiek is voor het fosfaat, komt het duidelijkst naar voren, wanneer de T-cijfers van beide serie's tegen het  $S_{NaCl}$ -cijfer als maat voor den verzadigingsgraad van dezen grond worden uitgezet. Fig. 4 geeft hieromtrent een beeld. Het grootste verschil wordt bij het  $S_{NaCl}$ -cijfer 19 bereikt en bedraagt dan 3,5 millival per 100 g grond.

De T- en V-cijfers, die betrekking hebben op de S-cijfers, zooals deze gewoonlijk op ons laboratorium worden bepaald, dus door de bepaling van het geneutraliseerde gedeelte van een 0,1 n HCl extract, worden in de laatste drie kolommen van tabel 3 vermeld. Voor de berekening van de T-cijfers der voorlaatste kolom zijn dan de T-S-cijfers van de 7de kolom opgeteld bij de S-cijfers van de 11de kolom.

Wij merkten reeds eerder op, dat de 0,1 n HCl methode voor de bepaling van het S-cijfer bij de slakkenmeelserie niet zonder nadere beschouwing mocht worden toegepast, aangezien de slakkenmeelresten even goed in zoutzuur in oplossing gaan als de uitwisselbare kationen, terwijl het dan niet mogelijk is om de nog in den grond aanwezige resten langs directen

<sup>1)</sup> Zie <sup>2)</sup> op blz. 1023

weg te bepalen. Voor analoge gevallen, bijv. bij aanwezigheid van resten van een silicatische kalkmeststof in den grond, hebben wij als volgt langs

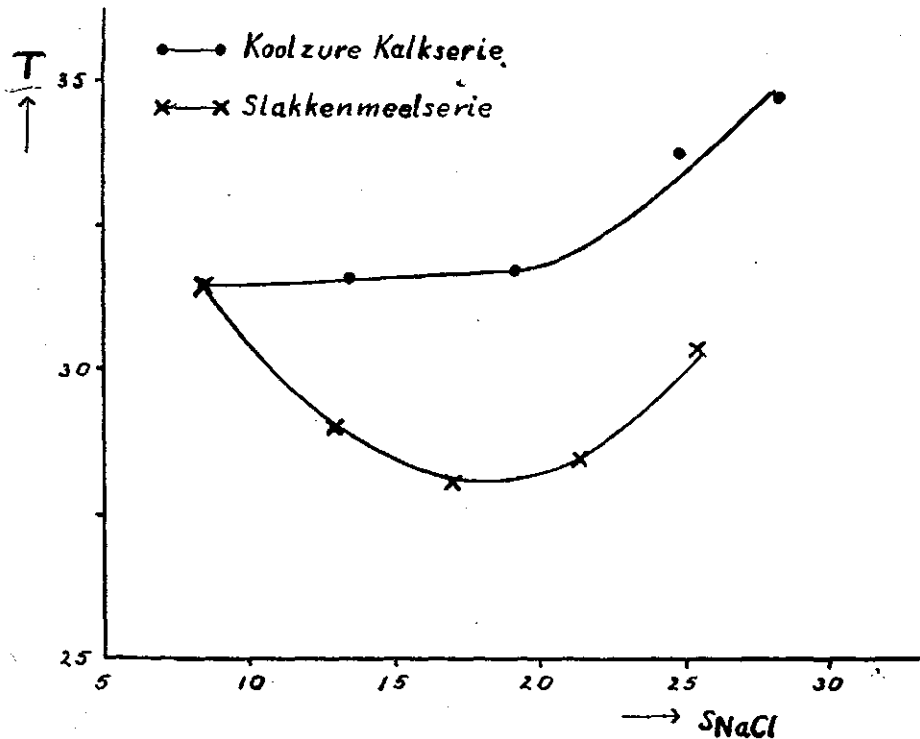


Fig. 4. De samenhang tusschen den zuurgraad van den grond, aangegeven in het  $SNaCl$ -cijfer, en het totaal basenbindend vermogen (T-cijfer) zoowel bij de monsters van de koolzure kalkserie als bij de slakkenmeelserie. Het blijkt, dat fosfaat een verlagenden invloed op het T-cijfer uitoefent.

Abb. 4. Der Zusammenhang zwischen der  $SNaCl$ -Zahl des Bodens (die auf der Abszisse abgetragene Summe der austauschbaren Basen, welche in diesem Falle massgebend ist für den Reaktionszustand des Bodens, und der totalen Sorptionskapazität (T-Zahl). Es ergibt sich, dass die T-Zahl der Proben der Karbonatserie (Mittellinie der Punkte) bei einer bestimmten  $SNaCl$ -Zahl höher wird. Die Kurve der T-Zahl von der Phosphatmeelserie (Mittellinie der Kreuzchen) wird negativ beeinflusst von den gegebenen Phosphationen und positiv von dem Reaktionszustand.

indirecten weg een berekening gemaakt omtrent het gehalte aan deze resten. De geneutraliseerde hoeveelheid zoutzuur werd æquivalent gesteld aan „S + kalkrest” (dus de som der uitwisselbare basen, vermeerderd met de in zoutzuur oplosbare basische kationen der kalkresten). Er werd verder aangenomen, dat er geen inwerking van deze kalkresten op den humus tijdens de bepaling van T—S plaats greep, zoodat de som van „S + kalk-

rest" en het T—S-cijfer kon worden gelijkgesteld met „T + kalkrest". Het T-cijfer kon bepaald worden door van den ongekalkten grond resp. van den met carbonaten gekalkten grond uit te gaan. Het verschil tusschen „T + kalkrest" en T gaf dan het gehalte van den grond aan achtergebleven resten der bekalking aan, zoodat het dan mogelijk was om het S- en het V-cijfer te berekenen. Wanneer wij deze beschouwingwijze zouden mogen toepassen op den met slakkenmeel gekalkten grond, zouden wij het gehalte aan in den grond achtergebleven slakkenmeel kunnen berekenen door vergelijking der T-cijfers van de slakkenmeelserie met de overeenkomstige cijfers van den ongekalkten grond en van de koolzure kalkserie (zie kolom 12). Het is nu merkwaardig, dat er volgens deze cijfers slechts zeer weinig slakkenmeel onveranderd in de grondmonsters zou zijn achtergebleven. De aldus berekende hoeveelheden worden in de eerste kolom van tabel 4 genoemd (deze cijfers zijn grafisch afgelezen uit een grafiek, welke geheel analoog aan fig. 4 was samengesteld). Alleen bij de hoogste gift zouden dus resten slakkenmeel aanwezig zijn. Dit is dus een geheel ander resultaat dan uit de stijging van  $S_{NaCl}$  wordt berekend. Het zal nu blijken, dat de gevolgde methode van berekening bij bekalking met slakkenmeel om twee redenen ongeoorloofd is. Ten eerste wezen wij er reeds op, dat het T-cijfer door aanwezigheid van fosfaat wordt verlaagd. Ten tweede zal blijken, dat de stijging van de geneutraliseerde hoeveelheid zoutzuur door toediening van verschillende hoeveelheden slakkenmeel aan grond niet steeds equivalent gesteld mag worden aan de hoeveelheid basische kationen, die door dit zoutzuur in oplossing worden gebracht. Laatstgenoemde hoeveelheid zal in ons geval grooter blijken te zijn. De T-cijfers van de slakkenmeelserie vertegenwoordigen dus een buitengewoon aardig voorbeeld van de opheffing van aan elkander tegengestelde invloeden, zoodat men zonder kritische beschouwing van de verschillende chemische reactie's afzonderlijk, met een resultaat genoeg zou nemen, dat op zichzelf beschouwd zeer goed aanvaard zou kunnen worden. Men zou immers tot de conclusie komen, dat het in 0,1 n HCl oplosbare gedeelte van slakkenmeel over het algemeen zeer snel geheel met den humus reageerde, uitgezonderd dan bij zeer hoge giften. Men zou verder ook zonder aarzeling er toe overgaan om uit de verkregen S- en T-cijfers den verzadigingsgraad te berekenen. Wij hebben den samenhang tusschen de op deze wijze bepaalde V-cijfers en de pH aangegeven in fig. 2-B (de driehoekjes). Wij hebben dit vooral gedaan, omdat deze werkwijze als regel bij grondmonsters van proefvelden en practijkperceelen wordt gevolgd en wij straks ook van dergelijke cijfers gebruik zullen maken om den invloed van fosfaat op den samenhang tusschen pH en V statistisch te laten zien. Het is dus wel van belang om nu te laten zien, dat een niet geheel

correcte bepalingwijze, voor zoover het de V-cijfers betreft, cijfers geeft, welke toch wel voor het genoemde probleem gebruikt mogen worden (deze uitspraak geldt niet ten aanzien van de T-cijfers). Bij de V-cijfers van de koolzure kalkserie doet het er in het geheel niet toe, of het S-cijfer volgens de NaCl- of volgens de 0,1 n HCl-methode wordt bepaald.

Wij hebben in tabel 4 eens samengevat, welke cijfers men kan vinden voor de resten slakkenmeel, die na bevochtiging en indroging van den grond

TABEL 4

*Resten slakkenmeel, volgens verschillende methoden bepaald resp. berekend en aangegeven in millival per 100 g dr. grond*

*(Die reste des Thomasmehls im befeuchteten und danach getrockneten Boden bestimmt bzw. berechnet nach verschiedenen Methoden; die Resultate sind angegeben in m. A. pro 100 G des Trockenbodens).*

Proefobject (Versuchsobjekt)	$\left\{ \begin{array}{l} (S + \text{slakrest})_{\text{HCl}} \\ + (T - S) \\ - T \text{ CaCO}_3 \text{ serie} \end{array} \right\}$	$\left\{ \begin{array}{l} S_{\text{ber.}} + (T - S) \\ - T \end{array} \right\}$	Uit stijging in $S_{\text{NaCl}}$	Uit stijging in pH
	1	2	3	4
400	-0,6	-0,3	1,9	3,1
800	0	1,4	4,1	5,5
1200	0,4	3,6	6,5	7,8
1600	2,8	6,9	9,0	11,2

1. Der Unterschied zwischen der „Summe von der vom Boden und Thomasmehl neutralisierten Menge der Salzsäure Lösung und der T—S-Zahl“ (12e Spalte der Tabelle 3) und der damit korrespondierenden T-Zahl der  $\text{CaCO}_3$ -serie.

2. Dasselbe, aber die S-Zahl wurde berechnet aus der S-Zahl des unbehandelten Bodens und der Summe der basischen Kationen des Thomasmehls, welche von 0, 1 n Salzsäure aufgelöst werden.

3. Der Unterschied zwischen den im Thomasmehl gegebenen Mengen  $\text{CaO} + \text{MgO}$  (löslich in 0,1 n HCl) und der Steigung der  $S_{\text{NaCl}}$ -Zahl.

4. Berechnet aus der Steigung der pH-Zahlen von den Versuchsobjekten der Thomasmehlserie; der Zusammenhang zwischen der pH-Zahl und dem vom Boden gebundenen Kalke bei der  $\text{CaCO}_3$ -Serie ist die Grundlage der Berechnung.

in de grondmonsters achterblijven, wanneer men verschillende bepaling-resp. berekeningsmethoden toepast. De eerste kolom heeft dan betrekking op de werkwijze, welke zoo juist werd uiteengezet. De cijfers in de derde en vierde kolom betreffen dan de berekening op de basis van de stijging in  $S_{\text{NaCl}}$  resp. in de pH, waarop reeds eerder de aandacht werd gevestigd. De methode voor de tweede kolom vereischt nog een nadere toelichting. Het uitgangspunt is daarbij het  $S_{\text{HCl}}$ -cijfer van den ongecalciten grond, vermeerderd met de gehalten van de basische kationen van slakkenmeel

resp. koolzure kalk, welke op zichzelf, dus zonder aanwezigheid van storende invloeden, t. o. v. phenolphthaleïne als indicator 0,1 n HCl zouden neutraliseeren; voor koolzure kalk komt hiervoor alleen calcium in aanmerking en voor slakkenmeel calcium, magnesium en mangaan. Bij het aldus berekende cijfer wordt het T—S-cijfer, bepaald volgens de carbonaatmethode opgeteld; van de verkregen som wordt het T-cijfer der overeenkomstige punten van de koolzure kalkserie afgetrokken. Aan de aldus verkregen cijfers voor de slakkenmeelresten kleeft dan niet meer de fout van het  $S_{\text{HCl}}$ -cijfer, waarop wij hierboven zinspeelden en waarop wij in het volgende hoofdstuk nader zullen ingaan. Men ziet, dat de cijfers der tweede kolom lager zijn dan die der derde, hetgeen weer moet worden toegeschreven aan een verlaging van het T—S-cijfer onder invloed van het aanwezige fosfaat, waarop wij eveneens gestuit zijn bij de beschouwing der T-cijfers, welke uit de  $S_{\text{NaCl}}$ -cijfers en T—S waren berekend; de verschillen tusschen de cijfers der beide genoemde kolommen zijn ook van dezelfde orde van grootte. De vier kolommen van tabel 4 vertoonen dus onderling merkwaardige verschillen; de schijnbare tegenstrijdigheden zullen in de hier volgende hoofdstukken opgeheven moeten worden. Het zal blijken, dat van de vier genoemde methoden alleen uit de stijging van het  $S_{\text{NaCl}}$ -cijfer betrouwbare gegevens verkregen kunnen worden omtrent den ontledingsgraad van het slakkenmeel door den humus.

Tenslotte willen wij het hierboven vermelde feit in beeld brengen, dat de cijfers voor „S + slakrest” lager zijn dan de somcijfers voor de in het zoutzure extract aanwezige basische kationen (calcium, magnesium en mangaan). In fig. 3 wordt dit feit grafisch voorgesteld. Wanneer de in slakkenmeel toegediende hoeveelheden calcium, magnesium en mangaan (het in 0,1 n HCl oplosbare gedeelte daarvan) in een daling van den potentiëelen zuurgraad teruggevonden zouden kunnen worden, dan zouden de kruisjes in de grafiek op de bissectrice van den hoek van  $90^\circ$  moeten liggen. Men ziet, dat de afwijking naar hooger slakkenmeelgiften steeds grooter wordt; de daling van den potentiëelen zuurgraad is te gering. In dezelfde grafiek is duidelijk gemaakt, dat de toegediende hoeveelheden koolzure kalk wel in de stijging van het S-cijfer worden teruggevonden (de stippen). De volgens berekening toegediende hoeveelheden CaO worden verder ook in de zoutzure grondextracten teruggevonden, zoowel bij de slakkenmeelserie als, wanneer deze hoeveelheden in den vorm van koolzure kalk zijn toegediend.

De hier volgende hoofdstukken zullen allereerst nader ingaan op de oorzaken van de te geringe daling der titratiezuurgraadscijfers in verhouding tot de toegediende hoeveelheden basische kationen, wanneer men deze toevoegt gebonden in slakkenmeel. Verder zal er naar een verklaring worden

gezocht van het verschil in samenhang tusschen pH en  $S_{NaCl}$ -cijfer (resp. ook V-cijfer) bij toediening van koolzure kalk eenerzijds en slakkenmeel

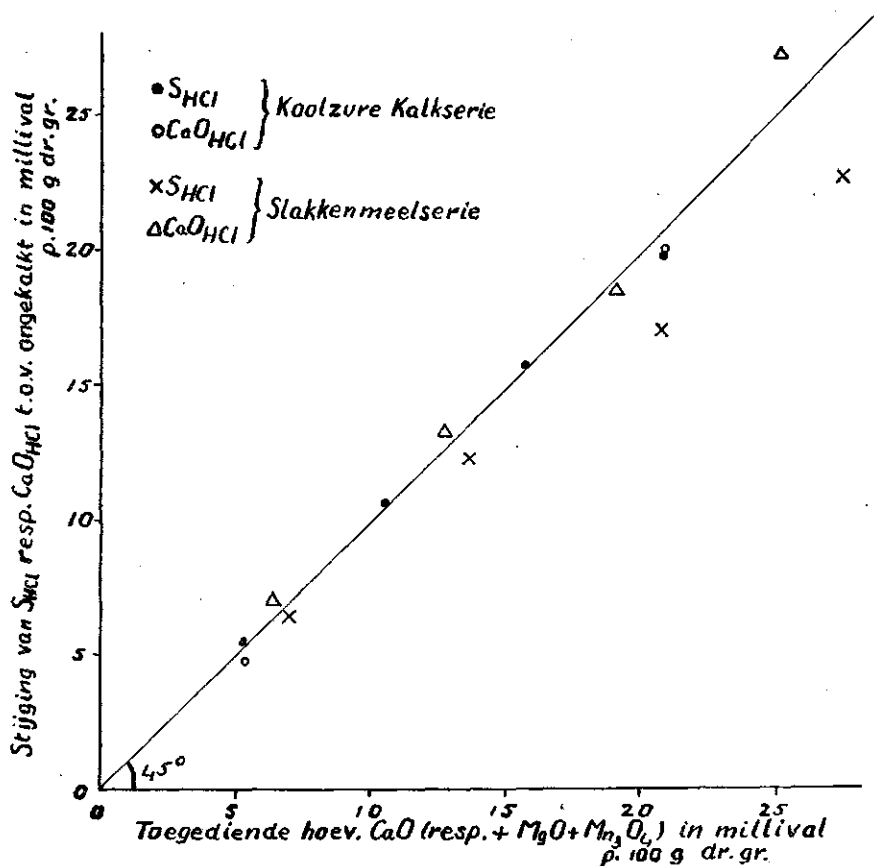


Fig. 3. Het verband tusschen de als slakkenmeel resp. als  $CaCO_3$  toegediende hoeveelheden  $CaO$ , resp. ook  $MgO$  en  $Mn_2O_3$  (in  $0,1$  n  $HCl$  oplosbaar) en de hoeveelheden  $CaO$ , die in de zoutzure grondextracten worden teruggevonden, resp. ook de stijging der  $S_{HCl}$ -cijfers (som der uitwisselbare basen berekend uit de geneutraliseerde hoeveelheid zoutzuur). Bij de koolzure kalkserie wordt steeds teruggevonden, wat werd toegediend, hetgeen eveneens het geval is bij de hoeveelheid  $CaO$  der slakkenmeelserie. De  $S_{HCl}$ -cijfers der slakkenmeelserie dalen relatief naarmate meer slakkenmeel wordt gegeven door den bij de titratie storenden invloed van het toegediende fosfaat.

Abb. 3. Es ergibt sich, dass die in  $0,1$  n  $HCl$  löslichen Mengen  $CaO$  des Kalziumkarbonates bzw. des Thomasmehls (abgetragen auf der Abszisse in mA p. 100 G des Trockenbodens) völlig wiedergefunden werden in den salzsauereren Bodenauszügen (Zahlen der Ordinate). Die Tangente der Mittellinie der Kreise bzw. der Dreiecke ist gleich eins. Die Summe der hinzugefügten Mengen der in  $0,1$  n  $HCl$  löslichen basischen Kationen ist hinsichtlich der Kalziumkarbonatserie gleich dem neutralisierten Teile des salzsauereren Bodenauszuges (die Mittellinie der Punkte). Dieses ist aber nicht der Fall bei der Phosphatmeelserie (Kreuzchen). Die in den Bodenauszügen der Phosphatserie anwesenden Phosphationen haben einen herabsetzenden Einfluss.

anderzijds, terwijl tevens zal worden ingegaan op de daling van het T-cijfer, bepaald volgens de carbonaatmethode, na toediening van fosfaat. Om deze laatste vragen te kunnen beantwoorden zal eerst worden nagegaan, op welke wijze de verschillende bestanddeelen van slakkenmeel door den grond worden gebonden. Vervolgens zal de samenstelling van het waterig extract nader worden beschouwd en tenslotte zullen de daaruit verkregen gegevens gecombineerd worden om tot een conclusie te komen.

**Het verschil tusschen de som der in een zoutzure grondextract in oplossing gegane hoeveelheden van basische kationen en de vermindering van den titratiezuurgraad, welke daardoor plaats grijpt**

Zooals in het vorige hoofdstuk werd medegedeeld, wordt op ons laboratorium de hoeveelheid 0,1 n HCl, welke door toevoeging van een bepaalde hoeveelheid grond t. o. v. phenolphthaleïne als indicator wordt geneutraliseerd, aequivalent gesteld met de som der uitwisselbare basen (het S-cijfer), waarbij dan een correctie wordt aangebracht voor de eventueel aanwezige kalkresten. Dit S-cijfer kan eveneens berekend worden als som van de in het extract bepaalde gehalten aan ammonium, calcium, magnesium, kalium en natrium. Het blijkt nu, dat de som der apart bepaalde gehalten als regel hoger is dan het uit de titratie berekende S-cijfer. Toediening van koolzure kalk geeft een stijging van het S-cijfer te zien, welke wèl aequivalent is met het aantal milligramaequivalenten kalk, dat wordt toegevoegd. Uit de hiervóór vermelde gegevens blijkt, dat deze aequivalentie niet bestaat bij toediening van slakkenmeel. Het doel van de hier volgende uiteenzetting is nu om aan te geven, welke invloed er in dit opzicht uitgaat van de bijbestanddeelen van slakkenmeel, welke tevens in zoutzuur in oplossing gaan. Het is a priori waarschijnlijk, dat deze zelfde bestanddeelen in het ongecalcite grondmonster eveneens van invloed zijn op het verschil tusschen het S-cijfer en de som der apart bepaalde basen. Een uitvoerig onderzoek hieromtrent heeft aan het licht gebracht, dat er verschillende nevenfactoren zijn, die bij deze kwestie een rol spelen. Hieromtrent zal in een andere mededeeling nader gepubliceerd worden. Wij beperken ons hier tot de factoren, die voor ons slakkenmeelprobleem van belang zijn. Het is nu gebleken, dat hierbij de aandacht gevestigd moet worden op de verhouding tusschen de som der ijzer- en aluminiumionen en de fosfaationen. Deze ionen worden met slakkenmeel in het zoutzure extract gebracht en zijn ook reeds aanwezig in het zoutzure extract van den oorspronkelijken grond.

Wanneer ijzer en aluminium in den vorm van oxyden in zoutzuur worden opgelost, wordt dit laatste daardoor ten opzichte van phenolphthaleïne als indicator niet geneutraliseerd. De ijzer- en aluminiumionen gedragen zich



dus in dit opzicht niet als basische kationen. De indicator phenolphthaleïne is dan ook voor de titratie van het S-cijfer gekozen, omdat de ijzer- en aluminiumionen als regel niet tot de uitwisselbare basen van den grond worden gerekend. De aanwezigheid van fosfaationen naast ijzer- en aluminiumionen maakt het mechanisme van de reactie's tijdens de titratie van het zoutzure grondextract met NaOH ingewikkeld. Men moet verder bedenken, dat er in een zuur grondextract in verreweg de meeste gevallen relatief een zeer groote hoeveelheid aan calciumionen aanwezig is. In groote trekken grijpt er nu het volgende plaats. Bij tijdens de titratie stijgende pH slaat allereerst ijzerfosfaat neer (minimale oplosbaarheid bij pH 3); dit fosfaat wordt boven pH 3 in hydroxydefosfaten en ijzerhydroxyde omgezet, terwijl er fosfaationen in oplossing gaan. De minimale oplosbaarheid van aluminiumfosfaat ligt tusschen pH 6 en 7; boven pH 7 wordt dit fosfaat eveneens in hydroxyde-verbindingen omgezet (er ontstaan ook aluminaationen), terwijl er fosfaationen in oplossing gaan. Deze fosfaationen worden vóór het omslagpunt van phenolphthaleïne (pH 8,4) geheel als calciumfosfaat neergeslagen en binden daarmede calciumionen, welke dus geen zoutzuur meer kunnen neutraliseeren. Het is nu geenszins zoo, althans niet onder de proefomstandigheden van de bepaling van het S-cijfer (de titratie neemt een korten tijd in beslag), dat er bij pH 8 geen aan ijzer of aluminium gebonden fosfaat meer voorkomt; integendeel blijkt een groot gedeelte van het aanwezige fosfaat bij deze pH niet aan calcium gebonden te zijn en wel des te meer naar mate de verhouding tusschen de som der ijzer- en aluminiumionen en de fosfaationen grooter is. Er grijpen na afloop van de titratie nog wel steeds omzettingen in de vaste fase plaats, waaraan wij het telkens weer verdwijnen van de roode omslagkleur van phenolphthaleïne toeschrijven; er wordt dan ook voor de titratie het conventioneele voorschrift gegeven om zóólang door te titreeren, totdat de roode kleur vijf seconden blijft bestaan.

Het zal uit het bovenstaande duidelijk zijn, dat het voor de verklaring van het gevonden verschil tusschen de som der afzonderlijk bepaalde basische kationen en het door titratie gevonden S-cijfer van belang is om den invloed van de hierboven genoemde ionenverhouding op de verdeling van het fosfaat tusschen ijzer en aluminium eenerzijds en calcium anderzijds te kennen. Verder is het nog van belang om de samenstelling van het calciumfosfaatsneerslag bij pH 8,4 te kennen. Wij volstaan er hier mee om ten aanzien van deze laatste vraag mede te deelen, dat er bij overmaat calciumionen en onder de omstandigheden, die bij de titratie bestaan, een neerslag van calciumfosfaat wordt gevormd, dat t. o. v. het fosfaation 96 equivalentprocenten calcium bevat. Tevens dient nog opgemerkt te worden, dat de hoeveelheid calciumionen, die in de oplossing aanwezig is, geen invloed heeft op de hoe-

veelheid fosfaat, die door ijzer, resp. aluminium, wordt vastgelegd. De kromme in fig. 5 geeft den samenhang aan tusschen de verhouding van ijzer- en

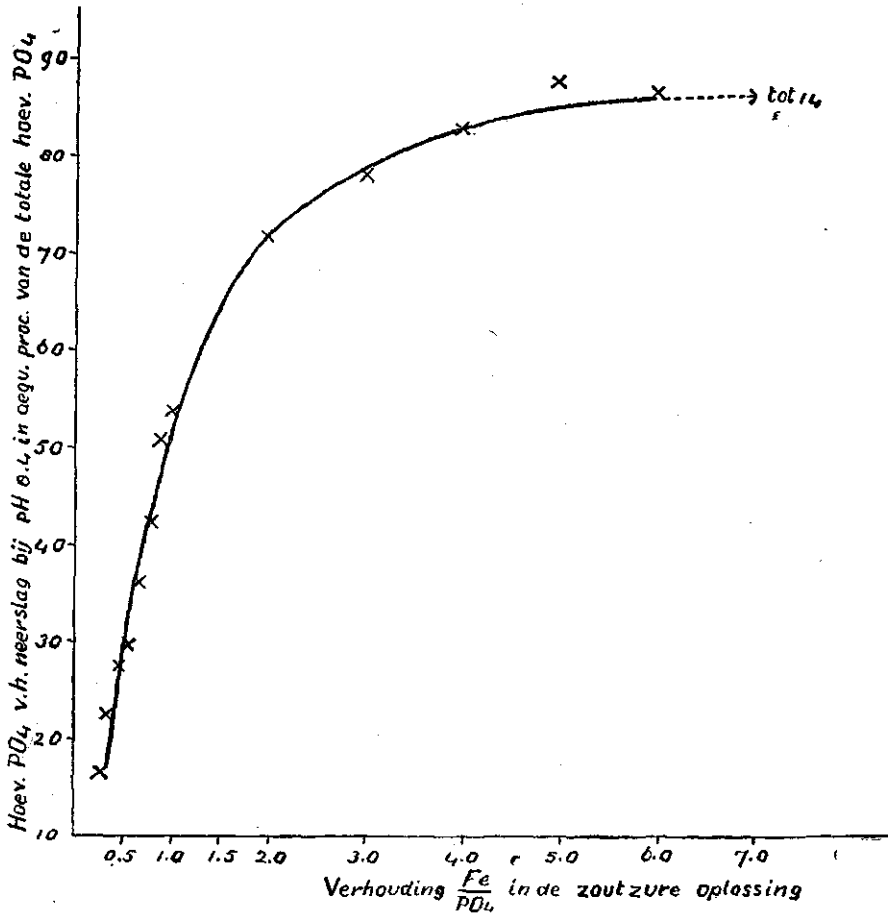


Fig. 5. De samenhang tusschen het quotient  $\frac{Fe}{PO_4}$  (in milligram aequivalenten aangegeven) in de zoutzure oplossing en het fosfaatgehalte van het neerslag bij titratie der zure oplossing tot pH 8,4 in procenten van de totale hoeveelheid fosforzuur.

