

Gj. JANEKOVIC

## UTJECAJ METODE PREPARIRANJA UZORAKA NA TOČNOST ODREĐIVANJA pH TLA CHINHYDRON ELEKTRODOM\*)

### Uvod

Potenciometrijsko određivanje pH tla chinhydron elektrodom nesumnjivo je jedna od najpoznatijih i najpopularnijih metoda u praksi istraživanja tla. O toj metodi postoji danas gotovo nepregledna literatura i teško je pronaći pitanje koje već nije obradilo nekoliko istraživača. Pored svega toga problematika rada sa chinhydron elektrodom kao i određivanje pH tla uopće, još uvijek predstavlja objekt intenzivnih istraživanja. Učinjeni su mnogobrojni pokušaji da se ta metoda zbog njenih mnogih nedostataka zamijeni boljom. Posljednjih godina naročito je aktuelno pitanje primjene staklene elektrode za određivanje pH tla. Međutim rad sa chinhydron elektrodom još uvijek predstavlja standardnu metodu određivanja pH tla, saglasno zaključku II komisije Internacionalnog pedološkog društva od godine 1926 (40). Za poteškoće koje se javljaju kod određivanja pH tla, chinhydron elektroda nije, međutim, niti jedini niti glavni uzrok, jer one započinju već kod definicije pojma i veličine »pH tla«. Sa definicijom pH tla usko je povezano i pitanje točnosti njegovog mjerenja, koje je i pokrenulo istraživanja izložena u ovoj radnji. (Termin »točnost« tretira se ovdje kao kompleksan izraz koji obuhvaća termine »ispravnost« mjerenja i »preciznost« mjerenja, prema izlaganju Ostwald-Luther-a —30—). Zbog toga, te obzirom na činjenicu da taj problem u opće nije prikazan u našoj pedološkoj literaturi, potrebno ga je u obliku uvoda u ovu radnju izložiti u najkraćim crtama.

Što je zapravo pH tla? Kada govorimo o pH vodenih otopina kiselina, lužina, smjesa soli itd., te o pH tla, mi u prvi čas mislimo na ono što izraz »pH« zapravo i znači (pH — od lat. »pondus Hydrogenii« = težina vodika), tj. na koncentraciju vodikovih iona, odnosno na reakciju objekta. Međutim, postoji bitna razlika između pH gore spomenutih otopina i pH tla. Na to je već de Vries (41 — strana 43) skrenuo pažnju:

\*) Eksperimentalni podaci ove radnje obuhvataju dio rezultata istraživanja o metodološkoj problematici određivanja pH tla, koja je autor izvršio u bivšem »Otsjeku za istraživanja tla i hranidbu bilja« kod Srednje poljoprivredne škole u Križevcima, godine 1943, 1944 i 1945, uz pomoć tehničkih asistenta: Branke Sabljak (laboratorijski radovi) i Ivana Košćevića (terenski radovi). Rezultati istraživanja označenog vremenskog perioda, koji sadrže obiman materijal od cca 10.000 pH mjerenja na cca 4.000 uzoraka tla, obrađeni su u tri teme: Prva je predmet ove radnje, a druge dvije (16 i 17) autor priprema za štampu.



»Pokušaj da neko zaista ozbiljno govori o »pH tla« (potcrtano u originalu) mogao bi se kvalificirati jedino kao pogrešno mišljenje«. (= Sollte einer wirklich im Ernst von pH des Bodens reden, so konnte man das nur als einen Denkfehler qualifizieren =).

Određivanje pH vodenih otopina sastoji se u postupku izravnog mjerenja koncentracije H-iona označenoga objekta istraživanja. Određivanje pH tla, kako su to već istakli E. Biilmann i S. T. Jensen (3) sastoji se od dvije bitno različite faze: I preparativne faze — pripreme ekstrakta odnosno suspenzije tla u vodi ili vodenoj otopini soli i II, analitičke faze mjerenja koncentracije H-iona dobivenoga ekstrakta odnosno suspenzije. U drugom slučaju mi dakle ne mjerimo »koncentraciju H-iona tla«, nego »koncentraciju H-iona ekstrakta odnosno suspenzije tla«, a dobiveni rezultat označujemo kao »pH tla«. Objekt određivanja pH tla jeste zapravo »ekstrakt odnosno suspenzija tla«, a ne »tlo«. Postoji razlika kod definiranja »tla« sa analitičko-metodološkog gledišta pH mjerenja i sa posve pedološkog stanovišta. Tlo u prirodi je trofazni dinamički sistem koji se sastoji od krute, tekuće i plinovite faze. Samo tekuća faza tog sistema može imati »pH«. Tlo u laboratoriju, kao ishodišna masa za pripremu ekstrakta odnosno suspenzije za pH mjerenje, znatno se razlikuje od tla u prirodi. Laboratorijski uzorak tla za određivanje pH, osušen, usitnjen, prosijan i spremljen za analizu u papirnoj vrećici ili staklenoj posudi je samo dio jednog kompliciranog sistema koji je u svojoj prirodnoj sredini izvrnut procesima neprestanog kolanja materije i energije u nizu fizikalno-kemijsko-bioloških promjena. Laboratorijski uzorak tla nema u suštini nikakav pH. »O pH suhog tla ne može se govoriti, jer aktivni vodikovi ioni dolaze samo u otopinama« (G. W. Robinson —31—). Te činjenice kompliciraju pitanje definicije pojma »pH tla«, a time i pitanje metodike i točnosti njegovog određivanja.

Na rezultat pH mjerenja tla utječe i u preparativnoj i u analitičkoj fazi veoma velik broj faktora.

Preparativna faza određivanja pH tla. Koncentracija H-iona (točnije »reakcija« jer se misli i na aciditet i na alkalitet) koju će ekstrakt odnosno suspenzija poprimiti je rezultat balansa koji u sistemu tlo/tekućina ovisi o 4 kompleksna faktora: 1) »Tlo«, 2) »Tekućina«, 3) »Omjer« tlo/tekućina, i 4) »Vrijeme« međusobnog djelovanja tla i tekućine.

1) Aciditet ekstrakta odnosno suspenzije tla ovisiće u prvome redu o svojstvima samoga tla, ali i o promjenama koje u uzorku tla nastaju prilikom prepariranja za analizu.