Abb. 5. Der Zusammenhang zwischen dem Verhältniss  $Fe : PO_4$  (bzw. auch  $(Fe + Al) : PO_4$ ) in der salzsauerer Lösung und der Menge der nach der Titration bis pH 8,4 im Niederschlage anwesenden Phosphationen (auf der Ordinate) in Prozenten der totalen Phosphatmenge. Beim niedrigen Verhältnisse bleibt ein grosser Teil des Phosphats in der Lösung und wird im salzsauerer Bodenauszug bei der Titration durch Kalzium gebunden. Dieses Kalzium wird auf dieser Weise der Neutralisation der Salzsäure entzogen, so dass die Summe der im Bodenauszug anwesenden basischen Kationen nicht mehr der vom Boden neutralisierten Menge der Salzsäure aequivalent ist. Wenn Phosphatmehl dem Boden hinzugefügt wird, ändert sich das Verhältniss  $\frac{Fe + Al}{PO_4}$  im Bodenauszug.

fosfaationen in de zoutzure oplossing (abscis) en het percentage van de totale fosfaathoeveelheid, dat als ijzerfosfaat wordt gebonden. Wij zijn hierbij uitgegaan van verschillende mengsels van een bekende samenstelling aan ijzer-, chloor- en fosfaationen. Wanneer alle fosfaat door ijzer zou worden gebonden, zou er een aan de aanwezige chloorionen aequivalente hoeveelheid natronloog voor de titratie noodig zijn. Het blijkt nu, dat er steeds méér NaOH noodig is; de overmaat wordt gebruikt voor de neutralisatie van het in de oplossing aanwezige fosforzuur. Voor de berekening van deze fosfaathoeveelheid dient men nog te weten, bij welke verhouding tusschen natrium- en fosfaationen de omslag van phenolphthaleïne plaats grijpt. Het bleek ons, dat deze verhouding met 1,27 : 2 overeenkwam. Verder werd aangetoond, dat ijzer en aluminium bij deze proeven op gelijke wijze reageerden.

De kromme van fig. 5 laat nu zien, dat er bij zeer groote overmaat aan ijzer nog 16 % van de totale fosfaathoeveelheid in oplossing aanwezig blijft. Een sterke vermeerdering van de hoeveelheid fosfaationen in de oplossing treedt vooral op, wanneer er minder dan driemaal zooveel ijzer- als fosfaat-aequivalenten in de oorspronkelijke oplossing aanwezig zijn. Wanneer er nu fosfaten aan den grond worden toegevoegd, vermeerderd de concentratie van het zoutzure grondextract aan fosfaat; er zal dus meer calcium door fosfaat worden gebonden, zoodat het S-cijfer daalt. Toediening van slakkenmeel brengt naast fosfaat ook ijzer en aluminium in den grond, echter volgens de analyse van tabel 1 in geringere mate dan fosfaat.

Wij zullen nu nagaan, welke verhoudingen er tusschen de som van ijzer en aluminium bij toediening van stijgende hoeveelheden slakkenmeel in het zoutzure grondextract bestaan en uit de verandering in deze verhouding het verschil tusschen de som der apart bepaalde basische kationen en het S-cijfer berekenen op de basis van de in fig. 5 geteekende kromme; de berekende verschillen kunnen dan met de werkelijk gevonden cijfers (waarbij wij dus niet met oplossingen van zuivere zouten, maar met grondextracten te maken hebben) worden vergeleken. De resultaten worden in tabel 5 vermeld. Het blijkt, dat de verhouding tusschen de som der ijzer- en aluminium-ionen en de fosfaationen in het zoutzure extract van den oorspronkelijken grond 4,5 bedraagt (4de kolom). Men kan dan uit fig. 5 aflezen, dat bij deze verhouding 84 % van het fosfaat tijdens de titratie aan ijzer en aluminium wordt gevonden; er zal dus 16 % van het fosfaat aan calcium gebonden worden (5de kolom); de hoeveelheid calcium bedraagt 96 aequivalentprocenten hiervan, hetgeen met 0,25 millival calcium per 100 g grond overeenkomt (6de kolom). Deze laatste hoeveelheid wordt dus onttrokken aan de neutralisatie van het zoutzuur. Het blijkt echter, dat het verschil tusschen de som

TABEL 5

Der Einfluss des Quotients  $\frac{Fe^{+++} + Al^{+++}}{PO_4^{'''}}$  in der salzsauerer Lösung auf die Menge des Kalziums, welche bei der Titration durch Phosphorsäure gebunden wird und der Neutralisation der Salzsäure entzogen wird.

Proefobject (Versuchs- object)	Hoev. Fe <sup>+++</sup> + Al <sup>+++</sup> in zoutzure op- lossing	Hoev. PO <sub>4</sub> <sup>'''</sup> in zoutzure op- lossing	Verh. Fe <sup>+++</sup> + Al <sup>+++</sup> PO <sub>4</sub> <sup>'''</sup>	Aan CaO geb. P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> in % v. totale hoev. P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> bij pH 8,4 (Menge des vom CaO gebundenen P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> beim pH 8,4 in Proz. der totalen Phos- phatmenge)	Hoev. CaO in fosfaat- neerslag bij pH 8,4 (Menge des vom P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> gebundenen CaO beim pH 8,4 in mA pro 100 G des Trocken- bodens)	Verschil som Ca <sup>++</sup> , Mg <sup>++</sup> , Mn <sup>++</sup> , K <sup>+</sup> , Na <sup>+</sup> , NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> en S 0.1n HCl (Unterschied zwi- schen der Summe von Ca <sup>++</sup> , Mg <sup>++</sup> , K <sup>+</sup> , Na <sup>+</sup> NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> und der S 0.1n HCl-Zahl)	
						Be- rekend (Be- rechnet)	Ge- vonden (Ge- funden)
1	2	3	4	5	6	7	8
Oorspr. grond	7,0	1,55	4,5	16	0,25	0,25	1,9
400 mg slak	8,1	4,55	1,8	30	1,3	1,3	2,25
800 " "	9,2	7,5	1,2	40	2,9	2,9	3,3
1200 " "	10,3	10,5	1,0	47	4,75	4,75	5,55
1600 " "	11,4	15,0	0,8	58	8,35	8,55	6,7

Alle cijfers zijn aangegeven als of hebben betrekking op millival per 100 g dr. gr. (Alle Zahlen sind angegeben in m. A. pro 100 G des Trockenbodens oder beziehen sich darauf).

Der grosse Unterschied zwischen „Gefunden“ und „Berechnet“ beim ungedüngten Boden muss den in Salzsäure gelösten saueren humosen Verbindungen zugeschrieben werden.

der apart bepaalde uitwisselbare basen en het S-cijfer bij den ongekalkten grond niet 0,25 millival, maar 1,9 millival bedraagt. Het is ons echter bekend, dat de verhouding tusschen de sesquioxyden en de fosfaationen niet de eenige factor is, die de verlaging van het S-cijfer beïnvloedt. De zure humus-verbindingen, die het zoutzure extract kleuren en dit extract zuurder maken, hebben eveneens een belangrijken invloed, waarop hier niet nader zal worden ingegaan.

De cijfers van de 4de kolom laten zien, dat de verhouding tusschen de sesquioxyden en de fosfaationen in de zoutzure extracten belangrijk daalt naarmate meer slakkenmeel aan den grond wordt toegevoegd. De daarbij behoorende percentages van het fosfaat, die na de titratie van de zoutzure oplossing aan calcium gebonden zijn, kunnen op de desbetreffende kromme worden afgelezen. In de 6de kolom worden dan de hoeveelheden calcium genoemd, welke volgens analyses in zoutzure oplossingen van zuivere zouten

aan de neutralisatie worden onttrokken. Dit zijn dus de berekende verschillen tusschen de som der in de zoutzure oplossing aanwezige basische kationen en de uit de geneutraliseerde hoeveelheid zoutzuur berekende S-cijfers. Deze berekende verschillen worden in de 7de kolom van tabel 5 vermeld. Om de *gevonden* verschillen te bepalen worden de S-cijfers van de 11de kolom van tabel 3 afgetrokken van de som der apart bepaalde uitwisselbare basen in den oorspronkelijken grond (deze cijfers worden in tabel 1 genoemd) resp. vermeerderd met de toegediende hoeveelheden in 0,1 n HCl oplosbaar calcium, magnesium en mangaan uit slakkenmeel (zie de betreffende analyse-cijfers van tabel 1). De resultaten worden in de laatste kolom van tabel 5 genoemd.

Vergelijkt men nu de cijfers der laatste met die der voorlaatste kolom van tabel 5, dan komt men tot de conclusie, dat de gevonden cijfers wel van dezelfde orde van grootte zijn als de berekende cijfers. Men krijgt echter wel den indruk, dat het verschil, waarop hiervóór reeds t. o. v. den oorspronkelijken grond werd gewezen (de invloed der zure humusverbindingen, welke in HCl oplossen), bij grootere slakkenmeelgiften kleiner wordt; bij de hoogste gift is het berekende cijfer zelfs hooger dan de gevonden waarde.

#### **De wijze, waarop de bestanddeelen van slakkenmeel in den grond worden gebonden**

Ter opheffing van de anomalie in zake de stijging van pH en V-cijfers van den grond door toediening van slakkenmeel eenerzijds en van koolzure kalk anderzijds, is het zeker van belang om eens na te gaan, op welke wijze de verschillende bestanddeelen van slakkenmeel in den grond worden gebonden. Men kan hierin meer inzicht verkrijgen, wanneer de humus uit den grond apart geanalyseerd wordt. Wij zijn er door gebruik van tetrachloorkoolstof in geslaagd om den grond te splitsen in een zeer humusrijk gedeelte, dat in het vervolg door „humus” zal worden aangeduid, en in een zeer humusarm gedeelte, dat door ons met „zand” zal worden aangegeven. De oorspronkelijke grond, zoowel als de beide genoemde splitsingsproducten, kunnen dan apart geanalyseerd worden. Men kan dan uit de verkregen cijfers berekenen, welk gedeelte van de verschillende bestanddeelen door het humus-complex worden gebonden en welk percentage daarvan in het zand achterblijft. Men neemt dan bij de berekening aan, dat het zand in den „humus” dezelfde chemische geaardheid heeft als het zand in „zand”; dezelfde aanname speelt dan *mutatis mutandis* bij den humus een rol. Men zou hiertegen a priori eenige bedenking kunnen aanvoeren. Immers het zou niet onmogelijk zijn, dat het zand (eventueel ook afslibbare deelen), in den „humus” fijner was dan het zand in „zand”. Wellicht zouden ook onaangetast gebleven

slakkenmeelpartikeltjes voornamelijk in het humeuze gedeelte aanwezig kunnen zijn. De verkregen resultaten geven een duidelijke aanwijzing, dat de genoemde aanname wel gerechtvaardigd is, zooals uit het hier volgende zal blijken.

De cijfers van tabel 6 laten zien, in hoeverre de mechanische scheiding tusschen zand en humus op deze wijze uitvoerbaar is. Terwijl de oorspronke-

TABEL 6

*Mechanische scheiding tusschen „humus” en „zand” in  $CCl_4$   
Trennung der Bodenprobe mittels  $CCl_4$  in einen Teil bzw. reich und arm an Humus,  
genannt „Humus” bzw. „Sand”*

Object (Versuchsobjekt)	Samenstelling „humus” in % van de droge stof (Analyse des „Humus” in Proz. des Trockenbodens)		Samenstelling „zand” in % van de droge stof (Analyse des „Sand” in Proz. des Trockenbodens)	
	Humus (Humus)	Zand (Sand)	Humus (Humus)	Zand (Sand)
Oorspronkelijke grond . . . .	83,9	16,1	—	—
100 g grond + 1200 mg slak	87,1	12,9	—	—
Oorspronkelijke grond . . . .	83,9	16,1	3,4	96,6
100 g grond + 400 mg slak .	86,0	14,0	3,6	96,4
100 „ „ + 1200 „ „ .	85,7	14,3	2,5	97,5
100 „ „ + 250 „ $CaCO_3$	86,5	13,5	2,2	97,8
100 „ „ + 1000 „ „	88,6	11,4	2,9	97,1

De oorspronkelijke grond bevat 14,9 % humus en 85,1 % zand. (Der unbehandelte Boden enthält 14,9 % Humus und 85,1 % Sand).

lijke grond, in gewichtsprocenten uitgedrukt, voor een zevende gedeelte uit humus bestaat, bestaat de na de splitsing verkregen „humus” voor een zevende gedeelte uit zand. De cijfers van de bovenste helft der tabel hebben betrekking op de proefobjecten, waarvan de resultaten in tabel 7 worden samengevat, terwijl de humus- en zandcijfers van de onderste helft bij de berekeningen voor de verdere tabellen worden gebruikt.

De in tabel 7 vermelde cijfers hebben betrekking op den onbehandelden grond en, voor zoover het de fosforzuurcijfers betreft, ook op het monster, waaraan op de hiervoor beschreven wijze per 100 g grond 1200 mg slak werd toegediend. De analyse's werden in den „humus” van den oorspronkelijken grond en in den oorspronkelijken grond zelf verricht. Hieruit werden de in tabel 7 genoemde cijfers voor den humus resp. voor het zand alléén, dus zonder bijmengselen van zand resp. humus, berekend (twee vergelijkingen met twee onbekenden). Er kon tevens worden berekend, in welke verhoudingen ijzer, aluminium en fosforzuur over humus en zand van den onbehandelden grond

TABEL 7

Gehaltecijfers met betrekking tot het onbehandelde monster  
Gehalte in betreff des onbehandelten Bodens

	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>			Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>			P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>			Monster + 1200 mg slak (100 G der Probe + 1200 mg Thomas- meels)
	0,1 n HCl	Oxalaat bij pH 3,5 (Oxalat- puffer)	Na gloeien 10% HCl bij kook- temp. (10% HCl bei 100° C nach dem Glühen)	0,1 n HCl	Oxalaat bij pH 3,5 (Oxalat- puffer)	Na gloeien 10% HCl bij kook- temp. (10% HCl bei 100° C nach dem Glühen)	0,1 n HCl	Oxalaat bij pH 3,5 (Oxalat- puffer)	Na gloeien 10% HCl bij kook- temp. (10% HCl bei 100° C nach dem Glühen)	
In millival per 100 g droge stof gebonden door: (In mA pro 100 G des Trockenbodens gebunden durch.)										
Humus (zonder zand) . . . (Humus ohne Sand)	10,5	35,0	56,2	59,3	6,1	132,2	11,3	15,0	23,4	35,1
Zand (zonder humus) . . . (Sand ohne Humus)	0	0,1	3,3	2,7	0,4	10,7	0,1	0,3	0,5	6,3
Humus in het monster aan- wezig . . . . . (Humus, anwesend in der ungetrennten Probe)	1,6	5,2	8,4	8,8	0,9	19,7	1,7	2,2	3,5	5,2
Zand in het monster aan- wezig . . . . . (Sand, anwesend in der ungetrennten Probe)	0	0,1	2,8	2,3	0,3	9,1	0,1	0,3	0,5	5,4
Oorspronkelijk monster . . . (Unbehandelte Probe) . . .	1,6	5,3	11,2	11,1	1,2	28,8	1,8	2,5	4,0	—

verdeeld waren (zie de cijfers der rijen „humus, in het monster aanwezig” en „zand, in het monster aanwezig”). Het spreekt vanzelf, dat de som van de beide laatstgenoemde overeenkomstige cijfers telkens gelijk is aan het gehalte, dat voor het „oorspronkelijke monster” wordt genoemd, aangezien de analyse-cijfers van den onbehandelden grond tot één der beide vergelijkingen behoorden, welke voor de berekeningen werden gebruikt.

Voor de berekening der cijfers van de laatste kolom van tabel 7 werd uitgegaan van de analysegegevens van den „humus” en verder van de fosforzuurhoeveelheden, die er volgens berekening in het 0,1 n HCl extract van het object „1200 mg slak” aanwezig moesten zijn (er werd 8,9 millival  $P_2O_5$  per 100 g grond toegevoegd).

Het is wel zeer frappant, hoe overwegend ijzer, aluminium en fosforzuur in dezen grond aan den humus gebonden zijn. Ook het fosforzuur komt in dezen grond overwegend als fosfaat aan den humus gebonden voor. Wij hebben hier duidelijk te maken met een humuscomplex, waarvan ijzer, aluminium en fosforzuur integreerende bestanddeelen zijn. Het is ons in andere gevallen wel opgevallen, dat hierbij ook colloïdaal  $SiO_2$  genoemd moet worden. Wanneer men n.l. een rood gekleurd zuur extract van een humeuze zandgrond met waterstofperoxyde oxydeert en alkalisch maakt, kunnen er zeer duidelijk neerslagen ontstaan van ijzer- en aluminiumhydroxyden en fosfaten en tevens ook van  $SiO_2$ . Het ijzer en het aluminium in den humus kunnen dus een belangrijke rol spelen bij de binding van fosforzuur door den grond.

De oorspronkelijke grond, resp. de splitsingsproducten daarvan, werden met drie verschillende extractiemiddelen behandeld, nl. met 0,1 n HCl (op dezelfde wijze als bij de bepaling van het S-cijfer geschiedt), met een Na-oxalaat-oxaalzuurbufferoplossing van pH 3,5 (gedurende 1 uur inwerken onder af en toe omschudden bij een verhouding 1 : 10; affiltreeren en uitwasschen op membraanfilter met oxalaatoplossing tot kleurloos filtraat) en met een 10 % HCl oplossing bij kooktemperatuur (gedurende  $\frac{1}{2}$  uur), nadat de humusbestanddeelen waren weggegløeid. Door de zure oxalaatoplossing worden grootere hoeveelheden ijzer en fosforzuur in oplossing gebracht dan door de 0,1 n HCl oplossing, terwijl de pH van de oxalaatoplossing toch hooger is. De betere oplossende werking van de zure Na-oxalaatoplossing zal toegeschreven moeten worden aan de peptiseerende werking van deze oplossing en verder ook aan de vorming van complexe verbindingen. Het valt op, dat aluminium door de oxalaatoplossing relatief minder wordt aangeast. Er werd niet verder nagegaan, in hoeverre aluminium vaster door den humus wordt gebonden en in hoeverre de aard van complexe verbindingen hierbij een rol speelt.



De laatste kolom van tabel 7 geeft zeer interessante cijfers te zien over de wijze, waarop het in den vorm van slakkenmeel toegediende fosforzuur door dezen grond wordt gebonden. Een belangrijk gedeelte van het gegeven fosfaat wordt in het complex vastgelegd. Van de zeer groote fosfaatgift naar 1200 mg slakkenmeel per 100 g grond (8,9 millival), overeenkomende met 18 000 kg slakkenmeel per bouwvoor van 1 500 000 kg grond, werd rondweg 40 % na drie maal bevochtigen en weer indrogen van den grond in het humus-complex gebonden. De rest bleef in het zand achter. Het is o. i. wel van belang er even op te wijzen, dat het aantal millival fosforzuur (5,4 millival), dat in het zand volgens deze analyse's achterblijft, bijna gelijk is aan het cijfer voor de „resten slakkenmeel”, dat volgens tabel 4 uit de stijging van het cijfer voor  $S_{NaCl}$  berekend kon worden (6,5 millival). Dit laatste cijfer heeft weliswaar betrekking op de basische kationen in de slakkenmeel-resten, maar het lijkt ons zeker aannemelijk, dat er een tertiair fosfaat in het zand achtergebleven is, waarin calcium en fosforzuur in bijna aequivalente hoeveelheden voorkomen.

Aan de berekening over de verdeling van toegediend fosfaat over humus en zand ligt de aanname ten grondslag, dat in het extract van 0,1 n HCl alle toegediende fosfaat wordt teruggevonden. Uit fig. 6 blijkt, dat dit, bij dezen grond althans, inderdaad practisch het geval is; bij de hoogste giften wordt er 90 % van de fosfaatgiften in het zoutzure extract teruggevonden.

Er werden nog een paar steekproeven genomen omtrent de vraag, wat er met het uit slakkenmeel afkomstige ijzer in den grond gebeurt. Hoewel dit onderzoek geen vastomlijnde conclusie toelaat, is het toch wel van belang om de verkregen resultaten mede te deelen.

Er werd nagegaan, in hoeverre het met de slakkenmeelgiften toegediende ijzer oplosbaar was in 0,1 n HCl, en wel in vergelijking met de oplosbaarheid van ijzer uit slakkenmeel, waarbij geen grond aanwezig was.

Hierbij dient er allereerst op gelet te worden, dat deze oplosbaarheden ten zeerste afhankelijk zijn van den tijd van staan. De onderste helft van tabel 8 geeft hieromtrent eenige cijfers. Het blijkt, dat de oplosbaarheid van  $Fe_2O_3$  uit slakkenmeel in 0,1 n HCl met den tijd van staan belangrijk toeneemt. De oplosbaarheid blijkt binnen de grenzen, welke voor ons onderzoek van belang zijn, practisch niet beïnvloed te worden door de verhouding tusschen de hoeveelheid slakkenmeel en de hoeveelheid van het oplosmiddel; wij kunnen dus ten aanzien daarvan met gemiddelde cijfers werken. De ijzer-oplosbaarheid, waarmede de berekeningen der bovenste helft van tabel 8 zijn uitgevoerd, bedraagt 6,9 % (dus na 72 uur staan).

De bovenste helft van tabel 8 geeft een vergelijking tusschen de in 0,1 n HCl opgeloste hoeveelheden  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  bij de verschillende slakkenmeel-

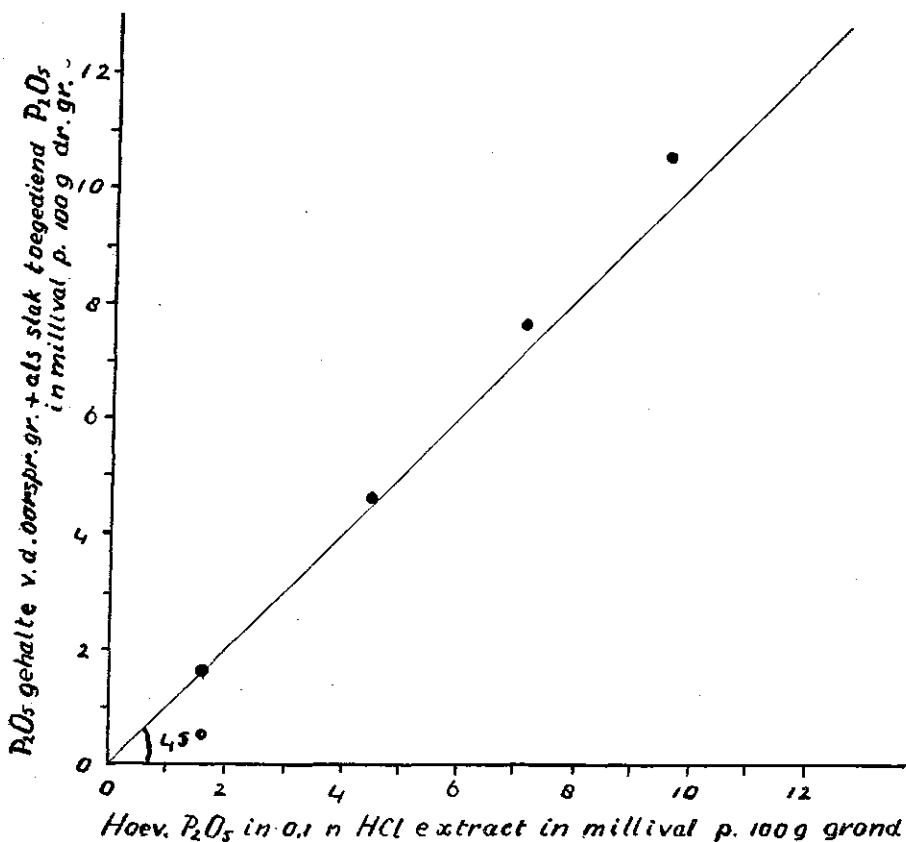


Fig. 6. De samenhang tusschen de som van het in den grond aanwezige fosfaat en het toegediende fosfaat enerzijds (het in 0,1 n HCl oplosbare gedeelte) en de in het 0,1 n HCl extract van den bemesten grond oplosbare fosfaathoeveelheid anderzijds. De gehalten zijn omgerekend in millival per 100 g drogen grond.

Abb. 6. Der Zusammenhang zwischen der in 0,1 n HCl löslichen Phosphatmenge des ungedüngten Bodens vermehrt mit der dem Boden hinzugefügten Phosphatmenge (abgetragen auf der Ordinate) und dem Phosphatgehalt (löslich in 0,1 n HCl) des gedüngten Bodens (abgetragen auf der Abszisse) in mA p. 100 G des Trockenbodens. Es ergibt sich, dass die gegebene Phosphatmenge fast ganz im salzsauren Bodenauszuge zurückgefunden wird.

objecten van de proef en de hoeveelheden, welke gevonden zouden moeten worden, wanneer de oplosbaarheid van  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  uit slakkenmeel bij aanwezigheid van grond dezelfde zou zijn, als bij extractie van overeenkomstige hoeveel-

TABEL 8

Toegediende hoeveelheid slakkenmeel in mg per 100 g luchtdrogen grond (Gegebene Menge des Thomasmehls in mG pro 100 G des Bodens)	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -oplosbaar in 0,1 n HCl in millival per 100 g droge grond (Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> löslich in 0,1 n HCl in mA pro 100 G des Trockenbodens nach 72 Stunden des Stehens)	
	Gevonden (Gefunden)	Berekend als som van Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> in oorspronkelijken grond en toegediende Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (Summe vom Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> des un-behandelten Bodens und von der gegebenen Menge Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> im Thomasmehl)
0	1,17	
400	1,68	2,25
800	2,00	3,33
1200	2,85	4,41
1600	3,40	5,49

Als oplosbaarheid van Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> uit slakkenmeel in 0,1 n HCl is gevonden 6,9 %; dit cijfer is gebruikt voor de berekening der cijfers uit kolom 3.

*Oplosbaarheid van Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> in 0,1 n HCl uit slakkenmeel bij verschillende tijden van staan*

*Löslichkeit des Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> aus Thomasmehl in 0,1 n HCl nach verschiedenen Wartezeiten*

Hoev. slakkenmeel in mg p. 100 cm <sup>3</sup> 0,1 n HCl (Menge des Thomasmehls in mG pro 100 cm <sup>3</sup> 0,1 n HCl)	Opgeloste hoeveelheid Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> in % na: (Gelöste Mengen Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> in Proz.)				Opgeloste hoeveelheid Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> in % na: (Gelöste Mengen Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> in Proz.)			
	5 uur (5 Stunden)	24 uur (24 Stunden)	72 uur (72 Stunden)	120 uur (120 Stunden)	5 uur (5 Stunden)	24 uur (24 Stunden)	72 uur (72 Stunden)	120 uur (120 Stunden)
	20	3,88	4,76	7,53	7,34	0,99	0,94	1,01
50	3,84	4,72	6,29	6,98	0,79	0,86	1,02	1,15
100	3,74	4,92	—	6,34	0,92	1,01	0,87	1,18
Gemiddeld . .	3,82	4,80	6,91	6,89	0,90	0,94	0,97	1,14

heden slakkenmeel alléén met 0,1 n HCl. In fig. 7 zijn deze cijfers duidelijkheids-halve tegen elkander uitgezet. Het blijkt duidelijk, dat er bij aanwezigheid van grond belangrijk minder ijzer in oplossing is gegaan dan bij extractie van slakkenmeel alléén. Men krijgt hieruit dus den indruk, dat de humus-verbindingen ijzer uit slakkenmeel op eenigerlei wijze kunnen binden. Het

beloop van de lijn in fig. 7 wijst erop, dat het ijzer van het slakkenmeel in den grond relatief beter in oplossing gaat naar mate meer slakkenmeel met

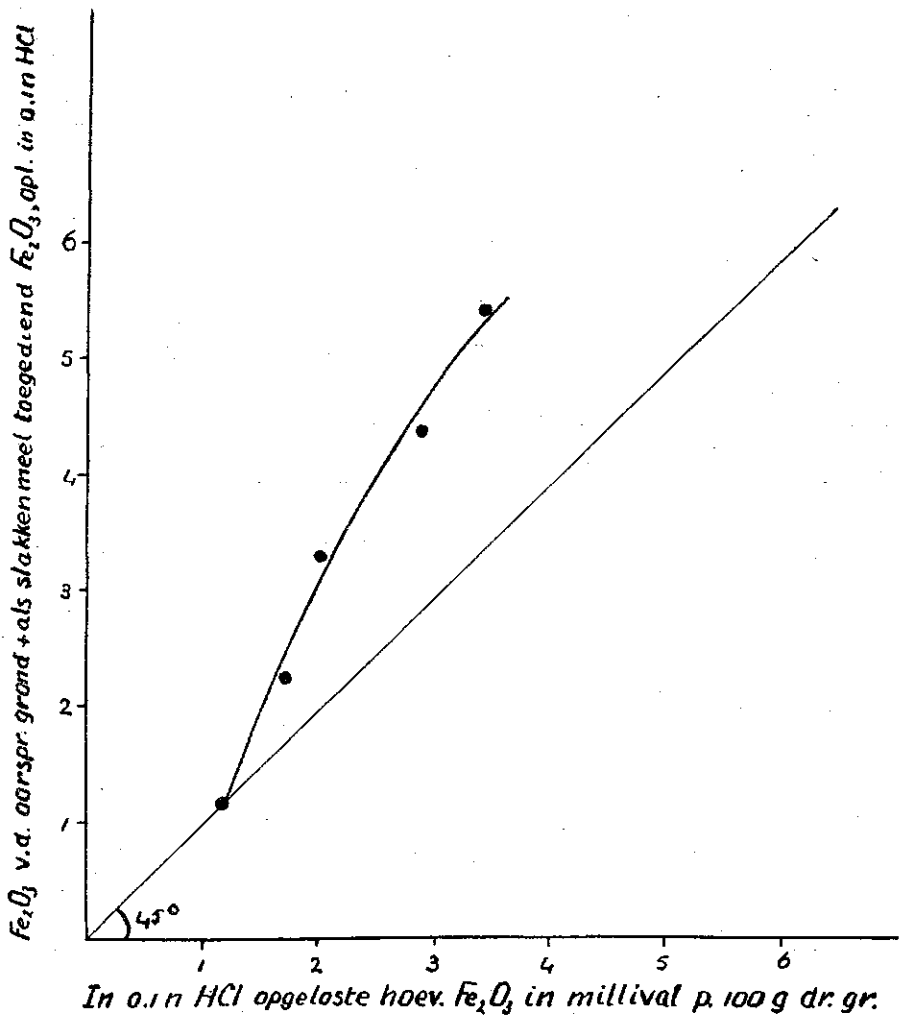


Fig. 7. De samenhang tusschen de som van het in den grond aanwezige ijzer en het in slakkenmeel toegekiende ijzer eenerzijds (het in 0,1 n HCl oplosbare gedeelte) en de in het 0,1 n HCl extract van den bemesten grond oplosbare ijzerhoeveelheid anderzijds. De gehalten zijn omgerekend in millival per 100 g dr. gr.

Abb. 7. Der Zusammenhang zwischen der in 0,1 n HCl löslichen Eisenmenge des ungedüngten Bodens vermehrt mit der dem Boden hinzugefügten Thomasmehleisenmenge (abgetragen auf der Ordinate) und dem Eisengehalt (löslich in 0,1 n HCl) des gedüngten Bodens (abgetragen auf der Abszisse) in mA p. 100 G des Trockenbodens. Es ergibt sich, dass nur ein Teil der gegebene Eisenmenge (50 à 60 %) im salzsauerer Bodenauszuge zurückgefunden wird.

den grond is gemengd; immers de hellingshoek van de lijn gaat een hoek van  $45^\circ$  steeds meer benaderen.

Bij aluminium werd op soortgelijke wijze een steekproef genomen omtrent den invloed van de aanwezigheid van grond op de oplosbaarheid in 0,1 n HCl. Aangezien de door slakkenmeel aangevoerde aluminiumhoeveelheden klein zijn in vergelijking met het gehalte van den grond aan in 0,1 n HCl oplosbaar  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (de onbehandelde grond bevat 11,8 millival  $\text{Al}_2\text{O}_3$  per 100 g, terwijl b.v. in slakkenmeel van het proefobject „100 g grond + 800 mg slak” slechts 0,44 millival wordt toegediend), bleek het niet mogelijk om op grond van een enkele steekproef hieromtrent een conclusie te trekken. Wij kregen den indruk, dat aluminium uit slakkenmeel zich in dit opzicht anders gedraagt dan ijzer.

Wij zijn er nog niet toe gekomen om de oplosbaarheid van ijzer resp. aluminium in 0,1 n HCl te bepalen in de „humus”- en „zand”-fracties, waarin de grond door behandeling met  $\text{CCl}_4$  gescheiden kan worden. Wel namen wij in deze richting een steekproef met de zure oplossing van natriumoxalaat. Bij het monster „100 g grond + 1200 mg slakkenmeel” werd gevonden, dat er door 100 g humus 34 millival ijzer was gebonden, dat in de oxalaat-oplossing oplosbaar was. Volgens de gegevens van tabel 7 wordt onder gelijke omstandigheden voor den oorspronkelijken grond 35 millival per 100 g humus gevonden. Uit de analysecijfers van „zand” van het proefobject „100 g grond + 1200 mg slakkenmeel” kon worden berekend, dat de oplosbaarheid van ijzer in de oxalaatoplossing 1,4 millival per 100 g zand (zonder humus) bedroeg. Er werd volgens de extractiecijfers van slakkenmeel met de oxalaat-oplossing 1,4 millival in zuur oxalaat oplosbaar ijzer per 100 g grond toegevoegd (de oplosbaarheid bedroeg, in gewichtsprocenten op slakkenmeel uitgedrukt, 3%), dus 1,6 millival ijzer per 100 g zand. In het zand van den oorspronkelijken grond wordt slechts 0,1 millival ijzer in het zure oxalaat-extract gevonden (zie tabel 7). De conclusie, die uit deze steekproef getrokken moet worden, is dus, dat er geen ijzer uit het slakkenmeel door den humus wordt gebonden.

Men zal zich afvragen, of deze conclusie niet in strijd is met het feit, dat bij extractie van den grond met 0,1 n HCl lang niet al het  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  wordt teruggevonden, dat in den vorm van slakkenmeel (voorzoover dat dan in 0,1 n HCl oplosbaar is) wordt toegediend. Men moet deze kwestie zóó bezien, dat er bij behandeling van de grondmonsters met 0,1 n HCl (milieu met pH 1 à 2) ijzerionen mobiel worden en daarna door den humus worden gebonden, hetgeen dan niet het geval zal zijn onder de proefomstandigheden, waaronder wij de inwerking van slakkenmeel op den grond hebben laten plaats grijpen. Zoodra het ijzer mobiel wordt, kan het voor een gedeelte nog in het humus-

complex worden opgenomen. Dit blijkt ook, wanneer men den grond schudt met oplossingen van  $\text{FeCl}_3$  in zoutzuur. Het is zeker van belang om deze kwestie nader te vervolgen, waarbij dan tevens de rol, welke de anionen bij dit proces spelen, zal kunnen worden nagegaan. Men vraagt zich verder allicht af, of het ijzer uit slakkenmeel de binding van fosfaat in het colloïdale humuscomplex onder bepaalde omstandigheden nog zou kunnen bevorderen.

Tenslotte zijn de cijfers voor uitwisselbare basen en basenbindend vermogen, welke voor humus en zand afzonderlijk werden gevonden, zeer belangrijk te noemen. Zoowel „humus” als ook „zand” werden apart geanalyseerd. De percentages aan humus en zand, welke in „humus” en „zand” na de scheiding met  $\text{CCl}_4$  nog aanwezig waren, worden in de tweede helft van tabel 6 genoemd. Met behulp van deze cijfers kunnen de gehalten aan uitwisselbare basen, enz. voor humus en zand afzonderlijk worden berekend. De resultaten worden in tabel 9 A en 9 B genoemd. De cijfers voor den onontmengden grond kunnen daaruit dan weer worden opgebouwd. Deze worden in tabel 9 C genoemd en vergeleken met de cijfers, die door directe analyse van de verschillende proefobjecten worden gevonden (zie tabel 3).

De in tabel 9 A en 9 B genoemde pH-cijfers werden in suspensie's van „humus” en „zand” bepaald. De  $S_{\text{NaCl}}$ -cijfers van tabel 9 A werden verkregen door bij de som van uitwisselbaar calcium en magnesium een bedrag voor kalium, natrium en ammonium op te tellen. Deze laatste cijfers werden niet bepaald, maar berekend uit de in tabel 1 genoemde overeenkomstige cijfers.

De samenhang tusschen pH en V, die bij den zuiveren humus resp. bij de koolzure kalkserie en de slakkenmeelserie wordt gevonden, wordt in fig. 8 grafisch weergegeven. Er is een treffende overeenkomst tusschen fig. 8 en fig. 2 B. De anomalie, die in de stijging van pH resp. van V door toediening van slakkenmeel naar voren komt, is dus zeer duidelijk in het verschil in samenstelling van den humus tusschen resp. slakkenmeel- en koolzure kalkserie gelegen. De pH-cijfers van tabel 9 A verschillen weinig van de overeenkomstige cijfers der onontmengde monsters; ze zijn over het algemeen een weinig lager. De pH-cijfers van het „zand” worden echter belangrijk hooger gevonden. Er dient de aandacht op gevestigd te worden, dat de pH-cijfers van het „zand” bij de slakkenmeelserie belangrijk méér hooger zijn dan die van „humus” dan t. a. v. de overeenkomstige cijfers bij de koolzure kalkserie wordt gevonden. Dit wijst erop, dat er in het „zand” nog actieve slakkenmeelresten aanwezig waren, en verder ook al weer, dat de opvallend lage pH-cijfers, welke bij de proefobjecten van de slakkenmeelserie zijn gevonden, voor de samenstelling van den humus van deze monsters karakteristiek zijn.

TABEL 9-A

Toeged. hoeveelheid slakkenmeel, resp. CaCO <sub>3</sub> in mg per 100 g luchtdr. grond (Versuchsobjekt)	pH	Uitw. in 1 n NaCl- opl. (Löslich in 1 n NaCl- Lösung)				Opl. in 0,1 n HCl (Löslich in 0,1 n HCl)				T—S	Bij S-bep. in 1 n NaCl (Bei der S-Bestimmung mittels 1 n NaCl-Lösung)				Bij S-bep. in 0,1 n HCl (Bei der S-Bestimmung in 0,1 n HCl)			
		CaO		MgO		CaO		MgO			S	T	V	S	T	V		
		CaO	MgO	CaO	MgO	CaO	MgO	CaO	MgO									
Humus		Gehalten in millival per 100 g drogen humus (Gehalte in m.A. pro 100 G des Trockenhumus)																
0 . . . . .	4,6	47,1	3,0	48,0	8,9	139	56,5	196	29	56,4	195	29	56,4	195	29	56,4	195	
400 slak. . . . .	5,1	70,2	3,7	70,7	9,0	102	80,3	182	44	79,4	181	44	79,4	181	44	79,4	181	
1200 " . . . . .	5,7	106,8	2,3	107,3	9,7	57	115,5	173	67	109,8	167	66	109,8	167	66	109,8	167	
250 CaCO <sub>3</sub> . . . . .	5,4	77,8	2,9	77,5	8,0	115	87,1	202	43	86,4	201	43	86,4	201	43	86,4	201	
1000 " . . . . .	6,85	144,5	4,2	153,0	7,8	41	155,1	196	79	164,0	205	80	164,0	205	80	164,0	205	

TABEL 9-B

Zand	Gehalten in millival per 100 g droog zand (Gehalte in m.A. pro 100 G des Trockensandes)																
	CaO		MgO		CaO		MgO		S	T	V	S	T	V			
	CaO	MgO	CaO	MgO	CaO	MgO	CaO	MgO									
0 . . . . .	4,85	0,3	0,1	1,7	0,3	3,9	0,9	—	—	—	—	0,9	—	—	—	—	—
400 slak. . . . .	6,15	0,6	0,1	2,6	0,2	1,3	2,7	—	—	—	—	2,7	—	—	—	—	—
1200 " . . . . .	6,8	0,9	0,06	10,8	0,7	2,2	10,3	—	—	—	—	10,3	—	—	—	—	—
250 CaCO <sub>3</sub> . . . . .	5,65	0,5	0,06	0,6	0,1	2,6	0,7	—	—	—	—	0,7	—	—	—	—	—
1000 " . . . . .	7,1	0,6	0,1	2,0	0,1	1,2	2,1	—	—	—	—	2,1	—	—	—	—	—

TABEL 9-c

*Uit A en B de cijfers van den onontmengden grond berekend*

*Die Zahlen der ungetrennten Bodenproben sind aus A und B berechnet und mit den Analysedaten des unbehandelten Bodens verglichen*

	Uitw. CaO in 1 n NaCl				CaO-oplosbaar in 0,1 n HCl				S in 0,1 n HCl				T—S			
	Humus (Humus)	Zand (Sand)	Totaal (Ingesamt)	Voorheen gevonden (Gefunden)	Humus (Humus)	Zand (Sand)	Totaal (Ingesamt)	Voorheen gevonden (Gefunden)	Humus (Humus)	Zand (Sand)	Totaal (Ingesamt)	Voorheen gevonden (Gefunden)	Humus (Humus)	Zand (Sand)	Totaal (Ingesamt)	Voorheen gevonden (Gefunden)
0 . . . . .	7,0	— 0,3	6,7	7,4	7,2	1,4	8,6	7,6	8,4	0,8	9,2	7,8	20,7	3,3	24,0	23,1
400 slak . . . . .	10,5	— 0,5	10,0	11,9	10,5	2,2	12,7	14,7	11,8	2,3	14,1	14,3	15,2	1,1	16,3	16,0
1200 " . . . . .	15,9	0,8	16,7	20,0	16,0	9,2	25,2	26,1	16,4	8,7	25,1	24,7	8,5	1,9	10,4	6,9
250 CaCO <sub>2</sub> . . . . .	11,6	— 0,4	11,2	12,6	11,5	0,5	12,0	12,4	12,9	0,6	13,5	13,3	17,1	2,2	19,3	17,9
1000 " . . . . .	21,5	0,5	22,0	27,4	22,8	1,7	24,5	27,5	24,4	1,8	26,2	27,5	6,1	1,0	7,1	6,2



De V-cijfers van den humus, die uit de  $S_{HCl}$ -cijfers zijn berekend, zijn gelijk aan de bij de  $S_{NaCl}$ -cijfers behorende V-cijfers. Hieruit mag niet

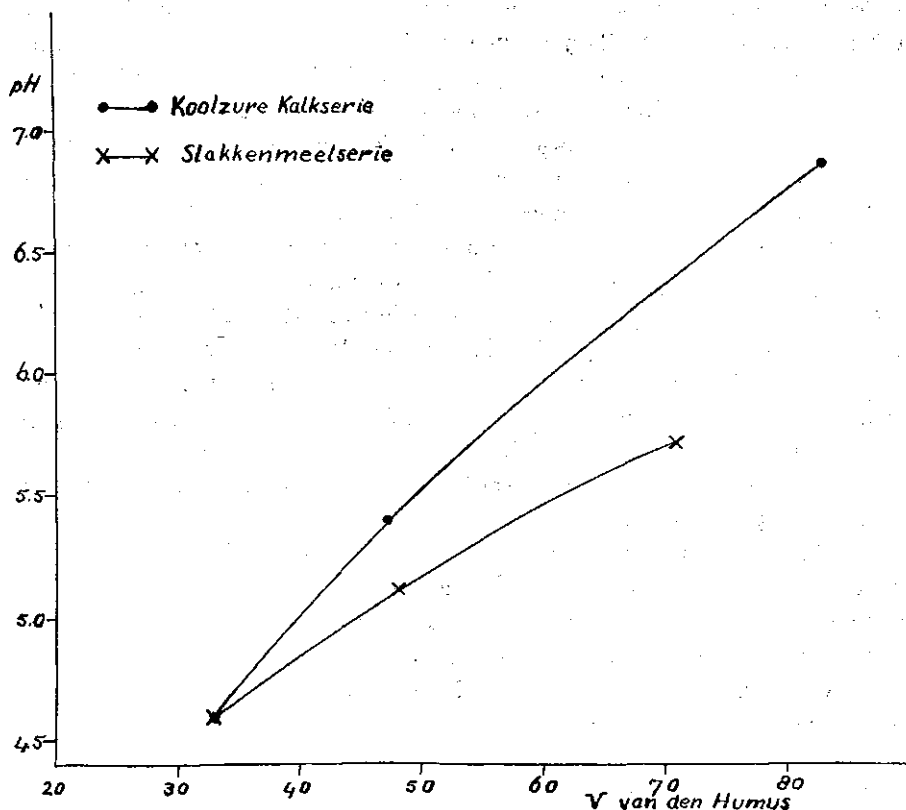


Fig. 8. De samenhang tusschen pH en V (het S-cijfer is in 1 n NaCl extract bepaald) met betrekking tot den humus van de monsters der slakkenmeel, resp. koolzure kalkserie. Hetzelfde beeld wordt verkregen als van den grond in zijn geheel (zie fig. 2).

Abb. 8. Der Zusammenhang zwischen der pH-Zahl (auf der Ordinate) und dem Sättigungsgrade V (auf der Abszisse) hinsichtlich des Humus von den Bodenproben der Thomasmehls- (Kreuzchen) bzw. der Kalziumkarbonatserie (Punkte). Die Bodenproben wurden mittels  $CCl_4$  in einen humusreichen und einen humusarmen Teil getrennt. Die beiden Teile sind analysiert und aus den Resultaten können die Analysedaten des reinen Humus berechnet werden. Es ergibt sich, dass der Unterschied zwischen der Phosphatmehls- und der Kalziumkarbonatserie hinsichtlich des pH-V Zusammenhanges beim reinen Humus den Ergebnissen der ungetrennten Proben gleich ist (siehe Abb. 2).

geconcludeerd worden, dat bij afwezigheid van slakkenmeel- resp. koolzure kalkresten in den grond (wij hebben hier immers met de humusverbindingen alléén te maken, tenminste, wanneer er bij de scheiding met  $CCl_4$  een regelmatige verdeling tusschen de bestanddeelen van het zand over „zand” en

„humus” heeft plaats gegrepen, hetgeen in het hier volgende wel aannemelijk gemaakt kan worden) de  $S_{\text{NaCl}}$ - en  $S_{\text{HCl}}$ -cijfers in wezen identiek zijn. Dit is slechts min of meer toevallig het geval; tegen elkander gerichte invloeden heffen elkaar op. De MgO-cijfers van de 4e en 6e kolom laten reeds zien, dat er in 0,1 n HCl belangrijk meer magnesia uit den humus in oplossing is gegaan dan in de 1 n NaCl oplossing werd gevonden. Hiertegenover staat b.v. weer, dat de  $S_{\text{HCl}}$ -cijfers verlagend beïnvloed zullen zijn door een daarvoor gunstige verhouding tusschen de fosfaationen en het gehalte aan sesquioxyden in de zoutzure oplossing, hetgeen vooral bij de hooge slakkenmeelgiften voor den dag zal komen. Het is dan ook zeker niet aan analysefouten toe te schrijven, dat het  $S_{\text{NaCl}}$ -cijfer van het monster „1200 slak”, hooger is dan het overeenkomstige  $S_{\text{HCl}}$ -cijfer, terwijl bij het monster „1000 CaCO<sub>3</sub>” juist het tegenovergestelde het geval blijkt te zijn. Met het oog op het tweede gedeelte van deze mededeeling is het echter wel van belang er even den nadruk op te leggen, dat de overeenstemming tusschen de  $V_{\text{HCl}}$ - en  $V_{\text{NaCl}}$ -cijfers practisch meevalt, zoodat bij de aldaar te houden beschouwingen de  $V_{\text{HCl}}$ -cijfers wel gebruikt mogen worden, vooral, wanneer er met statistisch gemiddelde cijfers gewerkt wordt.

De CaO-cijfers van de derde en vijfde kolom van tabel 9 B loopen sterk uiteen. Wanneer wij de cijfers der gekalkte monsters vergelijken met die van den onbehandelden grond, blijkt duidelijk, dat er in de monsters, waaraan slakkenmeel werd toegediend, slakkenmeelresten aanwezig waren. Immers de kalk daarvan zal wel in HCl, maar niet in 1 n NaCl oplosbaar zijn. Wanneer wij de gevonden CaO-cijfers omrekenen op den onontmengden grond en het CaO-cijfer, dat gemiddeld in de objecten „0, 250 CaCO<sub>3</sub>, en 1000 CaCO<sub>3</sub>” is gevonden, in mindering brengen, vinden wij voor de aan slakkenmeelresten gevonden CaO in de monsters „400 slak” en „1200 slak” resp. 1,0 en 8,2 millival CaO per 100 g drogen grond. Deze cijfers komen zeer aardig overeen met de cijfers, die wij langs anderen weg hiervóór berekenden. De gevonden cijfers zijn dus een bevestiging van de aanwezigheid van slakkenmeelresten in den grond en zijn tevens een aardige aanwijzing, dat de scheiding in „humus” en „zand” met CCl<sub>4</sub> zeer regelmatig is gegaan, zoodat de samenstelling van het zand in „humus” ook wel gelijkgesteld mag worden met de samenstelling van het zand in de fractie „zand”. De  $S_{\text{HCl}}$ -cijfers van tabel 9 B geven nog een aardige bevestiging van de CaO-cijfers der 5e kolom. De negatieve cijfers, welke voor de in de NaCl-oplossing gevonden uitwisselbare basen worden vermeld, zijn aan analysefouten toe te schrijven. De iets hoogere CaO-cijfers voor de objecten „1200 slak” en „1000 CaCO<sub>3</sub>” wijzen op aanwezigheid van resten slakkenmeel resp. CaCO<sub>3</sub>, waarvan nog een klein gedeelte in de NaCl-oplossing terecht gekomen is.

De T-cijfers van den humus van den met slakkenmeel gekalkten grond worden lager gevonden, naar mate er meer slakkenmeel werd toegediend (zie de kolommen 9 en 12 van tabel 9 A). Dit is dus ook weer een bevestiging van het feit, waarop met betrekking tot de 9e kolom van tabel 3 werd gewezen. Wij komen hierop nog nader terug, wanneer de in dit hoofdstuk besproken cijfers in verband worden gebracht met de analysecijfers der waterige oplossing (zie het volgend hoofdstuk).