Uz jednake ostale uslove, pH sistema tlo/tekućina ovisi o sadržaju elektrolita u tlu: Sode, odnosno stanju sistema  $\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{NaHCO}_3/\text{CO}_2$  kod jače alkalinih reakcija iznad pH cca 8,5—9,0 (St. Kühn i E. Scherf —24—), magnezijevog i kalcijevog karbonata kod nešto slabije alkalinih reakcija, zatim o sistemu  $\text{CaCO}_3/\text{CO}_2$  kod reakcija oko neutralne točke (H. Kappen —18—), te humusnih kiselina i  $\text{CO}_2$  kod kisele reakcije. Sam  $\text{CO}_2$  može prouzrokovati aciditet do pH 5,0 (—18—) odnosno pH 4,5 (12). Ekstremno kiselu reakciju izazivaju mineralne kiseline, naročito sumporna, koja prouzrokuje aciditet do cca pH 3 (B. Heimath —12—, L. Stremme —35—), pa i do pH 2 i pH 1 (H. C. Doyne — cit. G. W. Robinson —31—). Prva potencijometrijska istraživanja pH suspenzija tla koja je proveo H. Kappen (19) ukazala su na činjenicu, da i čvrste u vodi netopive čestice tla imaju znatan utjecaj na pH ekstrakta i suspenzije tla. H. Kappen i R. W. Beling (cit. H. Kappen —18—) utvrdili su zatim, da dio vodikovih iona koji kod ekstrakcije tla ulaze u tekućinu, potječe sa čvrstih čestica tla, ali da njihov veći dio ostaje i nadalje vezan na tim česticama. Ti čvršće vezani vodikovi ioni imaju znatan utjecaj na pH



suspenzije tla. To su kasnije potvrdila istraživanja Christesen-a i Jensen-a (5) koja su jasno ukazala na t. zv. »suspenzioni efekt«. Utvrđeno je da osim »kiselog« postoji i »alkalični« suspenzioni efekt. (G. Wiegner i H. Pallmann —48—). Suspenzije tla su iznad neutralne točke jače alkalične, a ispod neutralne točke jače kisele od filtrata. Razlike mogu iznositi i više desetinka pH. Christesen i Jensen su utvrdili razlike do 0,6 pH.

Na reakciju ekstrakta odnosno suspenzije tla ne utječe dakle samo momentani sadržaj elektrolita u tlu, nego i na čvrstoj fazi adsorbirani, točnije ionogeni H i OH. Prema Wiegner-u i Pallmann-u (47) na konc. H-iona suspenzije tla uzajamno utječu H-ioni suspenzionog sredstva i H-ioni suspendiranih čestica. Tumači se (sa tog gledišta) da se tzv. »zamjenjivi« vodik suspendiranih čestica tla nalazi u tri oblika koji se razlikuju po jačini veze sa česticama i sposobnosti disocijacije: a) kao vodik nedisocihiranih kompleksa, b) kao vodikovi ioni tzv. kationske ljudske i c) kao vodikovi ioni koji su prešli u suspenziono sredstvo. Između te tri vrste vodikovih iona uspostavlja se stanje dinamičkog balansa i njihov se kvantitativni odnos mijenja sa promjenom uslova koji utječu na koncentraciju H-iona čitave suspenzije. Prema koloidno kemijskoj teoriji aciditeta (Wiegner-ova škola) reakcija tla i pojava ionogenih H i OH, ovisi o zasićenosti tla bazama.

Mnogi istraživači zastupaju mišljenje da aciditet u užem smislu riječi, znatnim dijelom indirektno prouzrokuje i hidroliza ionogenog Al. (Veitch 1904 god., zatim H. Kappen —19—, M. Trénel —38—, L. Wolf i R. Kächele —49—, C. E. Marshal — cit. G. W. Robinson —31—, B. A. Černov —6—).

Na nisu samo sadržaj elektrolita i stepen zasićenosti koloidnog kompleksa bazama jedini faktori aciditeta ekstrakta odnosno suspenzije tla. Na pH ekstrakta odnosno suspenzije utječe i karakter i omjer mineralne i organske komponente koloidnog kompleksa tla. Utjecaj odnosa  $\text{SiO}_2 : \text{R}_2\text{O}_3$  pokazuju na primjer Mattson-ova mjerenja pH raznih elektrodializiranih glina i humusa (cit. G. W. Robinson —31—):

Omjer  $\text{SiO}_2/\text{R}_2\text{O}_3$ : 0,31 — 1,34 — 1,89 — 3,18 — humus

pH suspenzije: 6,65 — 4,75 — 4,63 — 3,73 — 3,72

Kod istog stepena nezasićenosti bazama, suspenzija sa  $\text{SiO}_2$  bogatog koloidnog kompleksa podzola, biće kiselija od suspenzije sa  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Fe}_2\text{O}_3$  bogatog koloidnog kompleksa crvenice ili laterita. Kod istog stepena nezasićenosti bazama, suspenzija humoznog tla pokazivaće veću kiselost nego suspenzija humusom siromašnog mineralnog tla. Na pH tla utječe i tip minerala koji dominira u frakciji gline (Schachtschabel —32—).

Sve frakcije nekog tla ne utječu jednako na stepen aciditeta njegovog ekstrakta odnosno suspenzije: nosioci aciditeta su sitnije frakcije, spec. koloidni kompleks. (Daikuhara — Ludorff — Bradfield, cit. H. Kappen —18—). Na primjer, Ludorff je u jednom slučaju dobio od istog tla sa frakcijom većom od 0,22 mm pH 5,85 a sa frakcijom manjom od 0,075 mm, pH 5,04.

pH balans sistema tlo/tekućina ovisi o čitavom nizu sastojaka i svojstava komponente »tlo«. Upravo ta mnogobrojnost faktora pH balansa koje u sistem tlo/tekućina unosi sama komponenta tlo u užem smislu riječi, uzrok je karakterističnoj, velikoj promjenjivosti koncentracije H-iona tog sistema pod utjecajem ostalih »vanjskih« faktora.

Pretpostavimo li da je uzorak tla na terenu ispravno uzet, tj. da zaista odgovara prosječnim svojstvima objekta istraživanja (horizont tla, ploha tla), postoje mogućnosti da od tog istog objekta dobijemo ekstrakte odnosno suspenzije različitih pH:

a) kao utjecaj momentanog sadržaja elektrolita u tlu koji se mijenja tokom godine uslijed meteoroloških uslova (S. T. Jensen —42—, A. M. Smith —34—, kratak pregled literature kod H. Stremme-a —35— i H. Kick-a —21—). Prema Boresch-u i Kreyzy-u godišnje oscilacije iznose cca 0,1—0,5 pH, prema Feher-u i do čitavih 2 pH (cit. H. Kick). Nije riješeno pitanje u koje godišnje doba treba uzeti uzorak tla za mjerenje pH.



b) kao utjecaj preparativnog postupka u laboratoriju, uslijed promjena koje u samom uzorku tla sekundarno nastupaju kao posljedica sušenja, duljeg ležanja prije analize itd.: promjene u sadržaju  $\text{CO}_2$ , promjene stanja koloidnog kompleksa, procesi oksidacije sumpornih spojeva itd.