De vergelijking der gevonden cijfers in tabel 9 C is als een proef op de som te beschouwen voor de uitvoering der verschillende analyses. De voor den onontmengden grond uit de analysecijfers van „humus” en „zand” berekende waarden komen over het algemeen zeer aardig overeen met de in de verschillende monsters direct bepaalde cijfers. Een uitzondering maken de CaO-cijfers van de NaCl-extracten. De berekende cijfers zijn over de geheele linie lager dan de direct bepaalde. Aangezien het verschil, percentsgewijze beschouwd, zeer constant is, n.l. 25 %, schrijven wij dit toe aan de omstandigheid, dat de extractie van den „humus” met de NaCl-oplossing niet lang genoeg werd voortgezet (de hoeveelheid van de aan humus gebonden uitwisselbare basen is zeer groot). Gezien de beperkte nauwkeurigheid, waarmede grondanalyses, waarbij vele evenwichtsfactoren een rol spelen, zich laten uitvoeren, kan er tevredenheid bestaan over de overeenstemming, welke bij dit onderzoek wordt gevonden.

Resumeerende merken wij op, dat er wel zeer overtuigend wordt aangetoond, dat er belangrijke hoeveelheden ijzer, aluminium en fosforzuur in het humuscomplex van dezen humus-zandgrond zijn gebonden en dat er bovendien nog belangrijke hoeveelheden fosfaationen van een toegediende bemesting gebonden kunnen worden. De hoeveelheid van in den grond achtergebleven slakkenmeelresten kan verder door analyse van de  $\text{CCl}_4$ -scheidingsproducten „humus” en „zand” zeer aardig worden vastgesteld. Tenslotte treedt de daling van het T-cijfer van den humus door toediening van slakkenmeel duidelijk aan het licht.

#### **De samenstelling van het waterig extract en de onder verschillende proefomstandigheden bepaalde pH-cijfers van extract en suspensie**

Het is bekend, dat de pH van den grond ten zeerste afhankelijk is van de proefomstandigheden, waaronder dit cijfer wordt bepaald. Voor het hier besproken geval leek het ons van belang om vooral te letten op den invloed van het verschil in electrolytconcentratie van de grondoplossing bij de slakkenmeelserie resp. koolzure kalkserie. Immers door toediening van fosfaten zal het gehalte aan in water oplosbaar fosforzuur stijgen. Tabel 10 geeft

TABEL 10

Proefobject (Versuchs- objekt)	Waterig extract bij kamer- temperatuur (Analyse des wässerigen Bodenauszuges)			N°. van de analyse van de kalkproef	Waterig extract bij kamer- temperatuur (Analyse des wässerigen Bodenauszuges)		
	pH	in millival per 100 g drogen grond (mA pro 100 G des Trockenbodens)			pH	in millival per 100 g drogen grond (mA pro 100 G des Trockenbodens)	
		CaO	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>			CaO	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>
<b>Slakkenmeelserie</b> (Serie des Thomasmehls)							
Ongekalkt . . .	5,45	0,40	0,32	27726	4,6	0,26	0,54
200 mg slak	5,7	0,54	0,67	27728	4,85	0,33	0,50
800 " "	6,1	0,90	1,51	27729	5,45	0,46	0,38
1600 " "	6,35	1,38	1,62	27731	6,35	0,64	0,18
3500 " "	6,85	1,81	1,50	27732	6,95	0,93	0,08
<b>Koolzure-kalkserie</b> (Serie des kohlensauereren Kalkes)							
125 mg CaCO <sub>3</sub>	5,95	0,49	0,30	<i>(Einige Bodenproben eines Kalkversuchs auf unserem Versuchsboden. Diese Ana- lysedaten werden im Folgenden benutzt)</i>			
500 " "	6,65	0,71	0,09				
750 " "	6,95	1,06	0,04				

de gehalten aan CaO en P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, omgerekend in millival per 100 g grond, van extracten, die t. a. v. schudverhouding en tijd van staan met de oplossing tijdens de pH-bepaling te vergelijken zijn, terwijl in fig. 9 de gegevens grafisch worden weergegeven. Voor de bepaling van de fosforzuurcijfers werd de suspensie door een membraanfilter gefiltreerd om een heldere oplossing te verkrijgen. De pH's der waterige extracten werden tevens bepaald. Het blijkt, dat de electrolytconcentratie van de waterige oplossingen der slakkenmeelserie inderdaad hooger is dan die van de koolzure kalkserie. Wanneer men bedenkt, dat 1 millival per 100 g grond overeenkomt met een concentratie van 0,001 normaal, valt het direct reeds te betwijfelen, of de gevonden verschillen in electrolytconcentratie de pH-verschillen tusschen slakkenmeelserie en koolzure kalkserie, bij gelijke S-cijfers beschouwd, zullen kunnen verklaren.

Het is bekend, dat de aanwezigheid van een neutraal zout in de bodemsuspensie de pH van deze suspensie doet dalen; de kationen van de zoutoplossing wisselen daarbij voor een gering bedrag uit tegen de waterstofionen van den humus. Wanneer men een geringe hoeveelheid van een neutraal zout aan een electrolytvrije grondsuspensie toevoegt, kan de invloed daarvan op de pH belangrijk zijn; grondmonsters, die niet speciaal daarvoor geprepareerd

zijn, geven echter geen electrolytvrije suspensie, zoodat dan de invloed van toegediende concentratie's, waarom het hier gaat, reeds belangrijk lager is.

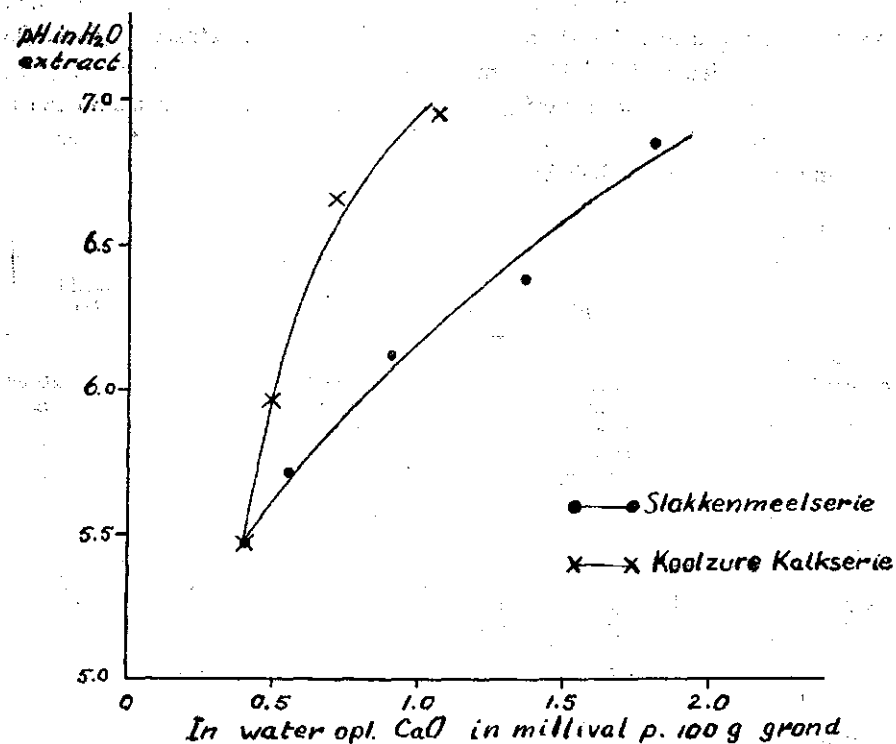


Fig. 9. De samenhang tusschen de pH en het kalkgehalte van de waterige extracten der monsters van de slakkenmeelserie resp. koolzure kalkserie. De in water oplosbare kalkhoeveelheid is bij dezelfde pH voor de slakkenmeelserie belangrijk hoger dan voor de CaCO<sub>3</sub>-serie.

Abb. 9. Der Zusammenhang zwischen der pH-Zahl (Ordinate) und dem Kalkgehalt (Abszisse) in den wässrigen Auszügen der Bodenproben. Es ergibt sich, dass das Verhältnis zwischen den Kalk- und Wasserstoffionen Konzentrationen der wässrigen Auszüge bei der Thomasmehlserie höher ist als bei der Kalziumkarbonatserie. Dieser Faktor hat einen erhöhenden Einfluss auf die V-Zahlen von den Bodenproben der Thomasmehlserie.

Wij komen op de orde van grootte daarvan nog nader terug. Verder moet men bedenken, dat wij hier niet vn. te maken hebben met een neutraal zout in de grondsuspensie, maar met een fosfaat, dus met een zout van een zwak zuur, zoodat de uitgewisselde waterstofionen voor een gedeelte worden weggebufferd. Een middel om den invloed van kleine verschillen in de zoutconcentratie van de grondsuspensie op de pH van den grond te elimineeren wordt gevonden in de meting van de pH, hetzij in den uitge-

wasschen grond of in een suspensie, waaraan een hooge concentratie aan zouten is toegevoegd, waarvoor dan in den regel een éénnormalige KCl-oplossing wordt gebruikt. Wij hebben beide metingen uitgevoerd en bovendien nog pH-metingen in het waterige extract en in het KCl-extract verricht. De resultaten worden in tabel II vermeld. Wij zullen hierop wat nader ingaan, omdat daarmee ook weer aardige kanten van het chemisch grondonderzoek aan den dag treden, en tevens de kwestie, waarom het hier gaat, weer van een andere zijde wordt belicht.

TABEL II

Proefobject ( <i>Versuchsobjekt</i> ; die gegebenen Mengen Thomasmehls bezw. CaCO <sub>3</sub> pro 100 G des Bodens)	pH-cijfers, onder verschillende omstandigheden bepaald ( <i>pH-Zahlen, bestimmt unter verschiedenen Umstände</i> )				
	Waterige suspensie ( <i>In wässriger Suspension</i> )	1 n KCl-suspensie ( <i>In 1 n KCl-Suspension</i> )	Na uitwasschen met water ( <i>In wässriger Suspension nach Auswaschen des Bodens mit Wasser</i> )	Waterig extract ( <i>In wässrigem Auszuge</i> )	KCl-extract ( <i>In einem Auszug der 1 n KCl-Suspension</i> )
0 . . . . .	4,55	3,8	5,03	5,45	4,25
200 mg slak . . .	4,82	4,15	5,28	5,7	4,7
400 " " . . .	5,07	4,38	5,4	5,8	5,1
800 " " . . .	5,45	4,9	5,8	6,1	5,62
1200 " " . . .	5,85	5,3	6,15	6,3	5,87
1600 " " . . .	6,0	5,48	6,3	6,37	5,97
3500 " " . . .	6,65	6,35	7,03	6,85	6,55
125 mg CaCO <sub>3</sub> . .	4,98	4,28	5,43	5,95	4,83
250 " " . . .	5,35	4,6	5,8	6,25	5,35
500 " " . . .	6,15	5,45	6,35	6,65	6,02
750 " " . . .	6,63	6,0	6,77	6,95	6,3
1000 " " . . .	7,1	6,75	7,25	7,35	6,97

Fig. 10 geeft den samenhang tusschen de pH, op de gebruikelijke wijze in de waterige grondsuspensie bepaald, eenerzijds en de pH, bepaald in een 1 n KCl-suspensie, resp. ook bepaald in een waterige suspensie na uitwasschen van den grond, anderzijds; de slakkenmeeserie en de koolzure kalkserie worden door aparte teekens onderscheiden.

Het is duidelijk, dat toevoeging van KCl aan de suspensie een belangrijke daling in de pH teweegbrengt (maximaal 0,7 pH-eenheden); deze daling is voor de koolzure kalkserie wat grooter dan voor de slakkenmeeserie. Men is allicht geneigd om het verschil in dit opzicht tusschen de beide proefserie's aan het verschil in electrolytconcentratie's der monsters toe te schrijven, maar men moet hiermede toch voorzichtig zijn. Het is ook zeer goed mogelijk, dat

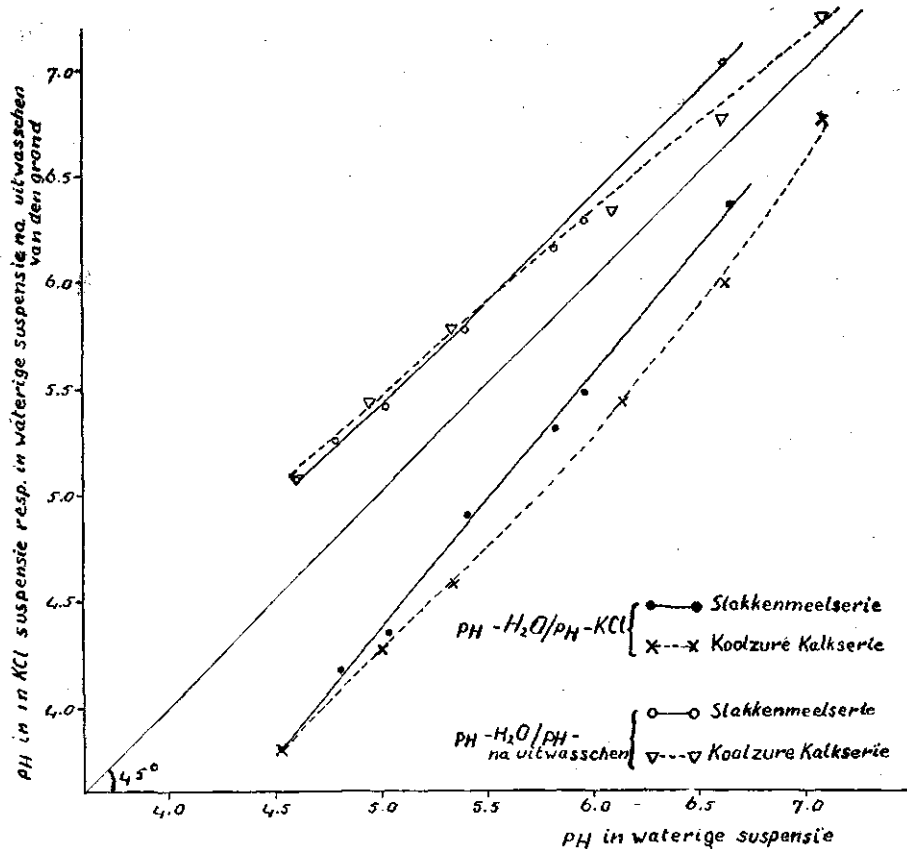


Fig. 10. De samenhang tusschen de pH, gemeten in de waterige suspensie en de in 1 n KCl suspensie gemeten pH wordt voor de monsters der slakkenmeelserie weergegeven door een door de punten getrokken ononderbroken gemiddelde lijn en voor de monsters der koolzure kalkserie door een door de kruisjes getrokken gearceerde lijn. De ononderbroken lijn door de cirkeltjes, resp. de gearceerde lijn door de driehoekjes geeft een samenhang aan tusschen de pH van de waterige suspensie en de pH van de waterige suspensie van den uitgewasschen grond resp. voor de monsters der slakkenmeelserie en der koolzure kalkserie.

Abb. 10. Die ununterbrochene Linie durch die Punkte bzw. die gestrichelte Linie durch die Kreuzchen gibt den Zusammenhang zwischen der pH-Zahl der wässerigen Suspension (die Abszisse) und der in einer 1 n KCl Lösung gemessenen pH-Zahl (die Ordinate) bzw. bei den Bodenproben der Thomasmehlserie und der Kalziumkarbonatserie. Die pH-Zahlen der Phosphatmeelserie werden von der hinzugefügten KCl Menge weniger herabgesetzt als die pH-Zahlen der Kalziumkarbonatserie. Dieser Unterschied weist hin auf einen Unterschied betreffs der in Wasser löslichen Salzen zwischen den Bodenproben der Phosphatserie bzw. der Kalziumkarbonatserie. Zum Teil wird dieser Unterschied auch veranlasst vom pH-erhöhenden Einfluss der aktiven Phosphatmehlresten in den Bodenproben, welche besonders auf die pH-Zahlen der 1 n KCl Suspension ausgeübt wird.

Die ununterbrochene Linie durch die Kreise bzw. die gestrichelte Linie durch die Dreiecke gibt den Zusammenhang zwischen der pH-Zahl der wässerigen Suspension (die Abszisse) und der pH-Zahl, gemessen in einer wässerigen Suspension der ausgewaschenen Proben bzw. bei den Bodenproben der Thomasmehlserie und der Kalziumkarbonatserie. Die pH-Zahl wird im allgemeinen vom Auswaschen erhöht und zwar um so mehr desto höher der Gehalt an im Wasser löslichen Salzen ist. Der Unterschied zwischen den beiden Serien ist sehr gering und nur anwesend bei den hohen Düngestoffgaben.

de door de KCl-oplossing uitgewisselde waterstofionen in het fosfaatmilieu beter weggebufferd worden of dat wellicht de nog in den grond aanwezige slakkenmeelresten hierbij een rol spelen. Deze laatste invloed zou dan ook een rol spelen bij de hoogste koolzure kalkgift; immers daarbij werden nog koolzure kalkresten in het monster aangetroffen. Hoewel nu weliswaar steeds wordt waargenomen, dat het verschil tusschen pH-H<sub>2</sub>O en pH-KCl bij hoogere pH's kleiner wordt, treft het hier toch wel, dat de lijn bij de hoogste koolzure kalkgift wel zeer sterk afbuigt.

Het uitwasschen der grondmonsters heeft een verhooging van de pH der waterige suspensie tengevolge gehad; de suspensie is door het uitwasschen armer aan electrolyten geworden (het verschil bedraagt maximaal 0,4 pH-eenheden en wordt naar hooger pH kleiner). Er is over het grootste gedeelte van het traject practisch geen verschil in dit opzicht tusschen de beide proefserie's aanwezig; alleen bij de hoogste slakkenmeelgift wordt na uitwasschen relatief een wat hoogere pH gevonden. Men krijgt uit dit verloop den indruk, dat alleen de pH verlagende invloed van de electrolytconcentratie, welke vóór de toediening van slakkenmeel resp. koolzure kalk aan den grond in de waterige suspensie aanwezig was, tengevolge van het uitwasschen is verdwenen. Het lijkt ons verder zeker niet buitengesloten, dat de calcium-fosfaten, die door toediening van slakkenmeel in de vloeistoffaze van de suspensie aanwezig zijn, na het uitwasschen door dissociatie van de P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-humus-verbinding voor een groot deel weer worden nageleverd; de vermindering van het fosfaatgehalte der oplossing zou dan bij de hoogste slakkenmeelgift het sterkst zijn.

Fig. 11 geeft grafisch den samenhang tusschen de pH, op de gebruikelijke wijze in de waterige suspensie bepaald, en de pH-cijfers, die in de waterige resp. 1 n KCl extracten zijn verkregen.

De pH-cijfers der waterige extracten zijn belangrijk hooger dan de pH's, in de suspensie gemeten. Men heeft hierbij met het zgn. suspensie-effect te maken. De pH van een suspensie wordt niet alleen bepaald door de waterstof-ionenconcentratie der vloeistoffaze, maar wordt tevens beïnvloed door de aan het colloïdale klei-humuscomplex geadsorbeerde kationen. Het is nu wel interessant, dat er een duidelijk verschil in dit suspensie-effect bestaat tusschen de slakkenmeelserie en de koolzure kalkserie. Bij dezelfde pH van het waterig extract wordt voor de slakkenmeelserie een hoogere pH in de suspensie gevonden dan voor de koolzure kalkserie. Dit wijst er dus op, dat bij denzelfden zuurgraad van de waterige oplossing het colloïdale complex van de slakkenmeelserie rijker is aan basische kationen dan de humus der monsters van de koolzure kalkserie. Het probleem, waarom het hier gaat, manifesteert zich dus kwalitatief ook op deze wijze.



De samenhang tusschen de pH, in waterige suspensie bepaald, en de pH-cijfers der overeenkomstige KCl-extracten, welke tevens in fig. 11 is

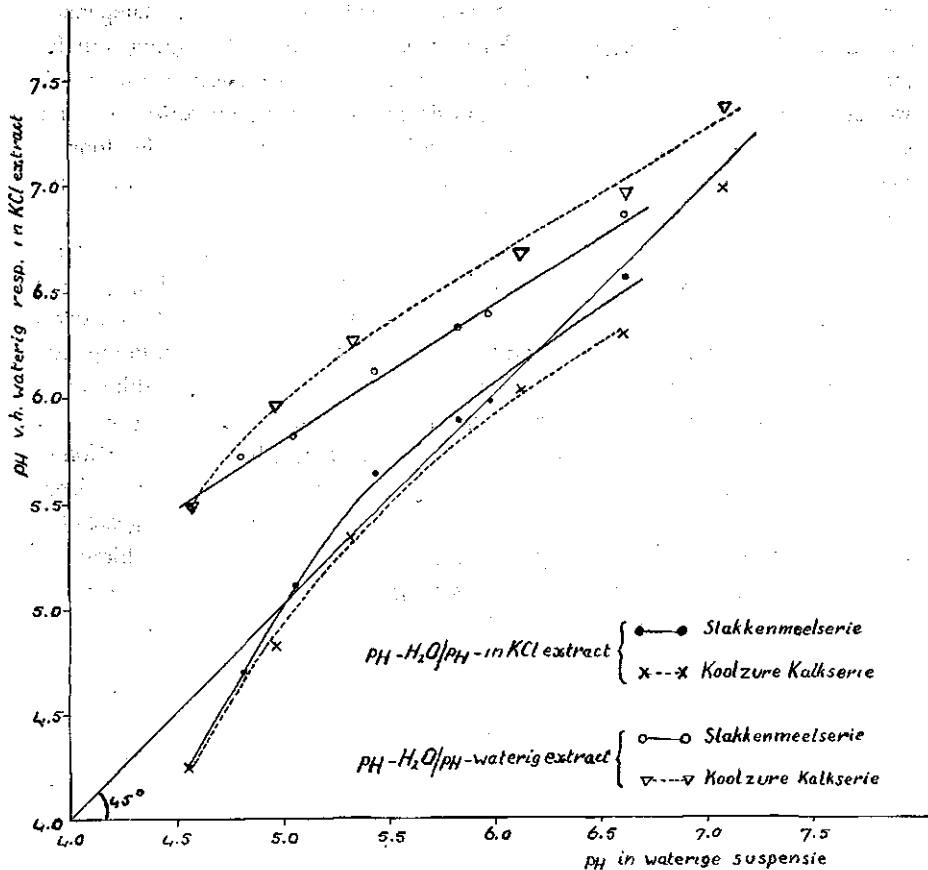


Fig. 11. De ononderbroken lijn door de cirkeltjes, resp. de gearceerde lijn, door de driehoekjes geeft den samenhang aan tusschen de pH van de waterige suspensie en de pH van het waterig extract, resp. van de monsters der slakkenmeelserie, en der koolzure kalkserie. De ononderbroken lijn door de punten, resp. de gearceerde lijn door de kruisjes geeft den samenhang aan tusschen de pH van de waterige suspensie en de pH van het 1 n KCl extract, resp. voor de slakkenmeelserie, en de koolzure kalkserie.

Abb. 11. Die ununterbrochene Linie durch die Kreise bzw. die gestrichelte Linie durch die Dreiecke gibt den Zusammenhang zwischen der pH-Zahl der wässrigen Suspension (die Abszisse) und der pH-Zahl des wässrigen Bodenauszugs bzw. bei der Phosphatmehlsrie und der Kalziumkarbonatserie. Der Unterschied zwischen den beiden Serien weist hin auf einen grösseren Suspensionseffekt bei der Karbonatserie als bei der Phosphatserie (der Gehalt an austauschfähigen Basen ist bei derselben pH-Zahl des wässrigen Bodenauszugs am höchsten bei der Phosphatserie).

Die ununterbrochene Linie durch die Punkte bzw. die gestrichelte Linie durch die Kreuzchen gibt den Zusammenhang zwischen der pH-Zahl der wässrigen Suspension (die Abszisse) und der pH-Zahl des 1 n KCl Bodenauszugs bzw. bei der Phosphatserie und bei der Karbonatserie. Es gibt denselben Unterschied zwischen den beiden Serien wie bei der pH-Bestimmung in einer 1 n KCl Suspension (siehe Abb. 10).

afgebeeld, geeft, voorzover het de verschillen tusschen de slakkenmeel- en koolzure kalkserie's in dit opzicht betreft, een weerspiegeling te zien van het verband tusschen  $\text{pH-H}_2\text{O}$  en  $\text{pH-KCl}$  (beide bepalingen in suspensie), dat in fig. 10 wordt weergegeven. Hier treedt de abnormale ligging van het punt, dat van de hoogste bekalking van de koolzure kalkserie afkomstig is, wel zeer duidelijk aan het licht, zoodat de reeds eerder gemaakte veronderstelling, dat de bekalkingsresten bufferend zouden werken op de door de overmaat aan  $\text{K}^+$ -ionen uitgewisselde waterstofionen, belangrijk aan zekerheid wint.

In verband met de beschouwingen, welke wij hiervoor gaven over het suspensie-effect in waterige oplossing, is het leerzamer om de  $\text{pH}$ 's, gemeten in een  $\text{KCl}$ -suspensie, eens uit te zetten tegen de  $\text{pH}$ -cijfers der  $\text{KCl}$ -extracten. Dit is in fig. 12 geschied. Het suspensie-effect treedt ook hier duidelijk aan den dag. Er is echter praktisch geen verschil aanwezig tusschen de slakkenmeel- en koolzure kalkserie. Dit wil dus zeggen, dat er door toediening van een overmaat aan zouten geen meetbaar verschil meer zou bestaan in kationenbezetting van het colloïdale humuscomplex tusschen de slakkenmeelserie en koolzure kalkserie. De in het begin van deze mededeeling geschetste anomalie tusschen  $\text{pH}$ - en  $\text{V}$ -cijfers der monsters, die resp. met slakkenmeel en koolzure kalk waren bekalkt, zou dus volgens dit resultaat terug te voeren zijn op een grootere zoutconcentratie in het bodemvocht der monsters van de slakkenmeelserie, welke invloed door een overmaat aan kationen van een neutraal zout geëlimineerd zou kunnen worden. Uit deze redeneering zou dan voortvloeien, dat er geen verschil meer zou mogen bestaan tusschen de monsters der beide proefserie's, wanneer de  $\text{pH-KCl}$  uitgezet zou worden tegen het  $\text{S}_{\text{NaCl}}$ -cijfer. De linker helft van fig. 13 brengt dezen samenhang in beeld. Wij hebben ter vergelijking den samenhang tusschen de  $\text{pH}$ 's, in waterige suspensie gemeten en de  $\text{S}_{\text{NaCl}}$ -cijfers in de rechter helft van de figuur afgebeeld; de  $\text{pH}$ -cijfers van beide grafieken zijn vlak na elkaar gemeten (dus het best vergelijkbaar) en worden in tabel II genoemd. Het blijkt nu, dat de vervanging van de  $\text{pH-H}_2\text{O}$  door de  $\text{pH-KCl}$  het verschil in  $\text{pH-V}$  samenhang tusschen slakkenmeel- resp. koolzure kalkserie wel kleiner maakt, maar niet doet verdwijnen. Er is dus een tegenstrijdigheid tusschen den samenhang, die hier gevonden wordt en het verband, dat op grond van de resultaten der vergelijking tusschen de  $\text{pH}$ 's, gemeten in een  $1\text{ n}$   $\text{KCl}$ -suspensie resp. in het  $1\text{ n}$   $\text{KCl}$ -extract werd vermoed.