Pitanje utjecaja sušenja uzoraka na promjenu pH tla pretstavlja kao izvor sistematskih pogrešaka neriješen problem u pedo-analitičkoj praksi. Zaključci mnogobrojnih istraživanja o tom pitanju ne slažu se u tome da li je ispravnije određivanje pH vlažnih ili suhih uzoraka tla. Uslovi laboratorijsko-analitičke prakse u poljoprivrednim pokusnim ustanovama kao i ona istraživanja koja su utvrdila malene razlike u pH prirodno vlažnih i suhih uzoraka tla govore u prilog određivanja pH u suhim uzorcima. Protivno tome mnoga istraživanja upućuju da je u stanovitim slučajevima ispravnije određivanje pH prirodno-vlažnih uzoraka tla. H. Kühn i E. Scherf (24) navode da sušenjem uzoraka sodnih tala nastupaju tako velike promjene u sistemu  $\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{NaHCO}_3/\text{CO}_2$ , da se pH osušenog uzorka ne može više smatrati za pH tla u prirodi. Prema D. J. Hissink-u (14) diferencija pH između vlažnih i suhih uzoraka je malena. Samo tla bogata sa  $\text{FeS}_2$  i S, pokazuju vrlo velike razlike pH u vlažnom i suhom stanju; u takvom slučaju razlike mogu iznositi i nekoliko jedinica — pH, na pr. pH vlažnog uzorka 7,2 i pH suhog uzorka 3,9. Hissink izričito naglašuje, da pravu reakciju tla u tom slučaju pokazuje samo pH suhog uzorka. Prema E. Biilmann-u i S. T. Jensen-u (8) razlike vlažnih i suhih uzoraka tla iznose maksimalno 0,20 pH, dakle nisu velike. Promjene u pH nastaju u smislu snižavanja pH. Mitscherlich (45) navodi rezultate istraživanja o promjenama pH u uzorcima koji su bili vlažni spremljeni u staklenim posudama. U razdoblju od maja do oktobra, uzorci su postali kiseliji za cca 1 pH (granice od 0,8—1,5 pH). Prema Christensen-u (45) uzorci tla su u suhom stanju nešto manje kiselili no u vlažnom, ali diferencije nisu velike. O. Lemmermann i L. Fresenius (25) upozoruju na činjenicu da ne samo u teškim, već i u lakim tlima može uslijed sušenja uzorka doći do znatnih promjena reakcije tla. Prema rezultatima koje spomenuti autori citiraju, sušenjem i duljim stajanjem (uskladištenjem suhih uzoraka) smanjuje se kiselost uzorka. B. Aarnio i A. Salminen (1) utvrdili su velike razlike između pH tla u prirodno vlažnom stanju na terenu i suhih uzoraka tla spremljenih cca 6—8 mjeseci kod sobne temperature. Suhi uzorci postali su kiseliji za prosječno 1,2 pH. Promjene nisu bile jednake kod raznovrsnih tala. Rezultati citiranih i mnogobrojnih necitiranih radova dolaze do izražaja u propisima za pripremu uzoraka tla za određivanje pH: U Groningen-u (40) je preporučeno sušenje uzoraka tla na uzduhu kod normalne temperature, ali kasnije povodom diskusije u Budimpešti (46). »određivanje pH po mogućnosti u prirodno-vlažnim uzorcima« (46 i 13/II). — R. Thun u laboratorijskom priručniku Saveza njemačkih poljoprivrednih stanica (36 i 37) propisuje određivanje pH u uzorcima tla osušenim na uzduhu kod normalne temperature. Taj je postupak općenito prihvaćen iz sasvim praktičnih razloga.

2) Kompleksni faktor »tekućina« unosi također čitav niz mogućnosti mijenjanja pH sistema tlo/tekućina. Drugačiji pH imade ekstrakt odnosno suspenzija tla u vodi, a drugačiji u otopini KCl. U novije vrijeme imademo metodu mjerenja deficita CaO u tlu na osnovu pH suspenzije tla u Ca-acetatu (Schachtschabel 32). Nadalje, osim »pH  $\text{H}_2\text{O}$ « i »pH n-KCl«, postoji u najnovije vrijeme i »pH n/10 KCl« (37). Kod kiselih tala iznosi razlika između »pH  $\text{H}_2\text{O}$ « i »pH KCl« cca 1 pH. No, prema svojstvima tla mijenja se i iznos za koji će suspenzija ili ekstrakt tla u KCl biti kiseliji od suspenzije odn. ekstrakta u vodi.

Podvojena su mišljenja o tome, da li je ispravnije određivanje pH u vodi ili u KCl. Prema O. Lemmermann-u i L. Fresenius-u (25), pH suspenzije tla u vodi pokazuje trenutni stepen aciditeta tla ovisan o količini elektroлита u tlu. Stepent aciditeta koji se dobiva u KCl otopini ne javlja se nikada u tlu u prirodnim uslovima, ali ta veličina pretstavlja jednu »karakterističnu konstantu« istraženoga tla i nije ovisna o slučajno prisutnim solima u tlu. Po T. Jensen-u (42) pH KCl ne podliježe sezonskim promjenama i čitavu godinu je konstantan, za razliku od pH  $\text{H}_2\text{O}$  koji se mijenja. Prema istraživanjima A. M. Smith-a (34) pH suspenzija tla u KCl nije potpuno neovisan o sezonskim fluktuacijama elektroлита pod utjecajem meteoroloških prilika



i bioloških procesa. Smith preporučuje da se u svrhu dobivanja konstantnih pH vrijednosti, prije mjerenja vodom uvijek ispere suvišak elektrolita iz tla. Prof. Novak (43) smatra da je sa teoretsko-pedološkog gledišta ispravnije određivanje pH suspenzija tla u vodi, jer je tako određena koncentracija H iona u užoj vezi sa prirodnom genezom profila tla. H. Kappen (18) tretira pH tla u prvome redu kao fiziološki faktor i polazeći sa toga stanovišta smatra kao ispravno jedino određivanje pH u suspenziji tla u vodi.

3) Daljnji faktor pH balansa sistema tlo/tekućina je kvantitativni omjer tlo : tekućina. O utjecaju toga faktora postoje također brojna istraživanja. Tako je na pr. kod Bradfield-ovih istraživanja frakcija gline pokazala ovakav utjecaj: (izvorni pH vode bio je 7,45) suspenzija sa 0,025% gline imala je pH 7,3 — sa 0,4% gline pH 4,85 — sa 12,8% gline pH 4,02 — (cit. Kappen —18—). Kod istraživanja E. Biilmann-a i S. T. Jensen-a (3) suspenzije koje su sadržale manje tla bile su kod uzoraka tla sa pH ispod i oko neutralne točke manje kisele, a kod alkaličnih uzoraka manje alkalične. Diferencije su iznosile oko 0,2—0,3 pH kod raznih omjera tlo/voda i to od 1/1 do 1/10. Mnogobrojni pokušaji da se pH određuje u uslovima što prirodnije vlažnosti tla, u tzv. pastama te u uslovima prirodne vlažnosti na terenu, nisu doveli do pozitivnih rezultata radi metodološko-tehničkih poteškoća.

O principijelnom pitanju, da li je ispravnije određivati pH putem ekstrakta ili suspenzije, postoje već odavno jasno izražena mišljenja. Prema K. Nehring-u (26) određivanje pH u filtratima tla »ima vrlo malu praktičnu a još manju naučnu vrijednost«. Nehring je utvrdio da razlika između pH filtrata i suspenzije tla može iznositi i do 1 pH kao posljedica lošeg, kiselog filter papira. H. Kappen (20) tzv. »kvantitativnim« kolorimetrijskim metodama kao i uopće svim metodama kod kojih se pH određuje u filtratu, pripisuje samo kvalitativan značaj. Potrebna poboljšanja metodike dobivanja filtrata tla, koja za praktične potrebe daju zadovoljavajuću točnost kolorimetrijskog mjerenja pH, navodi na osnovu vlastitih istraživanja V. K. Neugebauer (27).