Bij het chemisch grondonderzoek zijn er in den regel hypothese's genoeg, welke ter verklaring van een tegenstrijdigheid naar voren gebracht kunnen worden. Wij moeten het t. a. v. het nu naar voren gebrachte punt helaas bij veronderstellingen laten. Het lijkt ons zeer wel mogelijk, dat de in de

monsters nog aanwezige slakkenmeelresten een relatief wat te hoge pH voornamelijk in het KCl-extract veroorzaakt hebben; deze veronderstelling

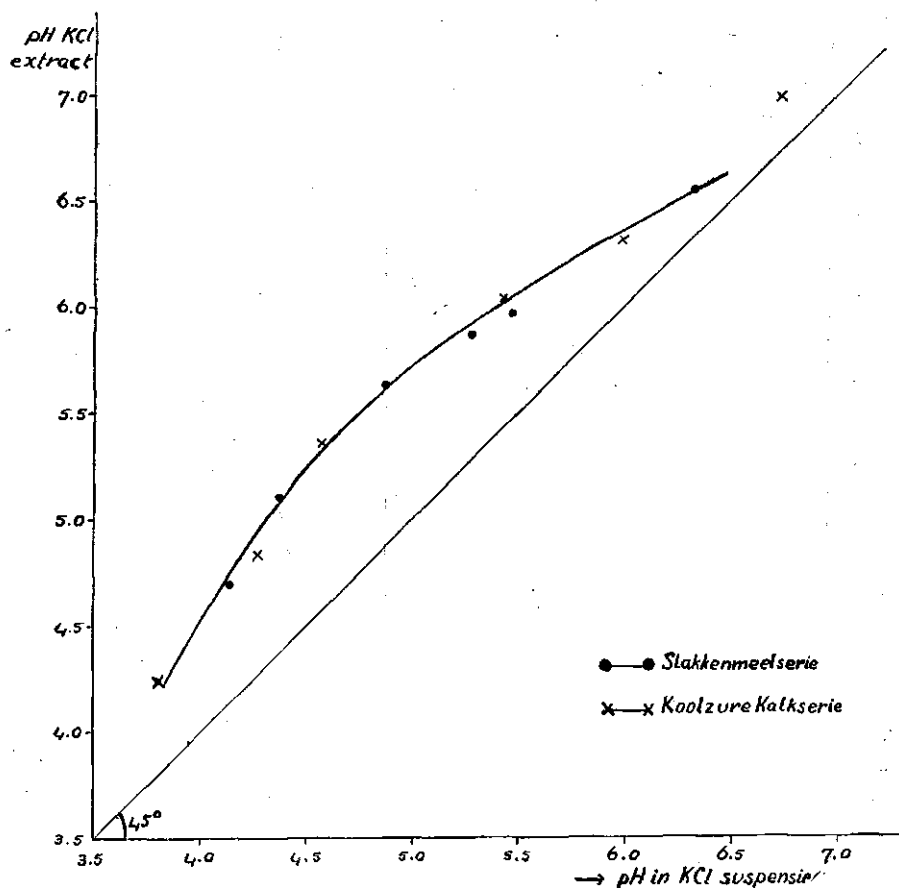


Fig. 12. De samenhang tusschen de pH, gemeten in een 1 n KCl suspensie en de pH van het 1 n KCl extract zoowel voor de slakkenmeelserie als voor de carbonaatserie.

Abb. 12. Der Zusammenhang zwischen der pH-Zahl der 1 n KCl Suspension (die Abszisse) und der pH-Zahl des 1 n KCl Bodenausuges (die Ordinate) bzw. bei der Phosphatserie (die Punkte) und bei der Karbonatserie (die Kreuzchen). Es gibt keinen Unterschied zwischen den beiden Serien und also keinen Unterschied betreffs des Suspensionseffekts. Wir sind der Meinung dass dieser Unterschied im Suspensionseffekt auch bei diesen Ergebnissen anwesend ist, aber aufgehoben wird vom pH-erhöhenden Einfluss der Phosphatmeelresten im Boden, welche besonders auf die pH-Zahlen des 1 n KCl Bodenausuges ausgeübt wird (siehe auch den hohen pH-Wert der Bodenprobe mit der höchsten Karbonatgabe; in dieser Probe sind aktive Karbonatreste anwesend).

wordt dan gemaakt naar analogie van de wel zeer duidelijke abnormale pH-verhoging door aanwezigheid van koolzure kalkresten in het hoogst-

gekalkte proefobject, waarop wij reeds eerder wezen. Eliminatie van dezen eventueelen invloed zou de stippenserie in fig. 12 zóó verschuiven t. o. v.

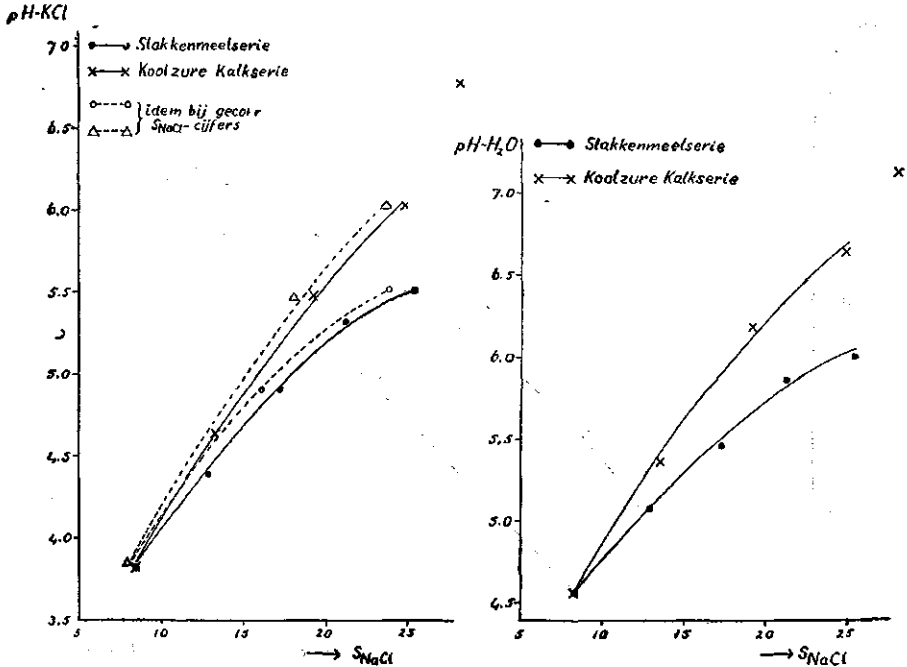


Fig. 13. In de linkerhelft van de figuur geven de doorgetrokken lijnen den samenhang tusschen  $S_{NaCl}$  en de pH, gemeten in een 1 n KCl suspensie, zoowel voor de karbonaatserie als voor de slakkenmeelserie. Bij de gearceerde lijnen is een correctie op de  $S_{NaCl}$  cijfers aangebracht voor het in water oplosbaar kalkgehalte.

De rechterhelft van de figuur geeft een analogen samenhang tusschen  $S_{NaCl}$  en de in een waterige suspensie gemeten pH.

Abb. 13. Die rechte Hälfte der Abbildung gibt den Zusammenhang zwischen der Summe der austauschfähigen Basen (die Abszisse) und der pH-Zahl der wässerigen Suspension (die Ordinate) bei der Phosphatserie (die Mittellinie der Punkte) bzw. bei der Karbonatserie (die Mittellinie der Kreuzchen).

Die linke Hälfte der Abbildung gibt den Zusammenhang zwischen  $S_{NaCl}$  (die Abszisse) und der pH-Zahl der 1 n KCl Suspension (die Ordinate) bzw. bei der Phosphatserie (die durchgezogene Mittellinie der Punkte) und bei der Karbonatserie (die Kreuzchen). Die gestrichelten Linien beziehen sich auf die  $S_{NaCl}$ -Zahlen, welche korrigiert wurden mit den in Wasser löslichen Kalkmengen.

Der Unterschied betreffs des pH- $S_{NaCl}$  Zusammenhanges zwischen den beiden Versuchsserien wird nicht aufgehoben, wenn die pH-Zahl in einer 1 n KCl Suspension statt in einer wässerigen Suspension gemessen wird, wird aber wohl geringer. Der Gehalt an im Wasser löslichen Salzen übt vielleicht wohl einen Einfluss aus auf den Unterschied im pH- $S_{NaCl}$ -Zusammenhang zwischen den beiden Versuchsserien, reicht aber gar nicht aus um das Problem zu erklären.

de kruisjes, dat er een beeld, soortgelijk aan de grafiek in de linker helft van fig. 13 zou ontstaan.

Een tweede veronderstelling ter verklaring van bovengenoemde tegenstrijdigheid heeft betrekking op een eventueelen systematischen invloed bij de bepaling der  $S_{NaCl}$ -cijfers. De derde kolom van tabel 10 geeft de hoeveelheden CaO aan, welke er onder de omstandigheden van de pH-bepaling in oplossing aanwezig zijn. Bij de bepaling der uitwisselbare basen wordt deze kalk bij de uitwisselbare kalk gerekend, terwijl het voor het nagaan van den samenhang tusschen pH en S-cijfer juister zou zijn om de in water oplosbare kalk in mindering te brengen, vooral in dit geval, waar het blijkt, dat de in water oplosbare kalkhoeveelheid bij de slakkenmeelserie hooger is dan bij de koolzure kalkserie. Bij de gestreepte lijnen van de linker helft van fig. 13 is deze correctie aangebracht. De beide lijnen zijn dicht bij elkander gekomen, vooral bij de kleinere kalkhoeveelheden; er is echter nog geen sprake van een samenvallen. Men vraagt zich allicht af, of eliminatie van eventueele andere systematische foutenbronnen een geheel samenvallen teweeg zou kunnen brengen, zoodat er geen tegenstrijdigheid met het resultaat van fig. 12 zou overblijven. Wij zijn geneigd om aan het verschil, dat in fig. 13 tusschen de slakkenmeelserie en koolzure kalkserie naar voren komt, een wezenlijke beteekenis toe te kennen en komen hierop in het volgende hoofdstuk nader terug.

De afhankelijkheid van de hoeveelheid in water oplosbaar fosforzuur van de temperatuur van het oplosmiddel geeft nog een aardige aanwijzing omtrent den aard der fosfaatbinding in dezen grond. Het in water oplosbare fosforzuur wordt als basis voor bemestingsadviezen door het Bedrijfs-laboratorium voor Grondonderzoek bij 50° C bepaald, omdat over het algemeen bij extractie bij 50° C voor de verschillende gronden een grooter fosforzuurtraject wordt gevonden dan, wanneer bij kamertemperatuur geëxtraheerd wordt; de wat langer gerekte fosforzuurschaal is in verband met de reproduceerbaarheid van de bepaling voor advieswerk beter bruikbaar. Zoo zijn wij er toe gekomen om de extractie's bij 50° C en bij kamertemperatuur onderling te gaan vergelijken. De gevonden resultaten worden in tabel 12 vermeld.

De linker helft van tabel 12 geeft de fosforzuurcijfers, die op de slakkenmeel- resp. koolzure kalkserie betrekking hebben. Het is vanzelfsprekend, dat de gevonden gehalten voor de slakkenmeelserie veel hooger zijn dan voor de koolzure kalkserie; immers met slakkenmeel worden groote hoeveelheden fosforzuur toegediend. Het in water oplosbare fosforzuur daalt bij stijgende pH, hetgeen vooral bij de monsters der koolzure kalkserie zeer sprekend is. Het is merkwaardig, dat verhooging van de extractietemperatuur tot 50° C de fosforzuurcijfers slechts weinig doet stijgen. Deze stijging blijkt veel grooter te zijn, wanneer aan den grond ijzerfosfaat wordt toegevoegd.

TABEL 12

Proefobject (Veruchs- object)	pH van den grond (pH der Boden- probe)	In water oplosbaar $P_2O_5$ in mg per 100 g grond (Gehalt an $P_2O_5$ in wässrigem Auszuge in mG pro 100 G des Bodens)		Monsters van een kalk- proefveld op den humeuzen zandgrond (Boden- proben eines Kalk- versuchs auf diesem Sand- boden)	pH van den grond (pH der Boden- probe)	In water oplosbaar $P_2O_5$ in mg per 100 g grond (Gehalt an $P_2O_5$ in wässrigem Auszuge in mG pro 100 G des Bodens)	
		bij kamer- temp. (bei Zimmer- temp.)	bij 50° C (bei 50° C)			bij kamer- temp. (bei Zimmer- temp.)	bij 50° C (bei 50° C)
0 . . . . .	4,55	7½	10	65709	4,4	13½	17½
200 mg slak	4,8	16	20	65712	4,75	13	16½
800 " "	5,55	36	37	65714	5,35	11	15
1600 " "	6,1	38	39	65716	6,05	6½	9
3500 " "	—	35	31	<p><math>FePO_4</math> 2 aq toegevoegd, aequivalent aan object „1600 mg slak“. (<math>FePO_4</math> 2 <math>H_2O</math> wurde den Bodenproben hinzugefügt in einer Menge aequivalent dem Versuchsobjekte „1600 mG Thomas- mehls“)</p>			
125 mg $CaCO_3$	4,95	7	9½	65709	4,4	17	37½
500 " "	6,05	2½	4	65712	4,75	16	31½
750 " "	6,5	1	2	65714	5,35	13	26½
				65716	5,9	9	25

De gevonden resultaten worden in de rechter helft van tabel 12 vermeld. Het betreft hier grondmonsters, die van een kalkproef op dezen zelfden humeuze zandgrond afkomstig zijn (een vakkenproef op het terrein van het Rijkslandbouwproefstation). De fosforzuurcijfers van deze monsters zijn over het geheele pH-traject wat hooger dan de overeenkomstige cijfers der koolzure kalkserie, omdat er bij de vakkenproef in de jaren vóór deze bemonstering flink met fosfaat bemest is. Het gaat hier echter om den invloed van toediening van ijzerfosfaat op de gehalten aan in water oplosbaar fosfaat, bepaald zoowel bij kamertemperatuur als bij 50° C. Er werd een hoeveelheid ijzerfosfaat aan de monsters toegevoegd, welke aequivalent was met de hoeveelheid fosfaat, die in 1600 mg slakkenmeel per 100 g grond aanwezig was. Na toediening van het ijzerfosfaat werd de grond bevochtigd en daarna weer aan de lucht gedroogd. De fosforzuurcijfers blijken slechts weinig verhoogd te zijn, wanneer er bij kamertemperatuur geëxtraheerd wordt; verhooging der extractietemperatuur tot 50° C doet de oplosbaarheid in water zeer sterk

toenemen. Er moet dus een principieel verschil zijn tusschen de wijze, waarop het fosfaat van slakkenmeel door den grond wordt gebonden en de wijze, waarop het toegediende ijzerfosfaat in den grond is achtergebleven. In verband ook met de vele gegevens, die in het voorgaande medegedeeld zijn, ligt het voor de hand om het nu geschetste verschil in gedrag van de fosfaatoplosbaarheid t. o. v. temperatuursverhoging toe te schrijven aan het feit, dat het fosforzuur uit slakkenmeel voor een belangrijk gedeelte in het humus-complex wordt gebonden, terwijl het ijzerfosfaat als zoodanig in den grond achterblijft. De dissociatiegraad van de humus-fosfaat adsorptieve verbinding zal dan betrekkelijk weinig van de temperatuur afhankelijk zijn in tegenstelling met de oplosbaarheid van de hechtere ijzerfosfaatverbinding. Het is wel aardig, dat men ook langs dezen weg tot de aanname van een humus-fosfaat verbinding kan komen.

**De afhankelijkheid van den verzadigingsgraad van het basenbindend complex van de verhouding der calcium- en waterstofionenconcentratie's in oplossing. De daling van het basenbindend vermogen van den grond (het T-cijfer) door toediening van fosfaat**

In de vorige hoofdstukken werd uitvoerig stilgestaan bij de chemische samenstelling van het colloïdale humuscomplex der grondmonsters van de koolzure kalk- resp. slakkenmeelserie en verder ook eenigermate bij de analysecijfers, welke in de waterige extracten werden gevonden. In het direct hieraan voorafgaande hoofdstuk werd reeds in een enkel opzicht verband gelegd tusschen de samenstelling van het extract en den verzadigingsgraad van den humus. De beschouwingen werden toegespitst op den invloed van verschillende factoren op de pH en het V-cijfer. De samenhang tusschen de samenstelling van het humuscomplex en die van de zich daarmede in evenwicht bevindende waterige oplossing wordt echter algemeen gesteld, wanneer wij uitgaan van een fundamenteel feit op het gebied der uitwisseling van kationen n.l., dat de verhouding der kationen in het complex een functie is van de overeenkomstige verhouding in de oplossing. Onze experimenteele gegevens zijn nog lang niet volledig genoeg om een dergelijk functioneel verband voor de hier besproken kwestie exact uit te werken. Wij kunnen wel de richting aangeven, waarin de oplossing gezocht moet worden en de oplossing eenigermate benaderen. Wij zullen dan den samenhang nagaan van de verhoudingen tusschen calcium- en waterstofionen in de oplossing en in het basenbindend humuscomplex. De invloed van de andere kationen wordt dan verwaarloosd, terwijl er ook in ander opzicht nog wel benaderingen zullen worden toegelaten.

Het hierboven genoemde functioneele verband wordt door bijv. ROTHMUND en KORNFELD <sup>1)</sup> als volgt geformuleerd:  $\frac{(K_1)_s}{(K_2)_s} = k \left( \frac{(K_1)_l}{(K_2)_l} \right)^{1/p}$  ( $K_1$  en  $K_2$  kationen;  $s$  en  $l$  resp. vaste en vloeibare fase;  $k$  en  $p$  constanten). Voor de uitwisseling tusschen één- en tweewaardige ionen vond LORENZ WEISZ <sup>2)</sup> de volgende experimenteele formule:  $\frac{(A)_s^2}{(B)_s} = k \left( \frac{(A)_l^2}{(B)_l} \right)^{1/p}$  ( $A$  en  $B$  resp. één- en tweewaardige kationen;  $s$  en  $l$  resp. vaste en vloeibare fase;  $k$  en  $p$  constanten). Het is duidelijk, dat volgens eerstgenoemde formule de ligging van het evenwicht onafhankelijk is van de verdunning, terwijl volgens de tweede formule er een verschuiving van het kationevenwicht tusschen vloeibare en vaste fase plaats grijpt, wanneer de grondsuspensie wordt verdund.

Voor ons geval, waar het dus vooral gaat om de uitwisseling tusschen  $Ca^{++}$ -ionen en  $H^+$ -ionen, hebben wij allereerst nagegaan, welke machts-exponent in den teller van de formule van WEISZ het best gebruikt zou kunnen worden. Wij hebben hieromtrent proeven genomen met grondmonsters van een kalkproef op den zelfden humeuzen zandgrond (deze proef werd hiervoor reeds eerder genoemd), als waarmede de proeven met slakkenmeel en koolzure kalk werden genomen. Stijgende hoeveelheden calciumchloride werden toegevoegd aan grondmonsters met verschillend V-cijfer. Toevoeging van  $CaCl_2$  aan de grondsuspensie doet de pH daarvan lager worden, terwijl tevens de pH van het waterig extract lager wordt. De toegevoegde calcium-ionen wisselen nl. uit tegen de waterstofionen van het colloïdale humus-complex. Er grijpt dus tevens een daling plaats van het T—S-cijfer. Deze laatste daling is echter zóó gering, dat ze ver binnen de foutengrens ligt van de door ons gevolgde methode ter bepaling van het T—S-cijfer. De verhouding tusschen de waterstof- en calciumionen in de vaste fase kan dus bij benadering als constant worden beschouwd. Wij krijgen dus te maken met de vergelijking:  $k \left( \frac{H^+}{Ca^{++}} \right)^{1/p} = C$

De machtsexponent  $n$  is dus de tangens van den hellingshoek, die den samenhang tusschen de logarithme van de calciumionenconcentratie en de logarithme van de waterstofionenconcentratie aangeeft. In tabel 13 worden de pH-cijfers en de calciumionenconcentratie's der waterige extracten van eenige grondmonsters, waaraan stijgende hoeveelheden calciumchloride

<sup>1)</sup> V. ROTHMUND en G. KORNFELD — *Z. f. anorg. und allg. Chemie* 103 (1918) blz. 129.

<sup>2)</sup> LORENZ WEISZ, Dissertatie, uitgegeven bij G. Springer, Budapest 1932. Zie ook G. BARBIER en R. CHAMINADE, *Soil Research* IV (1934) blz. 1.



TABEL 13

Berekeningen ter toetsing van de formule:  $k \left( \frac{H^{*n}}{Ca^{**}} \right)^{1/p} = C$  Zie verder hier-  
omtrent fig. 14

Berechnungen zur Prüfung der obigen Formel. Siehe weiter die Abb. 14

Nummer van het monster of van het object (Nummer der Bodenprobe oder des Versuchsobjekts)	Waterig extract bij schudverhouding 1 : 5 (Wässriger Auszug beim Schüttelverhältnisse 1 : 5)			
	pH	Ca** m.a. p. 100 g grond (m.A. pro 100 G des Bodens)	Log H* m.a. p. 100 g grond (m.A. pro 100 G des Bodens)	Log Ca**
27726 . . . . .	4,58	0,26	— 1,88	— 0,59
+ 0,001 n CaCl <sub>2</sub> . . . . .	4,27	0,76	— 1,57	— 0,12
+ 0,002 " " . . . . .	4,03	1,26	— 1,33	0,10
+ 0,004 " " . . . . .	3,92	2,26	— 1,22	0,35
+ 0,006 " " . . . . .	3,82	3,26	— 1,12	0,51
+ 0,010 " " . . . . .	3,75	5,26	— 1,05	0,72
27728 . . . . .	4,83	0,33	— 2,13	— 0,48
+ 0,001 n CaCl <sub>2</sub> . . . . .	4,52	0,83	— 1,82	— 0,08
+ 0,002 " " . . . . .	4,45	1,33	— 1,75	0,12
+ 0,004 " " . . . . .	4,33	2,33	— 1,63	0,37
+ 0,006 " " . . . . .	4,22	3,33	— 1,52	0,52
+ 0,010 " " . . . . .	4,17	5,33	— 1,47	0,73
27729 . . . . .	5,47	0,46	— 2,77	— 0,34
+ 0,001 n CaCl <sub>2</sub> . . . . .	5,23	0,96	— 2,53	— 0,02
+ 0,002 " " . . . . .	5,15	1,46	— 2,45	0,16
+ 0,004 " " . . . . .	4,98	2,46	— 2,28	0,39
+ 0,006 " " . . . . .	4,92	3,46	— 2,22	0,54
+ 0,010 " " . . . . .	4,82	5,46	— 2,12	0,74
27731 . . . . .	6,37	0,64	— 3,67	— 0,19
+ 0,001 n CaCl <sub>2</sub> . . . . .	6,33	1,14	— 3,63	0,06
+ 0,002 " " . . . . .	6,27	1,64	— 3,57	0,21
+ 0,004 " " . . . . .	6,17	2,64	— 3,47	0,42
+ 0,006 " " . . . . .	6,15	3,64	— 3,45	0,56
+ 0,010 " " . . . . .	6,03	5,64	— 3,33	0,75
27732 . . . . .	6,97	0,93	— 4,27	— 0,03
+ 0,001 n CaCl <sub>2</sub> . . . . .	6,93	1,43	— 4,23	0,16
+ 0,002 " " . . . . .	6,93	1,93	— 4,23	0,29
+ 0,004 " " . . . . .	6,93	2,93	— 4,23	0,47
+ 0,006 " " . . . . .	6,77	3,93	— 4,07	0,59
+ 0,010 " " . . . . .	6,80	5,93	— 4,10	0,77

werden toegevoegd, vermeld. De (grond : water)-verhouding was 1 : 5 en de suspensie's werden behandeld, zooals bij de pH-bepaling gebruikelijk is. De extracten werden verkregen door filtratie der suspensie's door een mem-

braanfilter. Voor de berekening van de logaritmen is de waterstofionenconcentratie van het extract in dezelfde maat omgerekend als de calciumionenconcentratie, dus in millival per 100 g grond. Door toediening van stijgende hoeveelheden calciumchloride grijpt er een belangrijke daling van de pH plaats. De stijging der calciumionenconcentratie's is berekend uit de toegediende hoeveelheden (eenige analyse's hebben uitgemaakt, dat dit inderdaad toelaatbaar is); de calciumconcentratie's der waterige extracten van de oorspronkelijke monsters zijn bepaald. In fig. 14 zijn de gevonden

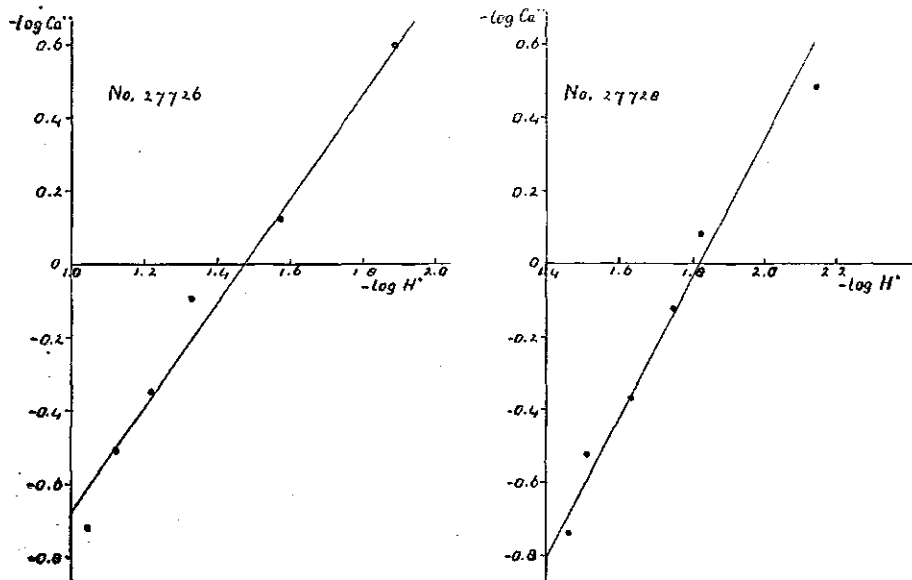


Fig. 14. Twee voorbeelden, waarbij de machtsexponent  $n$  der formule  $k \left( \frac{(H^*)^n}{Ca_i} \right)^{1/p} = C$  grafisch wordt bepaald als tangens tusschen de door de punten getrokken gemiddelde lijnen en de abscis (zie voor de cijfers tabel 13).