4) Postoje različita mišljenja o tome, koje vrijeme je potrebno da se uspostavi potpuni pH-balans u sistemu tlo/tekućina. H. Kappen (18) preporučuje da suspenzija sa vodom stoji prije filtracije (odnosi se na kolorimetrijsko mjerenje pH) najmanje 24 sata. Prema E. Biilmann-u i S. T. Jensen-u (3) do uspostave balansa dolazi momentano, tj. u roku od nekoliko sekundi, tako da se mjerenje pH može provesti odmah nakon pripreme suspenzije. O. Lemmermann i L. Fresenius (25) smatraju da je za uzorke kod kojih se pH određuje u stanju prirodne vlažnosti, u većini slučajeva dovoljno da suspenzija prije mjerenja stoji cca 15—20 minuta a da je samo kod jako isušanih uzoraka potrebno dulje vrijeme za uspostavu balansa (odnos tlo : tekućina = 1 : 1). P. Schachtschabel (33) preporučuje da se kod točnijih mjerenja pH, suspenzija (tlo/KCl) ostavi stajati preko noći, odnosno, da se kod kraćeg stajanja od cca 1 sat češće promućka. Najnovija istraživanja O. Lemmermann-a i E. Rauterberg-a koja citira H. Kick (21) upućuju na to, da se kod onih uzoraka tla, koji su u suhom stanju bili dugo uskladišteni prije mjerenja pH, ravnoteža uspostavlja tek nakon duljeg stajanja suspenzija.

Nameće se pitanje, u kojem će slučaju pH suspenzije vjernije reproducirati pH tla u prirodi? Idealno rješenje traži takav postupak koji bi dao objekt mjerenja čiji pH posvema odgovara koncentraciji H-ionu u prirodnom tlu. Metodika prepariranja uzoraka tla u do sada postignutom stepenu razvoja, ne daje takovo rješenje. Obzirom na promjene kojima je uzorak tla izložen od momenta vađenja iz svoje prirodne sredine, pa do gotovog ekstrakta odnosno suspenzije, H. Kappen (18) principijelno isključuje mogućnost potpuno ispravne reprodukcije koncentracije H-ionu tla u prirodi.

Analitička faza određivanja pH tla trebala bi zadovoljiti uslove tzv. apsolutnih analitičkih metoda. Idealno rješenje zadatka u toj fazi pružala bi metoda, koja bi točno reproducirala pH suspenzije svakog tla bez razlike. Chinhydrone metoda ne daje takovo rješenje uslijed raznih i mnogobrojnih pogrešaka koje kod njene primjene nastupaju.



Pretpostavimo li da smo ispravnim radom isključili ili na minimum reducirali razne pogreške koje su tipične za potenciometrijsko određivanje pH bez obzira na objekt istraživanja, preostaje česta pojava nekonstantnosti potencijala chinhydron elektrode u suspenzijama tla kao neizbježiv izvor sistematskih pogrešaka. Ta nekonstantnost potencijala očituje se u obliku vremenski promjenjivih pH vrijednosti: tokom mjerenja pH obično »raste«, katkada »opada« itd. (St. Kühn —23—). U suspenzijama nekih tala promjene potencijala elektrode toliko su brze, da mjerenje postaje nemoguće, jer se dobivaju sasvim pogrešni rezultati. Takav je slučaj kod tala ekstremno bogatih željezom, (lateriti po istraživanju H. Christensen-a i S. T. Jensen-a —5—), kod sodnih tala (St. Kühn i E. Scherf —24—) v. Sigmond —44) i u opće kod tala koja imaju veći alkalitet od pH 8,5 (E. Biilmann i S. T. Jensen —3—). Tumačenja uzroka te pojave nijesu identična: Prema E. Biilmann-u (2) potencijal se mijenja uslijed različitog djelovanja sastojaka tla na ekvimolaran odnos chinona i hidrochinona — produkta disocijacije chinhydrona. Prema St. Kühn-u (23) uzrok promjene potencijala je »neka tvar topiva u vodi«, prema St. Kühn-u i E. Scherf-u (24) »ulazak natrija u hydrochynon« u sodnim tlima, prema S. G. Heintze-u i E. M. Crowther-u (11) spojevi mangana itd.

Chinhydron elektroda neupotrebljiva je za mjerenje pH onih tala koja prouzrokuju u razmaku od 10—16 sekundi nakon dodatka chinhydrona suspenziji, veće pomicanje potencijala od 0,2 pH (13/II). U redim slučajevima promjene potencijala odnosno »pH« gotovo ne postoje. U takovim povoljnim slučajevima promjene »pH« iznose u prvih 90 sekundi tek nekoliko stotinki (Janeković —16—). Normalno su ipak promjene tolike, da se postavlja pitanje vremena očitavanja potencijala, tj. koji je potencijal nakon dodatka chinhydrona ispravan, ili barem najispravniji. I u ovom pitanju postoje vrlo velika razmimoilaženja. E. Biilmann (2) preporučuje da se potencijal očitava »odmah« nakon dodatka chinhydrona, a D. J. Hissink i Jac-van de Spek (15), tek nakon završene reakcije chinhydron/tlo. Veliki razmak između ta dva suprotna mišljenja, ispunjen je nizom preporuka raznih i brojnih istraživača o najpovoljnijem momentu očitavanja potencijala elektrode.

Mijenjanjem uslova rada u preparativnoj fazi određivanja pH tla, dobivaćemo od jedne te iste ograničene plohe kao proizvodne jedinice u poljoprivredi ili šumarstvu, od istog genetskog horizonta ili pedogenetski odnosno ekološki interesantne mikrozone tla u prirodi, suspenzije čiji pH može varirati u dosta širokim granicama. Nadalje, upotrebom različitih metoda određivanja pH tla u analitičkoj fazi, možemo također dobiti vrlo različite rezultate pH mjerenja istog uzorka tla. Očitavanja potencijala chinhydron elektrode u različitim vremenskim razmacima nakon dodatka chinhydrona suspenziji, te upotreba raznih elektroda za pH mjerenje (antimonova, staklena, vodikova) daju velike diferencije u rezultatima mjerenja. (Eksperimentalni podaci —13—16—28).