Abb. 14. Zwei Beispiele zur grafischen Berechnung des Exponents  $n$  in der Formel  $k \left( \frac{(H^*)^n}{Ca_i} \right)^{1/p} = C$  (siehe die Zahlen der Tabelle 13).

Steigende Mengen  $CaCl_2$  wurden einigen Bodenproben von  $\frac{1}{2}$  mit Kalziumkarbonat gedüngten Versuchspartzellen, welche auf diesem Sandboden angelegt worden waren, hinzugefügt. Die pH-Zahl wird herabgesetzt und der Sättigungsgrad des Bodens (die V-Zahl) bleibt praktisch konstant; die Formel von Lorenz Weisz wird hierdurch einfacher. Es wurde aus den Ergebnissen der Bodenproben 27726, 27728, 27729 und 27731 für  $n$  im Mittel 1,9 gefunden.

resultaten der monsters 27726 en 27728 grafisch uitgezet. Op de ordinaat is de negatieve logaritme der calciumionenconcentratie afgezet en op de abscis de negatieve logaritme der waterstofionenconcentratie. Het is o. i.

wel toelaatbaar om den samenhang door rechte lijnen aan te geven, waaromheen de stippen met een zekere spreiding gelegen zijn. De pH-verschillen, welke door toevoeging van stijgende hoeveelheden calciumchloride bij het monster 27732 worden gevonden, zijn zoo gering, dat de bepalingsfout hierop een grooten invloed gaat uitoefenen; de spreiding der punten wordt te groot, zoodat er geen lijn van gemiddelden samenhang meer getrokken kan worden. De gevonden tangenswaarden loopen bij de onderzochte monsters nogal uiteen. Deze bedragen voor de 4 monsters met stijgende pH resp. 1,43, 1,96, 1,67 en 2,5. Aangezien hierin geen bepaalde regelmaat voor den dag komt, hebben wij voor de verdere berekeningen het gemiddelde cijfer, nl. 1,9, genomen. Dit cijfer komt de door Weisz gevonden waarde zeer nabij; het verschil is natuurlijk geenszins vaststaand. Voor de verdere beschouwingen gebruiken wij de formule:

$$\left( \frac{(H^*)_s^{1.9}}{(Ca^{**})_s} = k \left( \frac{(H^*)_i^{1.9}}{(Ca^{**})_i} \right)^{1/p} \right.$$

Het volgens de carbonaatmethode bepaalde T—S-cijfer wordt als maat voor de waterstofionenconcentratie in de vaste faze genomen. Het S-cijfer (som der uitwisselbare basen) mag benaderend wel gebruikt worden i. p. v. het gehalte van den grond aan uitwisselbaar calcium.

De berekeningen volgens de hier bovenstaande formule hebben wij toegepast op de resultaten van vijf grondmonsters van de kalkproef, welke vijf pH-trappen vertegenwoordigen (dus vijf verhoudingen tusschen T—S en S in de vaste faze), en verder ook op de resultaten van eenige monsters van de slakkenmeelserie en de koolzure kalkserie. De gevonden cijfers worden in tabel 14 vermeld. In fig. 15 zijn voor de drie genoemde serie's de waarden

voor  $\log \frac{(T-S)^{1.9}}{S}$  uitgezet tegen de cijfers, die in tabel 14 voor

$\log \left( \frac{(H^*)_i^{1.9}}{Ca_i^{**}} \right)$  staan vermeld. Het blijkt, dat de cirkeltjes, welke de

resultaten der monsters van de kalkproef weergeven, zeer behoorlijk op een rechte lijn komen te liggen. De volgende formule blijkt de evenwichten tusschen de waterstofionen- en calciumionenconcentratie's in de vloeibare

en vaste fazen het best weer te geven:  $\frac{(T-S)^{1.9}}{S} = \underline{631} \left( \frac{(H^*)_i^{1.9}}{Ca_i^{**}} \right)^{1/3}$

De kruisjes behooren tot de vier onderzochte monsters van de koolzure kalkserie. Het aantal onderzochte monsters is te gering om te beslissen, of wij hier nog wel met een zuiver rechtlijnig verband te maken hebben. In ieder geval zal de afwijking niet groot zijn en mogen wij de resultaten van de koolzure kalkserie wel door een lijn, evenwijdig aan de lijn van de

TABEL 14.

Berekeningen ter toetsing van de formule  $\frac{(T-S)^{1.9}}{S} = k \left( \frac{(H_i^*)^{1.9}}{Ca_i} \right)^{1/p}$  Zie verder fig. 15

Berechnungen zur Prüfung der obigen Formel. Siehe weiter die Abb. 15

N <sup>o</sup> . van het monster of van het object (Nummer der Boden- probe oder des Versuchs- objekts)	Waterig extract bij schudver- houding 1 : 5 resp. 1 : 10 (Wässriger Auszug beim Schüttel- verhältnisse 1 : 5 resp. 1 : 10)			Analysecijfers der vaste fase (Analysedaten der festen Fase)		
	pH	Ca <sup>++</sup> m.a. p. 100 g grond (m.A. pro 100 G des Bodens)	Log $\frac{(H_i^*)^{1.9}}{Ca_i}$	S <sub>NaCl</sub>	T-S	Log $\frac{(T-S)^{1.9}}{S}$

Monsters van een kalkproef op dezen zandgrond  
(Bodenproben eines Kalkversuchs auf diesem Sandboden)

27726 . . . . .	4,58	0,26	— 2,98	<sup>1)</sup> 6,6	25,1	1,84	V 20.8	T 31.7
27728 . . . . .	4,83	0,33	— 3,57	7,7	18,9	1,54	28.9	26.76
27729 . . . . .	5,47	0,46	— 4,92	12,6	14,6	1,20	46.3	24.2
27731 . . . . .	6,37	0,64	— 6,78	18,0	8,7	0,53	64.4	26.1
27732 . . . . .	6,97	0,93	— 8,08	21,6	5,2	0,04	80.6	25.6

Slakkenmeelserie (Serie des Thomasmehls)

Schudverhouding 1 : 10 (Schüttelverhältnis 1 : 10)

0 . . . . .	5,45	0,40	— 4,26	8,3	23,1	1,61	26.43	30.7
200 mg slak . . . . .	5,7	0,54	— 4,86	11,4	18,6	1,35		
800 " " . . . . .	6,1	0,90**	— 5,84	17,2	10,8	0,72		
1600 " " . . . . .	6,37	1,38	— 6,54	25,5	4,8	— 0,12		

Koolzure-kalkserie (Serie des Kalziumkarbonates)

125 mg CaCO <sub>3</sub> . . . . .	5,95	0,49	— 5,30	11,0	19,5	1,37	36.1	30.5
500 " " . . . . .	6,65	0,71	— 6,79	18,2	12,3	0,79	59.4	30.5
750 " " . . . . .	6,95	1,06	— 7,54	23,9	8,7	0,39	73.3	32.6

<sup>1)</sup> De S-cijfers der monsters v. d. kalkproef zijn met 0,1 n HCl bepaald. (Die S-Zahlen der Bodenproben des Kalkversuchs sind mittels 0,1 n HCl bestimmt).

kalkproef karakteriseeren. Wij trekken deze lijn bij voorkeur evenwijdig om de overeenkomst met de lijn van de kalkproef te beaccentueeren. De verklaring van de evenwijdige verschuiving zoekt men dan allicht in de richting van de factoren, welke voor het optreden van het verschijnsel der seizoenschommelingen in de pH van den grond verantwoordelijk zijn; immers bij een constanten verzadigingsgraad van den grond aan basen worden

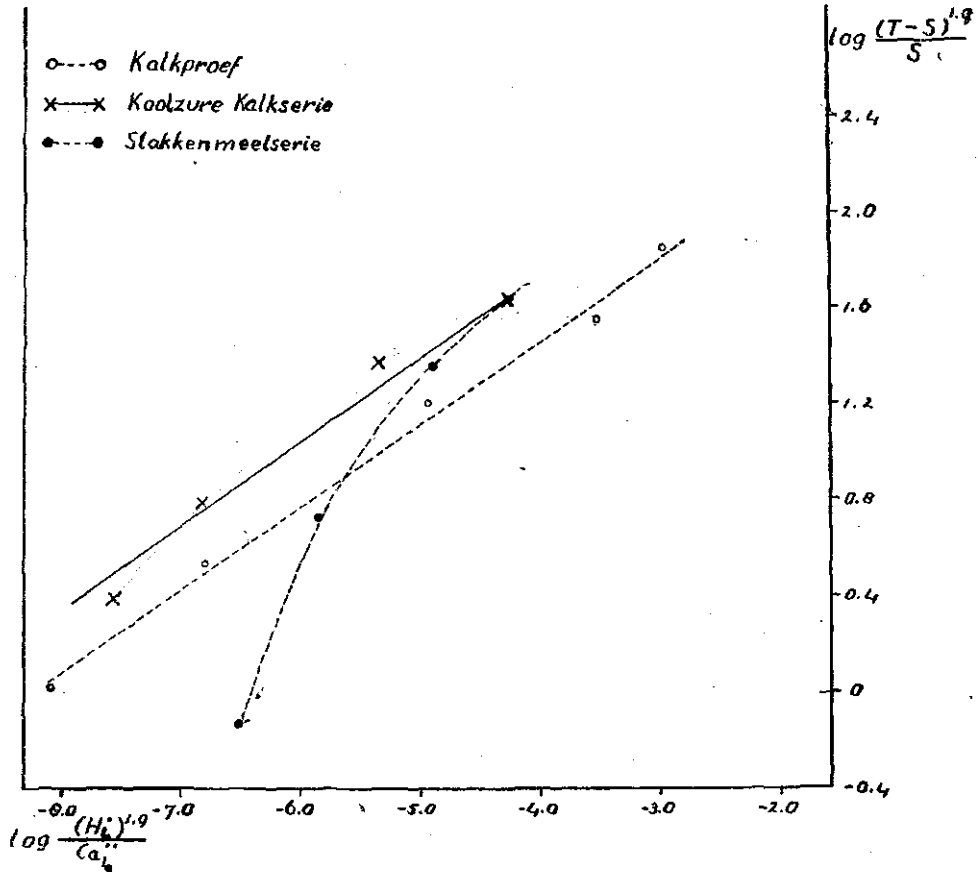


Fig. 15. Grafische berekening der machtsexponent  $1/p$  en der coefficient  $k$  van de formule:

$$\frac{(T-S)^{1.9}}{S} = k \left( \frac{(H_i^*)^{1.9}}{Ca_i^2} \right)^{1/p}$$

Abb. 15. Grafische Berechnung des Exponents  $1/p$  und des Koeffizients  $k$  der obigen Formel.

Diese Formel sagt, dass das Verhältnis zwischen den Wasserstoffionen- und Kalziumionen-konzentrationen in den wässerigen Lösungen eine Funktion ist des analogen Verhältnis im sorptiven Bodenkomplex. Der Exponent 1,9 ist aus den Zahlen der Tabelle 13 berechnet worden. Es ergibt sich, dass die obige Formel die Analyse-resultate der Bodenproben des Kalkversuchs gut zusammenfasst, denn die Kreischen liegen auf einer rechten Linie; die Konstanten  $k$  und  $1/p$  lassen sich auf bzw. 631 und  $1/3$  berechnen. Durch die Kreuzchen der Karbonatserie haben wir auch eine rechte Linie gezogen parallel der Linie des Kalkversuchs (analoge parallele Verschiebungen werden häufig gefunden, wenn die Bodenproben nicht zur gleichen Zeit entnommen sind). Die Linie der Thomasmehlsrie (gestrichelte Linie durch die Punkte) weicht aber weit ab von einer geraden Linie und fällt keinesfalls zusammen mit der Linie der Karbonatserie. Es ergibt sich also, dass der Unterschied betreffs des pH—V-Zusammenhangs zwischen der Phosphatmehlsrie und der Karbonatserie nicht von unter einander abweichenden Verhältnissen zwischen den Wasserstoffionen- und Kalziumionen-konzentrationen in der Lösung erklärt werden kann.

vaak bij op verschillende tijdstippen genomen monsters verschillen in het pH-niveau waargenomen <sup>1)</sup>. De monsters van de kalkproef en van de koolzure kalkserie zijn op zeer verschillende tijden genomen en hebben een zeer verschillende voorgeschiedenis, hoewel aan den anderen kant de opbouw van het basenbindend complex toch zeer veel overeenkomst vertoont (zie verder ook de groote overeenstemming tusschen de CaO en P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-cijfers der waterige extracten van de monsters van de koolzure kalkserie en van de kalkproef in het pH-gebied tusschen 5,45 en 6,95, vermeld in tabel 10. De cijfers der slakkenmeeserie wijken hiervan zeer sterk af.

De ligging der stippen, welke tot de slakkenmeeserie behooren, wijkt zeer veel van de resultaten der beide behandelde serie's af. Naar mate er meer slakkenmeel toegediend is, wordt de afwijking van de lijn der koolzure kalkserie grooter; de stip (resp. het kruisje) van den onbehandelden grond is als uitgangspunt voor beide lijnen genomen. Er is dus geen sprake van een samenvallen van deze beide lijnen. Het verschil in basenbindend vermogen tusschen de monsters van de koolzure kalk- resp. slakkenmeeserie, bij dezelfde pH beschouwd, kan dus lang niet geheel verklaard worden door het verschil in verhouding tusschen waterstofionen- en calciumionenconcentratie in de waterige oplossing. De basenbindende eigenschappen van den humus zijn dus door de aanwezigheid van fosforzuur in het humuscomplex wezenlijk gewijzigd; de aanwezigheid van het fosfaation in het humuscomplex van den door ons onderzochten humusrijken zandgrond verhoogt het basenbindend vermogen, althans bij zure reactie van den grond.

Op grond van de bovenvermelde resultaten zou men a priori verwachten, dat de T-cijfers der monsters van de slakkenmeeserie hooger zouden zijn dan die van de koolzure kalkserie. Het tegendeel blijkt echter het geval, zooals in fig. 4 en ook bij de T-cijfers van den humus in tabel 9-A duidelijk naar voren komt. Ter verklaring van dit verschijnsel hebben wij de pH en de calciumionenconcentratie van de waterige extracten van eenige monsters der koolzure kalk- resp. slakkenmeeserie na de behandeling met overmaat koolzure kalk en drogen van de grondbrij, zooals bij de T—S-bepaling geschiedt, bepaald. De resultaten worden in tabel 15 vermeld. Het blijkt, dat de eind-pH bij de T—S-bepaling voor de koolzure kalkserie 0,14 eenheden hooger ligt dan voor de slakkenmeeserie, terwijl de gevonden verschillen voor de calciumionenconcentratie der waterige extracten gering zijn. Het T-cijfer der monsters van de slakkenmeeserie kan dus tengevolge van deze lagere eind-pH lager gevonden worden. Het is ons bekend, dat het V-cijfer van zandgronden tusschen pH 7,38 en 7,52 belangrijk kan stijgen

<sup>1)</sup> BRUIN, P., Seizoenschommelingen in de pH van den grond. — *Chem. Weekblad* 32 (1935), blz. 218.

TABEL 15

*Waterige extracten van den grond na CaCO<sub>3</sub>-behandeling voor de T—S-bepaling  
Wässrige Auszüge der Bodenproben nach der CaCO<sub>3</sub>-Behandlung der (T—S)-Bestimmung*

Object (Versuchsobjekt)	pH	CaO	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>
		Millival per 100 g grond (m.A. pro 100 G des Bodens)	
400 slak . . . . .	7,38	2,0	0,08
1600 " . . . . .	7,38	2,2	0,63
500 CaCO <sub>3</sub> . . . . .	7,52	2,0	0

nl. 10 %. Het is wel merkwaardig, dat dit cijfer van dezelfde orde van grootte is als de maximale daling in T-cijfer bedraagt tengevolge van toediening van slakkenmeel aan den grond. Wij zijn dan echter nog niet aan een stijging in T-cijfer toe, welke wij a priori op grond der gegevens omtrent het basenbindend vermogen in het zure pH-gebied zouden verwachten. Wij kunnen hiervoor geen verklaring geven. Het onderzoek zou hieromtrent nog verder in detail voortgezet moeten worden. Men vraagt zich nl. af, wat er met het aan den humus gebonden fosfaat zal gebeuren, wanneer de pH boven 7 gaat stijgen, dus in het gebied, waarin calciumfosfaat zijn minimale oplosbaarheid vertoont. Analyse's in humus en zand apart bij dergelijke hooge pH's zouden hieromtrent wellicht meer inzicht kunnen verschaffen.

## DE INVLOED VAN IN WATER OPLOSBAAR FOSFAAT OP DEN SAMENHANG TUSSENEN DE $P_H$ EN HET V-CIJFER BIJ HUMUS-ZANDGRONDEN

In het voorgaande is zeer uitvoerig ingegaan op de reactie's, die plaats grijpen, wanneer de fosfaatmeststof slakkenmeel aan een bepaalden humuszandgrond wordt toegediend. De nadruk werd daarbij gelegd op den samenhang tusschen de pH en het V-cijfer, welke na toediening van slakkenmeel gaat afwijken van het verband tusschen deze beide grootheden, dat na toediening van zuivere kalkmeststoffen wordt gevonden. Het zal duidelijk geworden zijn, dat de invloed van slakkenmeel op den samenhang tusschen pH en V niet karakteristiek is voor slakkenmeel alleen, maar voor alle fosfaten, in welken vorm dan ook gegeven. Kortom de fosfaatrijkdom van den grond zal, voor zoover deze tot uiting komt in de aanwezigheid van in water oplosbaar fosfaat, van invloed kunnen zijn op den genoemden samenhang. Deze invloed kan statistisch worden aangetoond bij analysecijfers, welke door het Bedrijfslaboratorium voor Grondonderzoek bij het onderzoek van zeer talrijke grondmonsters uit de practijk van den landbouw werden verkregen.

Het spreekt vanzelf, dat er door vele invloeden een zeer groote spreiding aanwezig zal zijn bij den samenhang tusschen pH, V en in water oplosbaar fosfaat, wanneer het een onderzoek betreft van vele zeer uiteenlopende practijkgronden. Wij hebben daarom ons materiaal eenigermate geschikt en er ons toe beperkt den genoemden invloed na te gaan bij resp. oude dalgronden, eschgronden uit Drenthe, Overijssel en Gelderland. Dan nog blijft er een zeer groote variatiebreedte t. a. v. den samenhang tusschen de genoemde chemische cijfers bestaan.

Allereerst wordt het feitenmateriaal van het practijkonderzoek minder mooi, omdat aan de berekening van het V-cijfer het door extractie met 0,1 n HCl bepaalde S-cijfer, waarbij de geneutraliseerde hoeveelheid zoutzuur aequivalent aan de som der uitwisselbare basen wordt aangenomen, ten grondslag ligt. In het eerste gedeelte van deze mededeeling werd uitvoerig stilgestaan bij den invloed van deze bepalingswijze op ons probleem. Wij kwamen tot de conclusie, dat aan elkaar tegengestelde neveninvloeden elkander, althans voor een groot gedeelte, zouden elimineeren, zoodat wij de volgens deze methode gevonden analysecijfers wel voor ons onderzoek zouden mogen gebruiken.

Vervolgens wordt het in water oplosbaar fosfaat volgens de op het Bedrijfslaboratorium voor Grondonderzoek gevolgde methode bij 50° C bepaald, terwijl de invloed van het zich in oplossing bevindende fosfaat



op den samenhang tusschen pH en V natuurlijk bij kamertemperatuur beschouwd zou moeten worden. Het genoemde temperatuursverschil zal bij onze beschouwing des te minder een rol spelen naar mate de correlatie tusschen de bij 50° C en bij kamertemperatuur bepaalde fosfaatoplosbaarheid nauwer is. De bestudeering van den invloed van de temperatuur op de oplosbaarheid van fosfaat is voor ons geen apart punt van onderzoek geweest. Wij hebben nog wel even terloops op het mogelijk belang hiervan gewezen in verband met de wijze, waarop fosfaat door den grond wordt gebonden. Wij moeten volstaan met de opmerking, dat er wel een samenhang tusschen de fosfaatoplosbaarheid in water bij 50° C en die bij kamertemperatuur zal bestaan, maar, dat ook hierbij weer een groote spreiding aanwezig zal zijn, welke wellicht iets wordt ingeperkt, nu wij onze cijfers eenigermate naar de grondsoort rangschikken.

Tenslotte willen wij er op wijzen, dat er reeds verschillende andere factoren bekend zijn, die van invloed zijn op den samenhang tusschen de pH en het V-cijfer van den grond. Een van ons publiceerde hierover reeds eerder, zoodat er mee volstaan kan worden eenige punten kort te memooreeren<sup>2)</sup>. In water oplosbare neutrale zouten verlagen het pH-cijfer en hebben geen invloed op het V-cijfer. De vervanging van tweewaardige door éénwaardige ionen verhoogden de pH en hebben geen invloed op het V-cijfer. De pH van de suspensie wordt beïnvloed door de concentratie aan colloïdale bestanddeelen als humus en afslibbare minerale deelen. Aangezien er bij de bepaling van de pH op ons laboratorium steeds wordt uitgegaan van een bepaalde volume-eenheid grond (overeenkomende met ongeveer 10 g grond), zal de concentratie aan colloïdale deelen bij de verschillende gronden ten zeerste varieeren, wat bij hetzelfde V-cijfer een belangrijken invloed op de pH kan hebben.

Het zal uit het bovenstaande duidelijk zijn, dat alleen bij een groot aantal analysecijfers een t. a. v. de genoemde invloeden (en van wellicht nog andere onbekende factoren) toevallige verdeling der punten van den samenhang tusschen pH en V aanwezig zal zijn, zoodat er naar een systematischen invloed van het in water oplosbare fosfaat op dezen samenhang gezocht kan worden. In tabel 16 worden voor eenige groepen van analysecijfers gemiddelde pH- en V-cijfers vermeld, gerangschikt naar de oplosbaarheid van het fosfaat in water van 50° C. Wij hebben niet alleen onderscheid gemaakt tusschen de beide grondsoorten dalgrond en eschgrond, maar ook nog de eschgronden, naar de provincie's, waar ze worden aangetroffen, onderscheiden. Dit laatste is niet zoozeer geschied, omdat wij eenige redenen hadden t. a. v.

<sup>2)</sup> BRUIN, P., De methodiek der zuurgraadsbepaling van den grond en haar beteekenis. — *Landb. Tijdschr.* 47 (1935).

TABEL 16

Grondsoort en indeeling naar P-getal ( <i>Bodenart und Einteilung nach der Phosphorsäure- zahl</i> )	Gem. P-getal ( <i>Mittlere P-Zahl in mG P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> pro 100 G des Bodens</i> )	Gem. Humus % ( <i>Mittlerer Humusgehalt</i> )	Gem. pH	Gem. V	Aantal gevallen ( <i>Zahl der untersuchten Proben</i> )
<i>Dalgrond (Moorkolonialer Boden)</i>					
Groep P-getal t/m 5 . .	3,28	12,9	5,03	33,7	38
„ „ 5+ t/m 10	7,74	13,7	5,08	40,2	76
„ „ > 10 . .	14,35	16,4	5,01	44,5	43
<i>Eschgrond Gelderland (Eschboden der Provinz Gelderland)</i>					
Groep P-getal t/m 5 . .	3,53	6,4	5,04	18,9	143
„ „ 5+ t/m 10	7,53	6,8	5,06	21,2	183
„ „ > 10 . .	12,94	7,5	5,06	25,1	43
<i>Eschgrond Drente (Eschboden der Provinz Drente)</i>					
Groep P-getal t/m 10 . .	7,42	9,0	4,83	19,4	52
„ „ > 10 . .	14,43	9,3	4,76	21,5	51
<i>Eschgrond Overijssel (Eschboden der Provinz Overijssel)</i>					
Groep P-getal t/m 5 . .	3,14	6,4	4,83	16,3	75
„ „ 5+ t/m 10	6,78	6,7	4,97	21,4	50
„ „ > 10 . .	12,71	7,0	4,82	21,1	14

de hier behandelde kwestie onderscheid naar herkomst van grondmonsters, afkomstig van eschgronden, te maken, maar wel, omdat deze monsters groepsgewijze voor onderzoek aan het Bedrijfslaboratorium werden toegezonden. De bedoeling van de geheele onderscheiding is dus voornamelijk om bij verschillende groepen van analysecijfers te laten zien, dat er steeds dezelfde invloed aanwezig is van de fosfaatoplosbaarheid in water op den samenhang tusschen pH- en V-cijfers van den grond. De verschillende groepen zijn daartoe onderverdeeld naar drie of bij een te gering aantal monsters, naar twee gradatie's in in water oplosbaar fosfaat, aangegeven als P-getal. Uit het hier volgende zal duidelijk worden, dat wij bij de bij dit onderzoek betrokken analysecijfers den genoemden invloed van het P-getal slechts kwalitatief kunnen aangeven. Een kwantitatieve verwerking zou een veel omvangrijkere studie vereischen. Een dergelijke studie geeft vaak een zeer welkome aanvulling en steun bij het gedetailleerde chemisch onderzoek van een beperkt aantal grondmonsters.

De pH- en V-cijfers van de 4de en 5de kolom van tabel 16 laten zien, dat er bij dezelfde pH van den grond een stijging in het V-cijfer plaats grijpt,

naar mate het P-getal stijgt. De gemiddelde pH-cijfers der P-getal groepen, welke onderling vergeleken moeten worden, verschillen slechts weinig en kunnen niet de oorzaak zijn van de genoemde regelmatige stijging in het V-cijfer.