Navedene činjenice izazvale su potrebu standardizacije uslova određivanja pH tla, kako bi se rezultati mjerenja pojedinih instituta mogli međusobno upoređivati. Za preparativnu fazu preporučen je od II-ge komisije Internacionalnog pedološkog društva slijedeći postupak koji u slobodnom prevodu glasi: za mjerenje naučnog karaktera dolazi u obzir samo suspenzija tla. Uzorak tla za pripremu suspenzije treba osušiti na uzduhu i istraživanje provesti u što kraćem roku. Suspenzija se priređuje u vodi odnosno normalnoj otopini KCl, u omjeru 1:2,5. Destilirana voda za pripremu suspenzije treba da ima normalan sadržaj CO<sub>2</sub> u odnosu na sadržaj CO<sub>2</sub> atmosferskog uzduha. (Groningen 1926 —40—). Godine 1930 taj propis je dopunjen (13/II) fiksiranjem vremena koje je potrebno za uspostavljanje pH balansa u suspenziji: »Nakon dodatka



tekućine tlu, suspenzija se prije mjerenja mučka 1 minutu«. U laboratorijskom priručniku Saveza njemačkih poljoprivr. ustanova (R. Thun —36—) usvojen je citirani propis uz korekciju vremena stajanja suspenzije prije mjerenja pH, za koje je određeno 10 minuta. Taj propis od 1941 godine ostao je neizmijenjen i u drugom izdanju spom. priručnika od god. 1949 (37). Za analitičku fazu mjerenja pH tla preporučeno je (13) da se na 15 g tekućine dodaje 0,15 g chinhydrona i da se potencijal elektrode očita 1 minutu nakon dodatka chinhydrona. R. Thun (36) propisuje da se na 100 ccm tekućine dodaje 0,4 g chinhydrona, a očitavanje potencijala da se vrši 30 sekundi nakon dodatka chinhydrona suspenziji. Taj propis zadržan je i u drugom izdanju spomenutog priručnika (37).

Na pitanje: »Šta je zapravo pH tla«, odgovor bi glasio: »pH tla je veličina koju indicira stanje potencijala chinhydron-elektrode u suspenziji tla 30 sekundi nakon dodatka 0,4 g chinhydrona na 100 ccm suspenzije«. To je jasno samo skraćena definicija, jer očito je iz naprijed rečenog, da bi točna definicija morala zapravo obuhvatiti čitav propis priprema suspenzije i mjerenja pH (37), i da bismo tek onda mogli reći: ... prema tom standardu za određivanje, pH tla je...! — »Tlo« sa metodološkog gledišta određivanja pH je suspenzija tla priređena prema standardiziranom postupku u vodi, normalnom KCl ili danas i u 1/10 normalnoj otopini KCl (37). Prema tome imamo od istog uzorka tla razne objekte pH mjerenja koji daju »pH H<sub>2</sub>O«, »pH n-KCl« i »pH n/10 KCl«. Mijenjanjem standarda određivanja pH tla, mijenja se — naravno i definicija »pH tla«. Prema tome, pH tla određen po različitim postupcima nije izraz identične pojave i ako se označuje istim imenom.

Veličina »pH tla« je konvencionalna i bitno različita od »pH vodenih otopina kiselina, lužina i soli«. No usprkos svih poteškoća njegovog određivanja i usprkos činjenici da pH suspenzija tla izražen kao negativni logaritam konc. H-iona, nije apsolutna kvantitativna mjera koncentracije H-iona tla u prirodi, ta veličina ipak u standardiziranim uslovima rada indicira razlike koncentracije H-iona suspenzija različitih tala.

Interesantna je činjenica, da se uslovi određivanja pH tla u literaturi često vrlo manjkavo navode, na što nam skreću pažnju i najnoviji radovi. H. K i c k, na pr. 1950 god. (21) napominje, da se često ne navodi niti to, da li je pH određen u H<sub>2</sub>O ili KCl suspenziji. Sigurno je, da se upravo u manjkavoj analitičkoj metodici i manjkavo označenim uslovima rada nalazi jedan od glavnih uzroka često velikih kontradikcija, na koje nailazimo kod tretiranja problematike pH tla bilo kao fiziološko-ekološkog faktora, bilo kao indikatora pedodinamike. Razumljivo je stoga upozorenje G. W. R o b i n s o n - a: »Govorimo li o pH nekog tla, samo u onom slučaju možemo steći ispravnu predodžbu o realnosti toga pojma kada su nam uslovi njegovog određivanja točno poznati«!

U vezi sa nesigurnom definicijom pH tla, mnogi istraživači izričito ističu da na točnost njegovog određivanja ne treba stavljati prevelike zahtjeve. T r é n e l (42) kaže da obzirom na to da pH u tlu (podvučeno u originalu) nije definiran i jer su granice rasta bilja šire no što se to



obično smatra, chinhydron metoda u većini slučajeva zadovoljava. Prema H. K a p p e n - u (18) točnost određivanja na 0,1 pH zadovoljava zahtjeve koji se postavljaju kod istraživanja tla. Veća točnost, veli K a p p e n, potpuno je nepotrebna jer izmjereni pH u većini slučajeva ne predstavlja točnu reprodukciju stvarnog pH tla. E. B i i l m a n n (2) veli da već uslijed komplicirane problematike uzimanja uzoraka tla nije opravdano tražiti veću točnost određivanja (sa chinhydron elektrodom) od 0,1 pH.

Sa granicom točnosti od 0,1 pH koju sa izloženog stanovišta toleriraju spomenuti autori, mjerenju pH tla znatno se umanjuje karakter kvantitativne metode ako se uzmu u obzir granice pogrešaka koje su dozvoljene kod kvantitativnog određivanja raznih materija u kemijsko-analitičkoj praksi.

Potrebno je spomenuti da se kod obrade i primjene rezultata pH mjerenja tla često ne uzima u obzir činjenica, da je kvantitativna oznaka pH, logaritamski broj ( $\text{pH} = -\log. \text{H}^+$ ). »Malena« razlika od 0,1 pH znači promjenu koncentracije H-iona za čitavih cca 25–30%, a  $\pm 0,02$  pH odgovara još uvijek razmjerno velikoj diferenciji od cca  $\pm 5\%$  u konc. H-iona. Povećanju koncentracije H-iona za 100%, odgovara smanjenje pH od tek cca 0,3 pH. (Detaljnije: W. K o r d a t z k i —22— i primjedbe o današnjem teoretskom gledanju na pH kod G. H a g g —10—).

Prikazana problematika definicije pH tla i zahtjeva na točnost njegovog određivanja, odnosi se u prvom redu na i s p r a v n o s t rezultata. Vrlo velik broj sistematskih pogrešaka u preparativnoj i analitičkoj fazi izaziva trajan pomak rezultata (srednje vrijednosti »M«) na + ili — stranu. Poseban problem predstavlja pitanje p r e c i z n o s t i mjerenja pH tla, tj. veličine odstupanja paralelnih mjerenja od srednje vrijednosti rezultata (od »M«). Zahtjevi koje postavljamo u pogledu preciznosti rezultata mjerenja pH tla moraju se očito mijenjati prema tome, u koju se s v r h u određuje pH. Postoji bitna razlika, želimo li odrediti faktučni pH tla ili samo relativne diferencije pH pojedinih uzoraka ili suspenzija istog uzorka. Ako, na primjer, istražujemo utjecaj raznih faktora preparativne i analitičke faze na rezultat mjerenja pH tla, pitanje preciznosti mjerenja postaje bitno važan problem. Kod takovih istraživanja svrha će biti postignuta tek onda ako su mjerenja toliko precizna da mogu reproducirati i one najmanje relativne razlike pH tla, koje nas još zanimaju. Mjerenja sa preciznošću od na primjer  $\pm 0,02$  pH, dade svakako mnogo jasniju sliku o recimo utjecaju stajanja suspenzija prije mjerenja na rezultat pH, nego mjerenja izvedena sa preciznošću od  $\pm 0,1$  pH. Vrijednost dobivenih rezultata neće u tom slučaju niti najmanje umanjivati eventualna činjenica, da je pH uzorka tla od koga smo priređivali suspenzije neispravan uslijed — recimo — pogreške kod uzimanja uzorka na terenu i da manje ili više odstupa od stvarnoga pH objekta od koga je uzorak uzet. Nas u spomenutom slučaju zanima utjecaj vremena stajanja suspenzija na pomak pH suspenzije, a ne određivanje stvarnog pH nekog horizonta, plohe tla i slično.