Er moet bij de interpretatie van de verschillen in V-cijfer bij dezelfde pH nog wel even gelet worden op de gemiddelde humusgehalten, die in de 3de kolom worden vermeld. Men ziet nl. een regelmatig voorkomende stijging in het gemiddelde humuscijfer naar mate het gemiddelde P-getal per groep hooger wordt. Hierboven werd reeds opgemerkt, dat de bepalingmethode van het pH-cijfer met zich meebrengt, dat bij een relatief hooger humusgehalte een relatief lager pH-cijfer bij denzelfden verzadigingsgraad van den grond aan basen wordt gevonden. Het zou dus a priori niet onmogelijk zijn, dat de aangeduide stijging in het V-cijfer bij dezelfde pH van den grond met stijgend P-getal aan verschillen in humusgehalte toegeschreven zou moeten worden. De resultaten van het onderzoek, dat hieromtrent indertijd werd verricht, rechtvaardigen de conclusie, dat de gevonden verschillen in V-cijfer niet door den invloed van verschillen in het humusgehalte kunnen worden verklaard; deze laatste verschillen zijn hiervoor te gering. Zoo kan bijv. bij de dalgronden bij een stijging van het humusgehalte van 3,5 %, bij dezelfde pH der verschillende groepen, hoogstens een stijging van 2 % in het V-cijfer optreden, terwijl in afhankelijkheid van het P-getal tusschen de beide uiterste groepen een verschil van 11 % in V-cijfer wordt gevonden.

Het middelen der pH- en V-cijfers over de verschillende onderscheiden groepen geeft natuurlijk slechts een zeer oppervlakkig beeld van den invloed van het P-getal op den samenhang tusschen de pH- en V-cijfers. Een stap verder is om dezen samenhang over het onderzochte pH-traject in afhankelijkheid van het P-getal aan te geven. Wij hebben dit dan ook kwalitatief gedaan; kwantitatief stuit men daarbij op groote moeilijkheden, waarop wij aan de hand van het in fig. 16 gegeven voorbeeld (groep P-getal t/m 5-eschgronden, Gelderland) wat nader willen ingaan.

De spreiding der stippen van fig. 16, die den samenhang tusschen pH- en V-cijfers aangeven, is buitengewoon groot. Deze kan niet alleen op de standaardafwijkingen van de analyses worden teruggevoerd. Wij noemden hiervoor reeds eenige factoren, welke alle van invloed zijn op den genoemden samenhang en dus de spreiding der punten groter zullen maken. Het probleem, hoe nu de lijn getrokken moet worden, welke den samenhang tusschen pH en V aangeeft, is zeer moeilijk op te lossen, aangezien men daarvoor georiënteerd moet zijn over de standaardafwijkingen der ordinat- resp. absciswaarden. <sup>1)</sup> In ons geval is er nog een bijzonderheid, waarop wij eens

<sup>1)</sup> Ongepubliceerde mededeeling van Ir. W. C. VISSER. Rijkslandbouwproefstation, Groningen.

de aandacht willen vestigen, aangezien het weer eens beaccentueert, hoe voorzichtig een statistische verwerkingsmethode van analysegegevens ge-

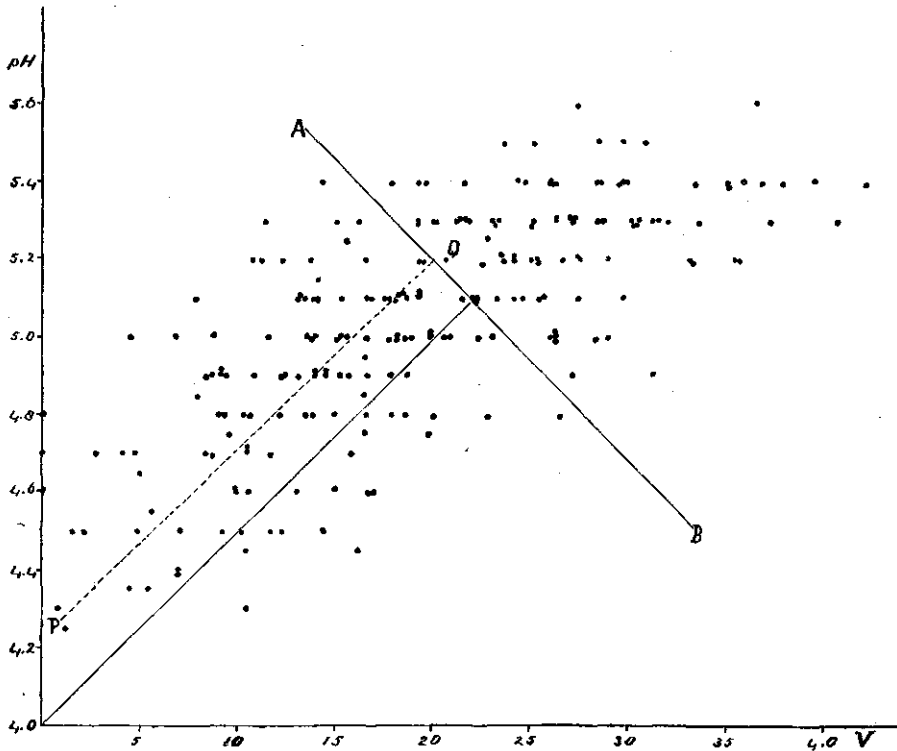


Fig. 16. De samenhang tusschen pH en V bij grondmonsters van eschgronden uit de provincie Gelderland. Het P-getal van deze monsters varieert van 0 t/m 5.

Abb. 16. Der Zusammenhang zwischen der pH-Zahl und dem Sättigungsgrad (V-Zahl) bei Bodenproben von Eschböden der Provinz Gelderland. Die P-Zahl (die im Wasser von 50° C lösliche Phosphatmenge in mg  $P_2O_5$  p. 100 G des Bodens) schwankt zwischen 0 und 5. Die Streuung der Punkte ist sehr gross. Die Punkte ausserhalb der Linie A B müssen ausser Betracht gelassen werden, weil die V-Zahl dieser Bodenproben oberhalb pH 5,4 sehr selten bestimmt wurde, so dass es keine zufällige Streuung der Punkte in diesem Gebiete gibt. Die Mittellinie P Q ist parallel der Bissectrix gezogen, weil die Ergebnisse vieler Kalkversuchsfelder zeigen, dass in diesem pH-Trajekte ein Zehntel der pH-Zahl zwei Prozenten der V-Zahl entspricht.

hanteerd moet worden. Op het Bedrijfslaboratorium voor Grondonderzoek wordt het T-cijfer (uit S en T kan dan het V-cijfer worden berekend) voornamelijk bepaald om daaruit voor bekalkingsadviezen den kalkfactor (het aantal kg  $CaCO_3$ , dat per hectare en per 10 cm bouwvoor door den humus moet worden gebonden om de pH van den grond 0,1 te doen stijgen) te kunnen berekenen. Bij streeksgewijze georganiseerde onderzoekingen op

zand- en dalgronden wordt dan vaak de afspraak gemaakt om den kalkfactor voor gronden met een pH, die hooger is dan 5,4, niet te bepalen, aangezien er dan over het algemeen toch niet tot een bekalking zal worden overgegaan. Men ziet dan ook bij de stippenverzameling van fig. 16 een plafond bij pH 5,4 evenwijdig aan de abscis. Er komen daarboven nog wel enkele bepalingen voor, welke in enkele op zich zelf staande gevallen verricht werden, maar een toevallige verdeeling der stippen is toch door de genoemde afspraak verbroken. De spreiding der stippen is boven de lijn A B systematisch beïnvloed en eenzijdig geworden. Wanneer men zonder verder nadenken een globale gemiddelde lijn door alle punten zou willen trekken, is men zeker geneigd om deze lijn boven A B naar rechts te doen afbuigen. Dit zou zeker foutief zijn, aangezien een gedeelte der stippenzwerm, dat de richting der lijn mede zou moeten bepalen, als het ware werd afgekapt. Het is daarom voor ons doel beter om alle stippen boven de lijn A B buiten beschouwing te laten.

Bij het trekken van de gemiddelde lijn P Q door de stippen beneden de lijn A B hebben de volgende overwegingen gegolden. Het is ons uit resultaten van kalkproefvelden op zand- en dalgrond bekend, dat door toediening van stijgende kalkhoeveelheden de pH en het V-cijfer in onderling verband zóó stijgen, dat 0,1 pH gemiddeld met 2 % van V overeenkomt. In de buurt van pH 6 begint het V-cijfer dan relatief sneller te stijgen dan de pH. Er zijn wel gevallen bekend, waarbij deze relatief snellere stijging van het V-cijfer reeds beneden pH 6 gaat optreden. Het is een punt van onderzoek om na te gaan, of deze omhuiging van de pH-V kromme wellicht bevorderd wordt, wanneer er geen koolzure kalkrestjes van een toegediende bekalking meer aanwezig zijn. Daarop wordt in deze mededeeling niet nader ingegaan. Het is o. i. wel gerechtvaardigd om in de hier besproken gevallen de lijn van samenhang tusschen pH en V zoolang mogelijk zóó te trekken, dat 0,1 pH met 2 % van V overeenkomt. Er moet verder worden bedacht, dat het er hier voornamelijk om gaat den invloed van de fosfaatoplosbaarheid op de ligging van de pH-V kromme na te gaan. Wanneer de richting van deze krommen door een niet geheel verantwoorde aanname niet geheel juist zou zijn, zou dat voor de krommen der verschillende P-getal groepen zeer waarschijnlijk gelijkelijk gelden; het gaat er vooral om om de verschuiving der krommen tengevolge van de oplosbaarheid van het fosfaat te constateeren.

• Fig. 17 geeft voor de verschillende onderzochte grondsoorten een samenvatting der ligging van de pH-V lijnen voor de verschillende P-getal groepen; de grondsoorten zijn over de rechter en linker helft van de grafiek verdeeld om de lijnen niet door elkander te laten vallen. De gemiddelde P-getallen worden bij de lijnen vermeld. Men ziet zeer regelmatig een verschuiving van

den samenhang tusschen pH en V naar rechts, naar mate het gemiddelde P-getal hooger wordt. Bij de eschgronden in Gelderland resp. bij de dalgronden

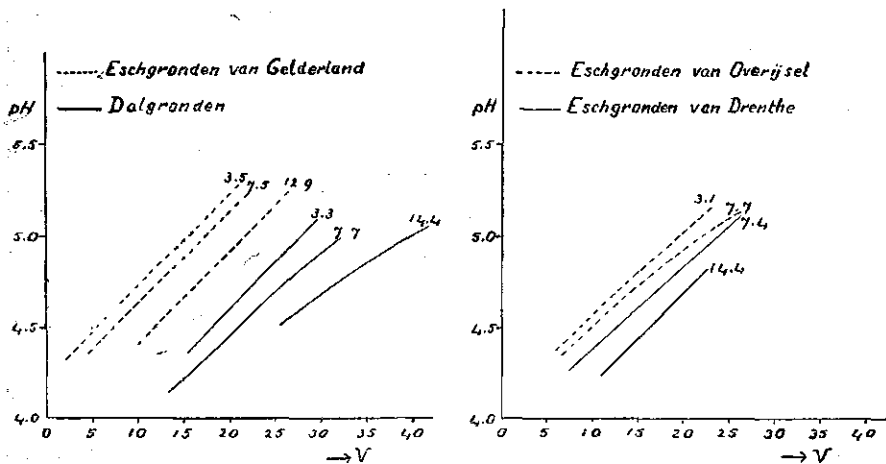


Fig. 17. De samenhang tusschen pH en V is afhankelijk van het P-getal bij grondmonsters van dalgronden, resp. van eschgronden, uit verschillende provincie's. De gemiddelde cijfers der verschillende P-getal-groepen zijn bij de lijnen vermeld.

Abb. 17. Der Einfluss der P-Zahl (die in Wasser von 50° C lösliche Phosphatmenge in mg  $P_2O_5$  p. 100 G des Bodens) auf den Zusammenhang zwischen pH und V bei Eschböden der Provinz Gelderland bzw. moorkolonialen Böden (gestrichelte bzw. durchgezogene Linien der linken Hälfte der Abbildung) und bei Eschböden der Provinz Overijssel bzw. Drenthe (gestrichelte bzw. durchgezogene Linien der rechten Hälfte der Abbildung). Die Mittelzahlen der wasser- löslichen Phosphorsäure werden bei den Linien erwähnt. Der grosse Unterschied betreffs des pH—V-Zusammenhangs zwischen den Eschböden und den moorkolonialen Böden ist noch nicht erklärt worden.

vindt men bij het grootste verschil in gemiddeld P-getal voor pH 4,6 een verschuiving van 6, resp. 8, eenheden in V-cijfer. Bij de eschgronden van Overijssel hebben wij de P-getal groepen 5 t/m 10 en > 10 moeten samen-nemen; voor de eschgronden van Drenthe is dit het geval voor de P-getal groepen 0 t/m 5 en 5 t/m 10.

Er kunnen geen beschouwingen worden gehouden omtrent verschillen van invloed van het P-getal op het pH-V verband bij de onderscheiden grondsoorten. De ligging der betrokken lijnen is daarvoor kwantitatief te onzeker. Wij krijgen den indruk, dat de bedoelde verschillen na het aan-brengen van correctie's voor de verschillen in humusgehalte gering zullen zijn. Het zal duidelijk zijn, dat bij de interpretatie van eventueele verschillen de invloed van de temperatuur op de fosfaatoplosbaarheid in water een belangrijke rol zal spelen. Men krijgt bij de dalgronden den indruk, dat de in water opgeloste hoeveelheid fosfaat niet alleen invloed heeft op de ver-schuiving der pH-V lijnen, maar ook op de helling van deze lijnen.

Beschouwt men de ligging van de pH-V lijnen tusschen de onderscheiden grondsoorten onderling, dan valt vooral het groote verschil tusschen de dalgronden eenerzijds, en de eschgronden anderzijds, op. Tabel 17 geeft hieromtrent voor één P-getal groep een samenvatting en wel voor pH 4,6.

TABEL 17

*Samenhang pH—V bij gemiddeld P-getal tusschen 0 en 5 en bij pH 4,6*  
*Zusammenhang zwischen pH und V bei einer mittleren P-Zahl der Gruppe 0—5 und beim pH 4,6*

Grondsoort (Bodenart)	V-cijfer (Sättigungsgrad)	Gem. P-getal (Mittlere P-Zahl)	Gem. humusgehalte (Mittlerer Humusgehalt)
Dalgrond (Moorkoloniale Boden)	20,5	3,3	12,9
Eschgrond Gelderland . . . . .	7,6	3,5	6,4
„ Overijsel . . . . .	10,0	3,1	6,4
„ Drente . . . . .	14,2	7,4 <sup>1)</sup>	9,0

<sup>1)</sup> De P-getal groepen 0 t/m 5 en 5+ t/m 10 zijn hier samengevoegd. (Die Gruppen 0—5 und 5+—10 sind in diesem Falle zusammengefügt).

Een beschouwing der verschillen, die bij de drie groepen van eschgronden worden gevonden, is te speculatief; de verschillen zijn te gering (men lette er op, dat voor de eschgronden van Drenthe het gemiddelde P-getal hooger is, doordat de beide laagste P-getal groepen samengevoegd werden, terwijl verder het gemiddelde humusgehalte hooger is; beide factoren veroorzaken bij dezelfde pH een hooger V-cijfer). Men moet bij een beschouwing van deze verschillen ook wel terdege bedenken, dat de bemonsteringen op zeer verschillende tijden hebben plaats gegrepen. De zgn. seizoenschommelingen van de pH van den grond kunnen dan t. a. v. een verschuiving der pH-V lijnen nog wel een rol spelen; dergelijke seizoenschommelingen komen bij het V-cijfer nl. in geringere mate voor. Het verschil, dat t. a. v. het pH-V verband tusschen dalgronden en eschgronden wordt gevonden, is echter zeer groot te noemen. Men zou a priori aan den invloed van het hoogere humusgehalte der dalgronden kunnen denken. Dit kan echter hoogstens een verschil van 4 eenheden in V-cijfer tengevolge hebben. Wij komen tot de conclusie, dat er bij dalgronden en eschgronden nog andere, tot nog toe onbekende factoren zijn, welke zoo'n groot verschil in de ligging van den samenhang tusschen pH en V veroorzaken.

#### Samenvattende beschouwing der gevonden resultaten

Het is wel van belang om bij deze beschouwingen de gevolgde werkwijzen en de verkregen resultaten zoo te rangschikken, dat tegelijkertijd eenige,

onderling nogal van elkander verschillende, aspecten van het chemisch grondonderzoek duidelijk aan den dag treden. Wij wijken daarbij weliswaar af van de historische wording van het onderzoek, welke ook in deze mededeeling zelf is gevolgd, maar dit zal aan de duidelijkheid ten goede komen. Wij willen dan op drie aspecten in het bijzonder de aandacht vestigen, nl. ten eerste op het correlatie-onderzoek, ten tweede op het onderzoek, dat tot doel heeft om den invloed van verschillende evenwichtsfactoren op die chemische grootheden na te gaan, welke bij het behandelde onderwerp zijn gebruikt, en tenslotte dat aspect van het onderzoek, waarbij het er om gaat de vraag te beantwoorden, op welke wijze de verschillende bestanddeelen van den grond daarin gebonden voorkomen. Hierbij laten wij dan nog buiten beschouwing, maar willen zeker niet onvermeld laten, het analytisch chemische aspect van het onderzoek. Elk van deze aspecten vraagt apart de aandacht en brengt zijn eigen problemen naar voren.

Wij willen nu allereerst het een en ander opmerken over het correlatieve gedeelte van dit onderzoek, dat in het laatste hoofdstuk van deze mededeeling wordt behandeld. Het gaat om den samenhang tusschen pH en het V-cijfer van den grond in afhankelijkheid van het P-getal (het in water van 50 ° C oplosbare fosforzuur). De genoemde samenhang vertoont een zeer groote spreiding, zoodat men met de moeilijkheid te maken krijgt, op welke wijze door deze puntenzwerm de gemiddelde lijn getrokken moet worden. Het resultaat van de grafische bewerking is, dat er inderdaad een samenhang blijkt te bestaan tusschen het pH-V verband eenerzijds en het P-getal anderzijds en wel zóó, dat er, bij dezelfde pH beschouwd, hooger V-cijfers worden gevonden, naar mate het P-getal hooger is. Dit blijkt zoowel bij dalgronden als bij groepen van monsters van eschgronden uit verschillende provincie's het geval te zijn; bij een pH van omstreeks 5 ligt het V-cijfer gemiddeld 3 eenheden hooger per 5 eenheden in P-getal. Bij vroegere onderzoekingen wezen wij reeds op andere oorzaken, welke den samenhang tusschen pH en V beïnvloeden, nl. op het gehalte van den grond aan in water oplosbare zouten, op het gehalte aan éénwaardige uitwisselbare basen, op het verschijnsel der seizoenschommelingen in de pH van den grond en op het humusgehalte. Nu komt daarbij nog de invloed van het in water oplosbare fosfaat. Al deze factoren zijn echter nog niet voldoende om bijv. het groote verschil in samenhang tusschen pH en V bij eschgronden eenerzijds en bij dalgronden anderzijds volledig te verklaren. Dit verschil bedraagt bij een pH van bijv. 4,6 en bij hetzelfde P-getal ongeveer 12 eenheden in het V-cijfer, en na de correctie tengevolge van het verschil in humusgehalte nog 8 eenheden, terwijl in dit geval de invloeden van electrolyt-concentratie in het bodemvocht, van de seizoenschommeling, enz. wel voor een zeer groot gedeelte



kunnen worden uitgeschakeld, aangezien wij bij dit onderzoek te maken hebben met een gemiddelde van verschillende bemonsteringen. Op deze kwestie wordt in deze mededeeling echter niet verder ingegaan. Wij hebben ons beperkt tot het zoeken naar een verklaring van den hierboven genoemden invloed van het P-getal op den samenhang tusschen pH en V. Het correlatieve onderzoek geeft daarvan geen verklaring.

Om een antwoord te kunnen geven op de hierboven gestelde vraag hebben wij één bepaald geval nogal in detail onderzocht. Er wordt nl. nagegaan, welken invloed stijgende giften zuivere koolzure kalk (hierdoor wordt het P-getal niet verhoogd, zelfs over het algemeen verlaagd) resp. stijgende hoeveelheden slakkenmeel (hierdoor wordt niet alleen de pH, maar ook het P-getal verhoogd) uitoefenen op de pH en op het V-cijfer van een nogal humusrijken zandgrond. De resultaten van dit onderzoek zijn allereerst de volgende. Toediening van slakkenmeel heeft bij dezelfde stijging in de pH van den grond een grootere stijging in het V-cijfer tengevolge, dan wanneer de kalkbemesting in den vorm van koolzure kalk wordt toegediend. Dit resultaat is dus in overeenstemming met hetgeen statistisch uit vele grondmonsteranalyses wordt gevonden. Dit feit heeft tot gevolg, dat men het bekalkingseffect van slakkenmeel aan de hand van de stijging in de pH van den grond lager berekent, dan wanneer men uitgaat van de stijging in het V-cijfer; onder onze proefomstandigheden bedraagt het nuttig effect volgens laatstgenoemde berekeningsmethode een derde tot de helft meer dan volgens de eerstgenoemde wijze van berekenen. Het blijkt verder, dat de stijging van het  $S_{NaCl}$ -cijfer (som der uitwisselbare basen, bepaald door extractie met een 1 n NaCl oplossing) bij de slakkenmeelserie relatief minder is dan de stijging van het V-cijfer, hetgeen voornamelijk verband blijkt te houden met de daling van het T-cijfer tengevolge van fosfaattoedieningen (immers bij een dalend T-cijfer wordt het V-cijfer sneller hooger.)

De stijging in  $S_{NaCl}$  houdt ongeveer het midden tusschen de stijging in pH en die van het V-cijfer, zoodat men volgens deze methode het nuttig effect van de bekalking onder de gegeven proefomstandigheden een zesde hooger waardeert dan op de basis van de pH stijging. Tenslotte kan als op zichzelf staand resultaat worden medegedeeld, dat de snelheid van inwerking van slakkenmeel op den humus-zandgrond zoodanig is, dat na een driemaalige bevochtiging en een telkens weer laten indrogen van den grond ongeveer twee derde gedeelte van de toegediende slakkenmeelhoeveelheden is ontleed (de toegediende hoeveelheden van het fijne calciumcarbonaat zijn dan geheel door den humus gebonden), terwijl deze ontledingsgraad na een slechts éénmalige bevochtiging en indroging niet zoo heel veel geringer blijkt te zijn (de gegeven hoeveelheden slakkenmeel bedroegen, omgerekend

in kg per bouwvoor van 1 500 000 kg grond, 18 000 kg slakkenmeel of gedeelten daarvan).

Ter verklaring van het verschil in pH-V samenhang tusschen de monsters der slakkenmeelserie en van de koolzure kalkserie is allereerst een kritische beschouwing noodzakelijk van deze beide grootheden, welke als maat voor den zuurgraad van den grond worden gebruikt. Deze en dergelijke cijfers zijn vaak zeer conventioneel van aard. Het chemisch grondonderzoek is juist daarom zoo moeilijk, omdat men daarbij over het algemeen niet te maken heeft met totaalanalyse's, maar met een meer of minder sterke chemische aantasting van den grond, waarbij evenwichtstoestanden optreden, welke van zeer vele factoren afhankelijk zijn. De gevolgde methoden van onderzoek moeten daarom zeer nauwkeurig omlijnd worden en zijn dus zeer conventioneel. Het komt herhaaldelijk voor, dat verschillen, welke men aanvankelijk voor zeer karakteristiek houdt, tenslotte toch veel minder belangrijk blijken te zijn tengevolge van een over het hoofd zien van den een of anderen evenwichtsfactor. Dit aspect van het chemisch grondonderzoek brengt terdege zijn eigen problemen.

Het V-cijfer van den grond wordt berekend uit het S- en het (T--S)-cijfer, welke apart worden bepaald. De som der uitwisselbare basen (het S-cijfer) wordt door ons over het algemeen berekend uit de door den grond geneutraliseerde hoeveelheid 0,1 normaal zoutzuur bij een schudverhouding 1 : 20 (af en toe met de hand schudden en een nacht over laten staan), terwijl als indicator phenolphthaleïne wordt gebruikt (de roode kleur moet 5 seconden blijven bestaan). Het is echter gebleken, dat de som der calcium-, magnesium-, kalium- en natriumionen-concentratie's in het zoutzure grondextract over het algemeen meer bedraagt dan de geneutraliseerde hoeveelheid zoutzuur. Twee factoren blijken hierop voornamelijk van invloed te zijn. Ten eerste gaan er zure humusverbindingen in oplossing, waarvoor geen correctie aangebracht wordt, en ten tweede wordt het genoemde verschil groter naarmate de verhouding tusschen de som der ijzer- en aluminiumionenconcentratie's in het zoutzure grondextract eenerzijds en het gehalte aan fosfaat-ionen anderzijds kleiner wordt. Deze laatste factor nu blijkt vooral bij ons onderzoek van belang te zijn. Immers de genoemde verhouding wordt door toediening van slakkenmeel ten zeerste gewijzigd en wordt, naarmate meer slakkenmeel wordt toegediend, kleiner. Het gaat nu bij ons onderzoek vooral om de stijging van het S-cijfer. De wijziging in de verhouding tusschen de sesquioxiden en de fosfaationen bij toediening van slakkenmeel heeft tot gevolg, dat de  $S_{HCl}$ -cijfers relatief te laag zijn. Hiertegenover staat echter, dat onontlede slakkenmeelresten eveneens zoutzuur neutraliseeren en dus abusievelijk tot de uitwisselbare basen worden gerekend. Onontlede car-

bonaatresten kunnen worden bepaald en als correctie in rekening worden gebracht; een directe bepaling van de in den grond achtergebleven slakkenmeelresten is echter niet mogelijk. Deze factor heeft dus een te sterke verhooging van het S-cijfer tengevolge en zou op zichzelf aanleiding tot een te hoog T-cijfer geven. Men zou zonder nadere beschouwing mogen aannemen uit een vergelijking tusschen de T-cijfers der slakkenmeelserie met die der koolzure kalkserie de achtergebleven slakkenmeelresten indirect te kunnen bepalen. Uit ons onderzoek blijkt nu echter, dat de op deze wijze bepaalde T-cijfers van de beide serie's ongeveer gelijk zijn. Men komt dus zonder nadere beschouwing langs dezen weg zeer gemakkelijk tot de conclusie, dat al het toegediende slakkenmeel door den grond ontleed zou zijn, hetgeen al weer een ander resultaat omtrent den ontledingsgraad van het slakkenmeel te voorschijn brengt. Wij wezen er echter reeds op, dat de wijziging in de verhouding sesqui-oxyden : fosfaationen in het zoutzure grondextract een relatieve verlaging der  $S_{\text{HCl}}$ -cijfers veroorzaakt. Hierbij komt nog, dat ons onderzoek tevens aan het licht heeft gebracht, dat de T—S-cijfers bij de toediening van slakkenmeel relatief eveneens lager zijn dan bij toediening van calciumcarbonaat. De onderlinge gelijkheid der T-cijfers van slakkenmeel- resp. koolzure kalkserie is dus een zeer toevallig resultaat, waarbij wij met een wederzijdsche opheffing van verschillende afwijkingen te maken hebben. De conclusie, waartoe wij op dit punt gekomen zijn, is nu, dat wij voor het hiervóór behandelde statistische gedeelte van het onderzoek de uit de  $S_{\text{HCl}}$ -cijfers berekende V-cijfers wel mogen gebruiken, maar dat voor een nader onderzoek naar den aard van den samenhang tusschen pH en V de  $S_{\text{HCl}}$ -cijfers onbruikbaar zijn. Wij hebben daarom de S-cijfers tevens bepaald als som der basische kationen in 1 n NaCl-extracten, en zijn er, ter vermijding van het gebruik der T—S-cijfers, tevens toe overgegaan om den samenhang tusschen pH en  $S_{\text{NaCl}}$  te bestudeeren. Het blijkt dan, dat ook hierbij het genoemde verschil tusschen koolzure kalk- en slakkenmeelserie blijft bestaan. Wij zijn in onze mededeeling dan nog blijven stilstaan bij de mogelijkheid, dat slakkenmeel tijdens de NaCl-extractie op den grond zou inwerken, zoodat pH en  $S_{\text{NaCl}}$  niet op denzelfden evenwichtstoestand van den grond betrekking zouden hebben. Wij zijn echter tot de conclusie gekomen, dat de eventueel hierdoor veroorzaakte fout klein zal zijn. Verder blijkt een correctie der  $S_{\text{NaCl}}$ -cijfers voor de in water oplosbare kalk weinig invloed op het resultaat in zake den samenhang tusschen pH en  $S_{\text{NaCl}}$  bij de beide proefserie's te hebben.