Međutim, i u standardiziranim uslovima rada preciznost mjerenja pH tla chinhydron elektrodom je vrlo malena. To je opće poznata činje-



nica i karakteristična pojava za tu metodu. U pravilu, chinhydron elektroda ne daje u suspenzijama tla ni približno onako precizna mjerenja pH kao u otopinama stabilne reakcije (tzv. pufer-otopinama). Dok u takvim otopinama preciznost odgovara osjetljivosti aparature i iznosi, na pr., kod dobrih potencijometara  $\pm 0,02$  pH, paralelna mjerenja pH suspenzija tla redovito pokazuju višestruko veće odstupanje. Rijedak slučaj vanredno preciznih pH mjerenja predstavljaju dokazne analize E. Biilmann-a i S. T. Jensen-a (—3— strana 247, tabela II) o reproduktivnosti pH sa chinhydron-elektrodom. Te analize u 10 paralelnih mjerenja (na 3 uzorka tla) pokazuju diferencije od samo 0,01—0,03 pH. Međutim, rezultati mnogih kasnijih istraživanja koja su proveli razni istraživači, pobudila su opravdanu sumnju u ispravnost zaključaka Biilmann-a i Jensen-a da chinhydron elektroda može odlično reproducirati pH tla. Štaviše, u istoj radnji spomenutih autora rezultati o istraživanju utjecaja sušenja uzoraka na promjene pH (tabela VII), pokazuju znatna odstupanja paralelnih mjerenja koja su vršena u tri paralele. Odstupanja iznose kod vlažnih uzoraka do maksimalno 0,22 pH, a kod suhih uzoraka do pH 0,11!! Danas postoji općenito mišljenje da je usljed svojstva samoga tla i velikoga broja pogrešaka koje se javljaju u toku analize, tlo razmjerno nepodesan objekt za chinhydron metodu, i da stoga precizna određivanja pH tla tom metodom uopće nisu moguća. O aktualnosti problema ima podataka i u najnovijoj literaturi. P. Schachtschabel 1941 god. (33) kaže: »Određivanje pH tla vrši se u Njemačkoj u suspenziji u KCl. Paralelna istraživanja su ipak pokazala da se pH vrijednosti manje ili više međusobno razlikuju«. Razlike koje autor navodi iz vlastitih istraživanja iznose i nekoliko desetinka pH (do max. 0,5 pH). H. Kick 1950 god. (21 — strana 300) veli: »Kod svih mjerenja koja se sa chinhydron elektrodom vrše u adsorptivno aktivnim sistemima, moraju se oprezno tretirati razlike od samo nekoliko desetinki pH, naročito u području neutralne točke, jer većinom spadaju u područje pogreške analitičke metode (»weil sie meist in den Fehlerbereich der Messmethode fallen«).

Kod određivanja pH tla susrećemo dakle dvije karakteristične pogreške: grupu neizbježnih sistematskih pogrešaka koje onemogućuju da se posve točno izmjeri pH tla u prirodi i grupu slučajnih pogrešaka, koje su uzrok maloj preciznosti mjerenja sa chinhydron elektrodom. Malenu točnost određivanja pH tla chinhydron elektrodom uslovljavaju nedovoljna ispravnost rezultata i mala preciznost mjerenja.

Izložena zamršena problematika određivanja pH tla, došla je u svoj svojoj cjelini do izražaja kod istraživanja tla pokusnog dobra Srednje poljoprivredne škole u Križevcima (17), gdje je pH tla tretiran kao indikator nehomogenosti. Prva mjerenja pokazala su neočekivane i nepravilne oscilacije pH tla na terenu u razmacima od 20 m. Znatne razlike su se pokazale i na takvim dijelovima oranice koji su po svim vanjskim znakovima izgledali potpunoma jednolični. Na pr., gornji rub parcele »C VII« pokazao je u razmacima od 20 m ovakove razlike pH/KCl: 4,55 / 5,06 / 4,19 / 4,20 / 4,39 / 4,43 / 4,27 / 4,45 / 4,16 / 5,24 / 4,19 / 4,24 / 4,05 / 4,74 / 4,62. Kako naša pedološka literatura takove pojave na našim



tlima uopće ne spominje, postavljeno je razumljivo pitanje realnosti dobivenih rezultata. U kojoj mjeri su dobiveni rezultati realna slika nehomogenosti tla, a u kolikoj mjeri posljedica eventualno netočnog mjerenja? Uzorci tla za ova prva istraživanja bili su vađeni zimi 1943 god. u vrlo vlažnom stanju, nakon čega je slijedilo dugotrajno sušenje u neloženoj prostoriji. Pretpostavljeno je da je moguće nejednolično i sporo sušenje uzoraka tla izazvalo nejednake promjene pH. Nadalje, pretpostavljeno je, da je mala preciznost mjerenja pH sa chinhydron elektrodom uzrok dobivenim diferencijama. Jer su ta prva određivanja pH vršena prema općenito uvedenom običaju u pedoanalitičkoj praksi bez kontrolnih mjerenja, nije bilo moguće zaključiti radi li se o sistematskim ili slučajnim pogreškama i kolike su pogreške.

Dok su pojmovi »ispravnost« i »preciznost« u klasičnim primjerima na kojima su obrađeni (30) neovisni, u ovom slučaju odgovor nije bio tako jednostavan. Uzrok malene preciznosti mjerenja može ovdje biti malena preciznost rada same chinhydron-elektrode, dakle u analitičkoj fazi određivanja pH, ali može potjecati i iz preparativne faze. Ako u preparativnoj fazi dođe do različito velikih sistematskih pogrešaka pH pojedinih suspenzija, ispoljiće se to u analitičkoj fazi mjerenja kao »malena preciznost mjerenja« i u onom slučaju kada je rad u analitičkoj fazi idealno precizan. Mi nailazimo ovdje na osebujan i interesantan slučaj sa gledišta analitičke prakse. Svaka suspenzija priređena od istog uzorka tla pretstavlja u stanovitoj mjeri »individualan« objekt pH mjerenja. Suspenzije priređene od istog uzorka tla, ne moraju imati isti pH. Budući da nije moguće sa chinhydron elektrodom izvršiti više od jednog mjerenja pH iste suspenzije tla, ne može se ovdje govoriti o preciznosti mjerenja u pravom smislu te riječi. Principijelno samo u onim slučajevima kada bi se gotova suspenzija razdijelila na više dijelova i svakom odredio pH, moglo bi se govoriti o preciznosti mjerenja koja u klasičnom shvaćanju toga pojma (30) ovisi samo o slučajnim pogreškama. Tada bi i kontrola preciznosti mjerenja chinhydron elektrode, kao i kontrola ispravnosti rada u preparativnoj fazi bile vrlo jednostavne. To je moguće provesti kod homogenih otopina koje se mogu podijeliti u veći broj identičnih dijelova. Ponašanjem mjerenja pH pojedinih dijelova iste otopine lako je dobiti kvantitativan uvid u preciznost analitičke metode određivanja pH. Kod suspenzija tla nije moguće izvršiti takovo dijeljenje koje bi svakom dijelu suspenzije osiguralo posve jednak teksturni sastav koji je u ovom slučaju jedan od uslova pH suspenzije. Kod određivanja pH suspenzije tla preciznost mjerenja ovisi o slučajnim pogreškama u analitičkoj fazi ali i o sistematskim pogreškama u preparativnoj fazi određivanja pH tla. Ta činjenica znatno otežava rješenje postavljenog pitanja.

Da bi se moglo odgovoriti na pitanje o realnosti izmjerenih razlika pH tla u malim razmacima na terenu, bilo je potrebno istražiti utjecaj izvora pogrešaka koje se i u standardiziranim uslovima rada sakrivaju u preparativnoj i analitičkoj fazi određivanja pH tla. U ovoj radnji obrađeni su rezultati o utjecaju nekih pogrešaka u preparativnoj fazi mjerenja pH tla.

Kao objekt istraživanja prvobitno su bila postavljena dva pitanja:

- 1) Kolike su promjene pH uslijed sušenja uzoraka tla?
- 2) Da li vrijeme stajanja suspenzija utječe na preciznost mjerenja pH?



Tokom rješavanja spomenutih pitanja pojavila su se još dva daljnja problema:

3) Da li nehomogenost sitnog tla prouzrokuje malenu preciznost mjerenja pH chinhydron elektrodom i može li se ručnim miješanjem sitnog tla uopće postići potrebna homogenost uzorka tla?

4) Kolike su diferencije pH u pojedinim dijelovima neusitnjenog uzorka tla?

Utjecaj sušenja uzoraka na pH je jedini problem koji se u literaturi naročito ističe u vezi sa prepariranjem uzoraka tla za određivanje aciditeta. Ostale operacije u toku pripreme uzorka, usitnjavanje i homogeniziranje sitnog tla ne tretiraju se u vezi sa određivanjem aciditeta. Taj problem je skinut sa dnevnog reda donošenjem općih uputa za pripremu uzorka za kemijsku analizu tla, kojima je osnovna tendencija postizavanje dobrog prosječnog uzorka. Detaljne upute u tom pogledu daje K. K. Gedroic (7). Gedroic navodi i rezultate mehaničke analize tla iz kojih je vidljivo kako znatan utjecaj na ishod mehaničke analize ima način na koji se iz čitavog usitnjenog i prosijanog uzorka uzima odvaga za mehaničku analizu. Za pojedine slučajeve, na primjer kompletnu kemijsku analizu tla, preporučuje autor naročito pažljiv postupak za uzimanje odvage te izričito kaže (strana 11): »Iz čitave razmjerno znatne količine uzorka nemoguće je uzeti odvagu koja bi stvarno odgovarala prosječnom sastavu uzorka«. U principu se sve operacije koje navodi autor svode na temeljito miješanje sitnog tla (ručno), zatim po potrebi odvajanje manjih uzoraka, njihovo ponovno usitnjavanje i prosijavanje kroz finija sita, te uzimanje odvage sa više mjesta uzorka razastrtog u tankom sloju na čistom papiru. To su principi rada koji se općenito primjenjuju u kemijsko-laboratorijskoj analitičkoj praksi kod pripreme krutih materija za analizu. Detaljne upute daje i H. Neubauer (29). One su ovdje interesantne utoliko, što predviđaju naknadno ručno miješanje sitnog tla dobivenog mehaničkim drobljenjem i sijanjem mlinom poznate konstrukcije po Kertscher-u (princip mlina na kugle), te uzimanje odvage za analizu iz »više mjesta uzorka tla razastrtog u tankom sloju«. Neubauer smatra tu operaciju neophodno potrebnom za dobivanje dobre prosječne odvage za određivanje fiziološki aktivnih  $P_2O_5$  i  $K_2O$ . Inače su propisi u literaturi vrlo kratki. Dobiva se utisak da se preporučeno naročito pažljivo homogeniziranje, jače usitnjavanje uzorka itd., naročito odnosi na one kemijske analize tla od kojih se traži velika točnost ili za koje se uzima u posao posve malena količina uzorka. U našoj praksi uveden je za pripremu uzorka tla za analizu nešto jednostavniji postupak no što ga navodi Gedroic: Sitno tlo dobiveno kroz sito od 2 mm postupkom koji opisuje Gedroic, dobro se izmiješa (ručno miješanje) i spremi. Ukoliko je potresanjem uzorak postao nehomogen formiranjem slojeva od čestica raznog disperziteta, uzorak se prije uzimanja odvage za analizu mora ponovno presuti u porculansku zdjelicu i dobro izmiješati. (M. Gračanin —9—). To je postupak koji se općenito primjenjuje u pedološkim laboratorijima i kod nas i u inozemstvu. Ima slučajeva da se kod uputa za pripremu uzorka tla za analizu i u ozbiljnim djelima homogeniziranje uzorka tla u opće ne spominje (na primjer P. Vageler —39).

Kao uzrok razlika pH pojedinih suspenzija priređenih od istog uzorka tla po standardiziranom postupku, dolazi u obzir na osnovu naprijed izloženih podataka iz literature još jedino »vrijeme« potrebno za uspostavu pH balansa. Tu bi eventualno nejednako brzo ovlaživanje svih dijelova suhog tla (zračni mjehuri) moglo imati utjecaja na brzinu uspostavljanja pH balansa sistema tlo/tekućina. Mućkanjem suspenzije to se nastoji otkloniti. Nadalje, svakako dolazi do diferencija u temperaturi pojedinih suspenzija, ali i ta se pogreška prilikom određivanja pH otklanja mjerenjem temperature svake



suspenzije i potrebnom korekcijom rezultata. Na osnovu mnogobrojnih istraživanja u citiranoj literaturi, očito je da u standardiziranim uslovima rada ostali faktori pH balansa ne mogu izazvati praktički zamjetljive diferencije pH pojedinih suspenzija. (Omjer tlo/tekućina, sadržaj  $\text{CO}_2$  u tekućini, ev. neznatne diferencije u koncentraciji KCl, sedimentacija suspenzije prilikom mjerenja pH).

F. Schachtschabel (33) je ispitivao uzroke neslaganja paralelnih mjerenja pH suspenzija tla i zaključio da vrijeme stajanja suspenzije utječe na preciznost određivanja pH tla. Prema autorovim rezultatima, pH paralelnih suspenzija bolje se slaže ako suspenzije stoje preko noći. Jer autor daje rezultate samo na jednu decimalu pH, citirana radnja ne daje jasan odgovor na ovdje postavljeno pitanje.