Een kritische beschouwing van de verkregen pH-cijfers in verband met methodische invloeden heeft tot de volgende conclusie's geleid. De pH-verlagende invloed van de electrolytconcentratie's der waterige grond-

suspensie's, welke voor de monsters der slakkenmeelserie hooger zijn dan voor de monsters van de koolzure kalkserie, is geenszins voldoende om het bestaande verschil in pH-V samenhang tusschen de beide serie's te verklaren. Hieromtrent zijn argumenten verkregen uit de resultaten der pH-metingen in 1 n KCl suspensie (dus bij groote overmaat aan zouten om den invloed van kleine verschillen in electrolytconcentratie's te elimineeren) en uit de pH-cijfers in waterige suspensie na uitwasschen van den grond (ter verwijdering van de in water oplosbare zouten). Bij deze metingen komen weer nieuwe methodische fouten naar voren, waarvan wij den pH-verhoogenden invloed van nog aanwezige carbonaat- resp. slakkenmeelresten op de pH noemen en wel vooral, waar het de KCl-suspensie's en ook de KCl-extracten betreft. Door verwaarloozing van de methodische fouten van deze nieuwe metingen zou men tot de conclusie kunnen komen, dat het bewuste verschil in pH-V samenhang, althans voor een belangrijk gedeelte, op den invloed van een zouteneffect op de pH, in waterige suspensie gemeten, zou zijn terug te voeren. Als aardig resultaat van deze verschillende methoden van pH-bepaling kan nog vermeld worden, dat het suspensie-effect (verschil tusschen de pH van het waterig extract en de pH van de suspensie) voor de slakkenmeelserie geringer blijkt te zijn dan voor de koolzure kalkserie, hetgeen er op wijst, dat het gehalte aan basische kationen bij de monsters der slakkenmeelserie, bij dezelfde pH beschouwd, grooter is dan bij de monsters der koolzure kalkserie, waarbij dus weer het probleem, waarom het hier gaat, om den hoek komt kijken.

Er is verder op een meer elegante wijze aannemelijk gemaakt, dat het verschil tusschen de slakkenmeel- resp. koolzurekalkserie wat betreft het gehalte aan in water oplosbare ionen geen verklaring kan brengen voor het gevonden verschil in pH-V samenhang. De calciumionenconcentratie's in de vloeistofphase der suspensie's van de slakkenmeelserie zijn, bij dezelfde pH der waterige extracten beschouwd, belangrijk hooger dan bij de suspensie's van de monsters der koolzure-kalkserie, hetgeen veroorzaakt wordt door de aanwezigheid van in water oplosbaar fosfaat. Het is nu bekend, dat het V-cijfer van den grond o. a. afhankelijk is van de kationenverhouding in de vloeistofphase. Wij hebben nu de mathematische formulering hieromtrent van LORENZ WEISZ op ons probleem toegepast en zijn tot de volgende formule gekomen:

$$\frac{(T-S)^{1.9}}{S} = 631 \left( \frac{(H^*)_i^{1.9}}{Ca \cdot i} \right)^{1/3}$$

Deze formule nu is uitgewerkt voor den met calciumcarbonaat bekalkten humus-zandgrond. Fig. 15 laat duidelijk zien, dat er voor de slakkenmeelserie een geheel andere lijn wordt gevonden, waaruit wij concludeeren, dat

het verschil in kationenverhouding der vloeistoffaze van de grondsuspensie's der slakkenmeel- resp. koolzurekalkserie geen verklaring geeft voor het gevonden verschil in pH-V-samenhang; deze verklaring moet worden gezocht in een wezenlijke verandering der sorptieve eigenschappen van het humus-complex naarmate meer fosforzuur hieraan wordt gebonden.

Wij komen dus bij het methodisch gedeelte van het onderzoek tot de eindconclusie, dat het door ons gestelde probleem niet geschapen wordt door een over het hoofd zien van bepaalde evenwichtsfactoren bij het tot stand komen der conventionele grootheden, waarmede bij het onderzoek wordt gewerkt, en krijgen dus te maken met een ander aspect van het chemisch grond-onderzoek nl. tot de bestudeering van de wijze, waarop de verschillende toegevoegde bestanddeelen van slakkenmeel, resp. koolzure kalk, door den grond worden gebonden om hieruit wellicht een verklaring te kunnen putten voor het gevonden verschil in pH-V-samenhang.

Calciumcarbonaat wordt in fijn verdeelden toestand door vochtigen humus (deze humus reageert in vochtigen toestand als een zuur) ontleed. Het calcium wordt daarbij uitwisselbaar door den humus gebonden. Wij vonden dan ook alle toegediende calcium terug bij extractie van den grond met een 1 n NaCl oplossing.

Het calcium van het slakkenmeel wordt onder onze proefomstandigheden voor een groot gedeelte ook zeer snel door den humus uitwisselbaar gebonden. Wij hebben ons verder vooral afgevraagd, op welke wijze het fosfaation in dezen grond wordt gebonden. Het toegediende fosfaat is in ons geval bij éénmalige extractie practisch geheel oplosbaar in 0,1 n HCl. Het was voor ons onderzoek echter van veel belang om te weten, aan welke bestanddeelen het fosfaation na de ontleding van het slakkenmeel was gebonden. Wij hebben hierin eenig inzicht kunnen krijgen door den grond door middel van  $\text{CCl}_4$  te scheiden in een humusrijk en in een humusarm gedeelte en deze beide deelen apart te analyseeren. Het is dan immers mogelijk om iets te weten te komen over de samenstelling van den humus in dezen grond. Aannemende immers, dat er aan de homogene verdeling van de meststof tijdens de mechanische scheiding met  $\text{CCl}_4$  niets verandert, beschikken wij over twee vergelijkingen met twee onbekenden, waaruit de gehalten van zand en humus elk afzonderlijk aan de verschillende bestanddeelen, afkomstig van het toegediende slakkenmeel, berekend kunnen worden. Wij hebben daarbij nog met verschillende extractiemiddelen gewerkt, nl. met 0,1 n HCl, met een oxaalzuurnatriumoxalaat-oplossing van pH 3,5 en met 10 % HCl bij kooktemperatuur na gloeien van het monster. De analysecijfers van den onbehandelden grond laten zien, dat ijzer, aluminium en vooral ook fosforzuur zeer overwegend gebonden in het humuscomplex voorkomen. Zeer frappant

is verder, dat het fosforzuur van een slakkenmeelgift naar 1200 mg slakkenmeel per 100 g grond (18 000 kg slakkenmeel per bouwvoor van 1 500 000 kg grond) na de door ons toegepaste bevochtiging en indroging van den grond voor 40 % in het colloïdale humuscomplex wordt gebonden. De rest blijft dan in het zand achter, d. i. 5,4 millival. Het is wel aardig er even op te wijzen, dat er uit de stijging van het  $S_{NaCl}$ -cijfer berekend kan worden, dat er 6,5 millival aan basische kationen niet aan den humus gebonden zouden achterblijven. Uit deze beide cijfers zou dan volgen, dat het in het zand achtergebleven fosfaat een calciumfosfaat zou zijn. Een dergelijk resultaat schenkt vertrouwen in de toegepaste scheidingsmethode. Er zijn ook bepalingen in het zandgedeelte, resp. het humusgedeelte, gedaan, zoowel bij het slakkenmeelobject als bij het koolzurekalk-object, met betrekking tot de gehalten aan uitwisselbare basen en de S, V en T-cijfers. Ook deze cijfers geven een bevredigend beeld te zien. Langs dezen weg komt men ook tot een hoeveelheid aan slakkenmeelresten in het zand, welke van dezelfde orde van grootte is als uit de stijging van het  $S_{NaCl}$ -cijfer werd berekend. Het belangrijkste is echter wel, dat het verschil in pH-V-samenhang tusschen de slakkenmeelserie en de koolzurekalk-serie, bij den humus apart, blijft bestaan. Tevens ziet men daarbij ook de daling van het T-cijfer na toevoeging van stijgende hoeveelheden slakkenmeel.

Het bestaan van een colloïdaal ijzer-aluminium-fosfaat-humaat-silicaat complex komt men ook in de literatuur tegen.<sup>1)</sup> Wij komen er op grond van bovengenoemde feiten toe om de vermeerdering van het gehalte aan uitwisselbare basen van de slakkenmeelserie t. o. v. de koolzure kalkserie bij een bepaalde pH toe te schrijven aan de vermeerdering van het fosfaatgehalte in het colloïdale humuscomplex. Wellicht wordt daarbij dan tevens calcium geadsorbeerd, dat uitwisselbaar is. De colloïdale humus-fosfaatbinding heeft dan t. o. v. fosforzuur een hoogen dissociatiegraad, waaraan de flinke stijging van het in water oplosbare fosfaat moet worden toegeschreven. Het lijkt ons wel van belang, dat de fosfaat-oplosbaarheid van dezen grond practisch onafhankelijk van een temperatuurstijging van 18° tot 50° C blijkt te zijn, hetgeen een nieuwe aanwijzing is voor den adsorptieven aard van de fosfaatverbinding. Het spreekt vanzelf, dat het zeer veel aanbeveling verdient om deze onderzoekingen tot andere gronden uit te breiden.

De verklaring van de daling van het T-cijfer na toediening van slakkenmeel stuit nog op moeilijkheden. Immers men zou uit het voorgaande a priori kunnen verwachten, dat het T-cijfer juist hooger zou worden. Men moet er nu allereerst op bedacht zijn, dat er een factor van methodischen aard

<sup>1)</sup> The electro-chemistry of soil formation: II — The phosphate complex, MATTSON, S. KARLSSON, N. — *The Annals of the Agr. Coll. of Sweden* 6 (1938), p. 109.

is, die bij de slakkenmeelserie een verlagenden invloed op het T-cijfer uitoefent. Bij de  $\text{CaCO}_3$ -methode ter bepaling van het T—S-cijfer is nl. de eind-pH voor de slakkenmeelserie lager dan bij de koolzurekalk-serie. Volgens schatting zou deze factor het lager worden van het T-cijfer geheel kunnen verklaren. Men zou echter a priori een verhooging van het T-cijfer verwacht hebben. Om hieromtrent nadere gegevens te verkrijgen, zal het noodig zijn analyse's te verrichten in de met  $\text{CO}_2$  verkregen fractie's van de met overmaat  $\text{CaCO}_3$  behandelde grondmonsters.

Wij gaan hier niet nader in op de bij dit onderzoek gevolgde analysemethoden ter bepaling van de gehalten aan de verschillende ionen, waarbij wij dus te maken hebben met het analytisch chemische gedeelte van het onderzoek. Er is nogal veel gewerkt met de oxychinoline-methode volgens BERG (Mg, Fe, en Al). Verschillende bijzonderheden van deze analyse's zullen in een andere publicatie nader worden medegedeeld.

### Belangrijkste resultaten

In de hiervóór gegeven beschouwing der gevonden resultaten wordt de aandacht gevestigd op de verschillende aspecten van het chemisch grondonderzoek, welke bij deze studie aan den dag treden. Tevens worden de resultaten zelve voor de verschillende onderdeelen vermeld.

Het nut van een gedetailleerd chemisch onderzoek zoowel ter nadere bestudeering en karakteriseering van de gevolgde methoden van onderzoek, als ter beantwoording van de vraag, op welke wijze de verschillende bestanddeelen door den grond worden gebonden, wordt daarbij naar voren gebracht naast het bestudeeren van de beteekenis van correlatieve betrekkingen. In dit hoofdstuk beperken wij er ons toe die punten naar voren te brengen, welke van practisch belang zijn bij de beschouwing van bepaalde onderwerpen, en perspectieven openen voor de nadere bestudeering daarvan.

Het is ons gebleken, dat slakkenmeel snel met een zuren humuszandgrond in reactie kan treden, wanneer de grond in een daarvoor gunstigen vochtigheidstoestand wordt gebracht; een dergelijke groote reactiesnelheid werd ook reeds door andere onderzoekers waargenomen. De stijging van het gehalte van den grond aan uitwisselbaar calcium, bepaald door extractie met een 1 n NaCl-oplossing, lijkt ons een goede maatstaf voor den graad der ontleding van slakkenmeel. Wij achten het zeer waarschijnlijk, dat door middel van deze methode van onderzoek een eerste inzicht kan worden verkregen in de landbouwkundige beteekenis van verschillende fosfaatmeststoffen. Een vochtige, zure humus-zandgrond wordt daarbij als het ware als extractiemiddel gekozen bij de waardeering der meststoffen. Men

kan zeer gemakkelijk verschillende grondsoorten bij zulk onderzoek betrekken.

Het betrekken van onderzoekingen van den hierboven genoemden aard bij de bestudeering van het verschil in werkingssnelheid tusschen superfosfaat en slakkenmeel ten aanzien van den groei der gewassen lijkt ons zeker van belang.

Er is aangetoond, dat de splitsing van een humus-zandgrond in een zeer humusrijke en in een zeer humusarme fractie (door middel van een behandeling van den grond met tetrachloorkoolstof), belangrijke perspectieven opent voor de bestudeering van de vraag, welke bemestingsbestanddeelen door den humus worden gebonden. In het bijzonder kan hierop de aandacht worden gevestigd bij de bestudeering der fosfaatvastlegging.

Het lijkt ons voor een karakteriseering der verschillende grondsoorten ten aanzien van het fosfaatbemestingsvraagstuk wel van belang om na te gaan, in welke mate de humus een rol speelt bij de binding van het fosfaat. Hierbij dient dan tevens de dissociatiegraad van de gevormde humus-fosfaatverbinding nagegaan te worden. Bij den door ons onderzochten grond is de hoeveelheid fosfaat, welke in het humuscomplex wordt gebonden, zeer groot (bij een gift van 18 000 kg slakkenmeel per bouwvoor van 1 500 000 kg grond 40 % van de toegevoegde fosfaathoeveelheid). Het in water oplosbare fosfaat kan als een maat voor den dissociatiegraad worden beschouwd. Het is ons opgevallen, dat de afhankelijkheid van dezen dissociatiegraad van de temperatuur niet zeer groot is, hetgeen een aanwijzing is voor den adsorptieven aard der gevormde verbinding.

Er is aangetoond, dat de toepassing van de mathematische formuleeringen voor het verschijnsel der kationen-uitwisseling, welke door ROTHMUND-KORNFELD en door LORENZ WEISZ zijn gegeven, voor de nadere karakteriseering der adsorbeerende complexen van belang geacht moeten worden. Een vergrooting van het nut van chemisch grondonderzoek voor landbouwkundige vraagstukken zal o. a. gezocht moeten worden in een nadere chemische karakteriseering der verschillende grondsoorten. Voor de beschrijving der sorptieve eigenschappen kan een mathematische formuleering van veel nut zijn. Ons onderzoek heeft zich beperkt tot een nadere bestudeering van den samenhang tusschen de pH en het V-cijfer van den grond. Het blijkt, dat de basenbindende eigenschappen van den humus wezenlijk worden beïnvloed door verhooging van het fosfaatgehalte van het humuscomplex.

De aandacht wordt verder gevestigd op het groote verschil in (pH-V)-samenhang tusschen bijv. de eschgronden eenerzijds en de dalgronden anderzijds, waarvoor nog geen verklaring is gevonden. Ook in deze richting bieden de hier beschreven methoden van onderzoek perspectieven ter nadere karakteriseering van beide grondtypen.



## ZUSAMMENFASSUNG

## DER EINFLUSS VON THOMASSCHLACKENMEHL BZW. KALZIUMKARBONAT AUF DIE pH-ZAHL UND DEN SÄTTIGUNGSGRAD (V-ZAHL) EINES SAUREN HUMOSEN SANDBODENS

## Der Einfluss von in Wasser löslicher Phosphorsäure auf den Zusammenhang zwischen der pH-Zahl und der V-Zahl bei Humus-Sandböden

Wenn steigende Mengen Thomasmehls bzw. präzipitierten Kalziumkarbonates dem humosen Sandboden (Humusgehalt 15 %) hinzugefügt werden (0—1600 mG Thomasmehls bzw. 0—1000 mG Kalziumkarbonates pro 100 G des Bodens), so ergibt es sich, dass nach dreimaliger Befeuchtung und darauffolgendem Trocknen an der Luft schon 70 % von dem Kalk des Phosphatmehls (löslich in 0,1 n HCl) bzw. die ganze Menge des Kalziumkarbonates von Humus austauschfähig gebunden ist. Es ist merkwürdig, dass im Vergleich mit den Kurven der mit Kalziumkarbonat gedüngten Bodenproben die Steigung der S-Zahl (Summe der austauschfähigen Basen) bei den mit Thomasphosphat gedüngten Proben relativ grösser ist als die Steigung der pH-Zahl, so dass der Zersetzungsgrad des Thomasmehls aus der Steigung der pH-Zahl niedriger berechnet wird (Abb. 1). Hieraus geht hervor, dass der Zusammenhang zwischen der pH-Zahl und der S-Zahl bei der Versuchsserie mit Phosphat abweicht vom ähnlichen Zusammenhange bei der Kalziumkarbonatserie (Abb. 2).

Dieser Unterschied zwischen den beiden Versuchsserien ist noch grösser, wenn die V-Zahl statt der S-Zahl gegen die pH-Zahl abgetragen wird, weil bei den mit Thomasmehl gedüngten Bodenproben niedrigere T-Zahlen (Totale Sorptionskapazität:  $V = \frac{100 S}{T}$ ) gefunden werden als bei der Kalziumkarbonatserie (Abb. 4).

Es wird mit dieser Untersuchung beabsichtigt eine Erklärung der obenerwähnten Tatsachen zu finden. Dazu sind die Methoden zur Bestimmung der pH-, S-, T- und V-Zahlen kritisch betrachtet und ist weiter nachgeprüft auf welcher Weise die Bestandteile des Phosphatmehls vom Boden festgelegt werden.

Es ergibt sich, dass die S-Zahlen der mit Thomasmehl gedüngten Bodenproben zu unserem Zweck nicht aus der vom Boden neutralisierten Menge der hinzugefügten 0,1 n HCl berechnet werden können (diese Methode wird im allgemeinen auf unserem Laboratorium gefolgt), weil etwa im Boden anwesende Thomasphosphatreste die Salzsäure ebenso neutralisieren wie die austauschfähigen Basen. Die Erniedrigung des Verhältnisses  $\frac{Fe + Al}{PO_4}$

im salzsauren Bodenauszuge, welche veranlasst wird von den hinzugefügten Thomasphosphatmengen, hat dagegen aber einen herabsetzenden Einfluss der mittels 0,1 n HCl bestimmten S-Zahlen zur Folge, weil bei der Titration ein Teil des Kalziums zur Festlegung der Phosphorsäure, der Neutralisation der Salzsäure entzogen wird (Abb. 3 und 5 und die Tabelle 5). Die S-Zahlen sind zur Umgehung dieser Fehlerquellen in einer 1 n NaCl Lösung bestimmt. Es muss aber darauf hingewiesen werden, dass die aus den  $S_{\text{HCl}}$ -Zahlen berechneten V-Zahlen der Thomasphosphatserie zufälligerweise nicht viel abweichen von den aus den  $S_{\text{NaCl}}$ -Zahlen berechneten V-Werten.

Es gibt in dieser Hinsicht keinen Unterschied zwischen den  $S_{\text{HCl}}$  und den  $S_{\text{NaCl}}$ -Zahlen der Kalziumkarbonatserie.

Zum Schluss machen wir darauf aufmerksam, dass die aus den  $S_{\text{HCl}}$ -Zahlen berechneten T-Zahlen der Thomasphosphatserie den T-Zahlen der Karbonatserie praktisch gleich sind (12e Spalte der Tabelle 3) obgleich Thomasphosphatreste in den Bodenproben anwesend sind. Aus den auf dieser Weise bestimmten T-Zahlen kann sehr leicht der unrichtige Schluss gemacht werden, dass die ganze Menge des hinzugefügten Thomasmehls vom Humus zersetzt ist (die Spalte 1 der Tabelle 4).

Verschiedene Methoden zur Bestimmung der pH-Zahl sind nebeneinander ausgeführt nämlich in einer wässrigen bzw. in einer 1 n KCl Suspension, in einer wässrigen Suspension des ausgewaschenen Bodens und in einem wässrigen bzw. in einem 1 n KCl Bodenauszuge. Es ergibt sich, dass der Unterschied zwischen den beiden Versuchsserien betreffs des Gehalts der Bodenproben an in Wasser löslichen Salzen den Unterschied hinsichtlich des pH-V-Zusammenhangs nicht ganz kann erklären (Abb. 10, 11, 12 und 13).

Die Gehalte der mit Thomasmehl gedüngten Bodenproben an in Wasser löslichem Kalk sind bei derselben pH-Zahl des wässrigen Bodenauszuges grösser als die ähnlichen Gehalte bei der Karbonatserie (Abb. 9). Es ist eine bekannte Tatsache, dass der Sättigungsgrad des Bodens abhängt vom Verhältnis zwischen den Wasserstoffionen- und Kalziumionen-Konzentrationen der sich damit im Gleichgewicht befindenden wässrigen Lösung. Die betreffende Formel von LORENZ WEISZ wurde für unseren Fall ausgearbeitet. Es ergibt sich aus den Analyseresultaten der Bodenproben eines Kalkversuchs auf dem untersuchten humosen Sandboden die Formel:

$$\frac{(T-S)^{1.9}}{S} = 631 \left( \frac{(H_L^{1.9})^{1/3}}{\text{Ca } \bar{L}} \right) \quad (\text{Abb. 14 und 15}).$$

Die Ergebnisse der Kalziumkarbonatserie zeigen ein analoges Verhalten. Die Kurve der Thomasphosphatserie weicht hiervon aber beträchtlich ab (Abb. 15). Es gibt also einen wesentlichen Unterschied im Sorptionkomplexe zwischen den beiden

Versuchsserien und nicht nur einen unterschiedenen Gleichgewichtszustand zwischen dem Humuskomplexe und der wässrigen Lösung.

Es hat sich ermöglicht um mittels einer mechanischen Trennung (ausgeführt in  $\text{CCl}_4$ ) der Bodenproben in einen humosen bzw. einen sandigen Teil und einer darauffolgenden Analyse der beiden Fraktionen die Zusammensetzung des Sorptionskomplexes zu ermitteln (aus zwei Gleichungen mit zwei Variablen; siehe die Tabellen 6, 7 und 9). Es ergibt sich dass das Eisen, das Aluminium und die Phosphorsäure des ungedüngten Bodens weitaus zum grössten Teil im adsorptiven Humuskomplexe gebunden sind und dass ein grosser Teil der dem Boden hinzugefügten Phosphorsäure des Thomasmehls auch in diesem Sorptionskomplexe gebunden wird (beim Versuchsobjekte „1200 mg Thomasmehls pro 100 g Boden“ war dies 40 %). Es gibt einen Hinweis, dass das Eisen des Schlackenmehls nicht im Humuskomplex festgelegt wird. Die gefundenen Gehälte des Humus und des Sandes an basischen Kationen beweisen die Richtigkeit der ausgeführten Trennung. Der Unterschied zwischen den beiden Versuchsserien im Zusammenhange zwischen pH und V tritt auch aus den Analysedaten des reinen Humus hervor (Abb. 8). Die in dieser Weise gefundenen Mengen der Phosphatresten in den Bodenproben (im reinen Sande) entsprechen den Resultaten, welche aus der Steigung der  $S_{\text{NaCl}}$ -Zahlen berechnet werden.

Es ergibt sich weiter, dass der Dissoziationsgrad der Phosphorsäure des Humus-Phosphat-Komplexes nur wenig von der Temperatur abhängt (siehe Tabelle 12).

Der Eintritt der Phosphorsäure in den Humuskomplex erhöht also den Sättigungsgrad des Bodens bei einer bestimmten pH-Zahl. Die Herabsetzung der T-Zahl des Bodens und auch des reinen Humus nach der Düngung mit dem Thomasmehl scheint dieser Tatsache zu widersprechen. Bei unserer Kalziumkarbonatmethode zur Bestimmung der (T—S)-Zahl ist aber die pH-Zahl des Bodens, im Kontakt mit einem Übermass des Kalziumkarbonates, bei den Bodenproben der Phosphatserie niedriger als bei der Kalziumkarbonatserie. Dieser Einfluss setzt die T-Zahl zwar herab, genügt aber nicht um die Anomalie auf zu heben. Weitere Untersuchungen des Sorptionskomplexes bei hohem pH sind erforderlich.

Es versteht sich, dass es im allgemeinen eine Korrelation geben wird zwischen dem Gehalt des Bodens an wasserlöslicher Phosphorsäure (die P-Zahl) und dem Zusammenhang zwischen den pH- und V-Zahlen. Eine statistische Verarbeitung der Analysedaten von vielen Bodenproben gibt dann auch dieses Ergebnis (Abb. 16 und 17).