### Vlastita istraživanja

Pedološke karakteristike područja u kome su vađeni uzorci tla za ova istraživanja, opisao je D. Bregeš (4). Svi uzorci tla potječu iz površinskog sloja 0—20 cm. Po teksturnoj građi, prema klasifikacionoj šemi predloženoj od M. Gračanina (8), radi se o uzorcima slabo koloidalne ilovače, do umjereno koloidalne glinaste ilovače. Drugo spomenuti uzorci potječu sa livade »Čret« (brojevi od 3901 do 4386). Sadržaj humusa u istraživanim uzorcima iznosio je cca 2%.

**Metodika** — Čitav uzorak tla usitnjen je i prosijan kroz sito sa okruglim rupicama 2 mm. Sitno tlo je rukom veoma pažljivo izmiješano. Priprema suspenzije u normalnom KCl i mjerenje pH vršeno je prema propisu koji navodi R. Thun (36). Prilikom mjerenja pH chinhydron elektrodom, suspenzije su miješane motornom mješalicom. Taj postupak povećava preciznost i brzinu mjerenja (16). Aparatura: Lautenschläger Präzisionsjonometer, osjetljivost  $\pm 0,005$  pH, elektrodni sistem — chinhydron/zasićena kalomel elektroda, chinhydron Merck p. a., korekcije potencijala elektrodnog sistema sa standardnom otopinom po Veibel-u.

#### 1) Kolike su promjene pH uslijed sušenja uzoraka tla

Na pojedinim partijama uzoraka istraženo je kakove razlike pH postoje između »svježeg uzorka«, »polusvježeg uzorka« i »suhog uzorka«. Oznaka »svjež« odnosi se na uzorak u kome je pH određen u roku, od cca 2—3 sata nakon uzimanja na terenu. Uzorak je odmah nakon vađenja prenešen u laboratorij, usitnjen, prosijan, sitno tlo homogenizirano, odmah vlažno odvuđeno i u suspenziji KCl određen pH. Oznaka »polusvjež« uzorak odnosi se na sitno tlo koje je nakon uzimanja odvuđeno u svježem stanju, razastrto ležalo 24 sata na sušenju u prozračnoj prostori kod normalne temperature. Oznaka »suh« odnosi se na sitno tlo koje je nakon gore opisanih operacija na uzduhu posve osušeno i u suhom stanju spremljeno u prozračnom suhom spremištu (u papirnatij vrećici) za daljnje istraživanje. Postotak vlage nije određivan pa su gornje oznake posvema subjektivne. Tako su, na pr., »polusvježi uzorci« bili nakon 24 sata sušenja na izgled tek neznatno suhlji od »svježih« uzoraka. Jer je u vrijeme vađenja uzoraka vladala jaka suša i žega, to su i »svježi« uzorci bili toliko suhi da su se mogli bez naročite poteškoće prosijavati kroz sito od 2 mm. Dobiveni rezultati prikazani su u tabelama I, II i III.



Tabela I

Broj	354	356	358	360	362	364	366	368	370	372	374	376	378	380	382	384	386	388
I.	5,27	4,76	5,19	5,48	5,74	6,21	5,01	4,61	4,80	5,41	4,94	4,05	4,10	4,21	4,26	4,90	4,93	5,14
II.	5,28	4,70	4,96	5,58	5,60	5,92	4,85	4,55	4,74	5,31	4,78	4,03	4,09	4,15	4,23	4,41	4,83	5,03
III.	5,16	4,57	4,89	5,15	5,35	5,58	4,77	4,54	4,63	5,09	4,72	4,04	4,05	4,01	4,05	4,69	4,71	4,88
IV.	-0,11	-0,19	-0,30	-0,33	-0,39	-0,63	-0,24	-0,07	-0,17	-0,32	-0,22	-0,01	-0,05	-0,20	-0,21	-0,21	-0,21	-0,36

Razlika sušenjem do - 0,63 pH

I. pH — svježi uzorak 24. VII. 1944.

II. pH — polusvježi uzorak 25. VII. 1944.

III. pH — suh uzorak 27. II. 1945.

IV. pH — promjena od 24. VII. 1944. do 27. II. 1945.

Tabela II

Broj	355	357	359	361	363	365	367	369	371	373	375	377	379	381	383	385	387	389
I.	5,26	4,78	5,34	5,46	5,59	5,93	5,09	4,53	4,86	5,17	5,14	4,26	4,32	4,21	4,47	4,69	4,69	4,90
II.	5,32	4,61	5,19	5,52	5,38	5,83	4,93	4,46	4,76	5,03	4,94	4,21	4,33	4,17	4,37	4,68	4,55	4,77
Razlika	+0,06	-0,17	-0,15	+0,06	-0,21	-0,10	-0,16	-0,07	-0,10	-0,14	-0,20	-0,05	+0,01	-0,04	-0,10	-0,01	-0,14	-0,13

Razlika sušenjem: + 0,06 do - 0,20 pH

I. pH — svježi uzorak 24. VII. 1944.

II. pH — polusvježi uzorak 25. VII. 1944.



Tabela III

Broj	390	392	394	396	398	400	402	404
svježi uzorak 27. VII. 1944	4,72 4,73 4,74	4,62 4,61 4,61	4,66 4,65 4,65	4,48 4,49 4,49	4,39 4,39 4,39	4,96 4,95 4,94	4,20 4,19 4,18	4,66 4,66 4,67
suh uzorak 27. II. 1945	4,59 4,59 4,59	4,47 4,47 4,47	4,37 4,37 4,37	4,34 4,34 4,34	4,30 4,30 4,30	4,81 4,81 4,81	4,12 4,12 4,11	4,35 4,35 4,35
Razlika	- 0,14	- 0,14	- 0,28	- 0,15	- 0,09	- 0,14	- 0,07	- 0,31
Broj	406	408	410	412	414	416	418	420
svježi uzorak 27. VII. 1944	4,62 4,61 4,61	4,20 4,20 4,20	4,33 4,34 4,35	4,68 4,67 4,66	4,49 4,50 4,50	4,33 4,34 4,36	4,92 4,93 4,94	4,55 4,56 4,56
suh uzorak 27. II. 1945	4,53 4,52 4,51	4,11 4,11 4,11	4,25 4,27 4,28	4,57 4,57 4,57	4,42 4,43 4,43	4,26 4,28 4,30	4,74 4,74 4,74	4,49 4,50 4,50
Razlika	- 0,09	- 0,09	- 0,07	- 0,10	- 0,07	- 0,06	- 0,19	- 0,06
Broj	422	424	426	428	430	432	434	436
svježi uzorak 27 i 28. VII. 1944	4,48 4,49 4,49	4,16 4,16 4,15	4,84 4,83 4,82	4,21 4,21 4,21	4,32 4,32 4,32	4,35 4,35 4,35	4,77 4,77 4,77	4,20 4,21 4,21
suh uzorak 27. II. 1945	4,42 4,42 4,42	4,12 4,12 4,12	4,64 4,65 4,66	4,18 4,18 4,18	4,25 4,25 4,25	4,31 4,30 4,30	4,62 4,62 4,62	4,13 4,13 4,13
Razlika	- 0,07	- 0,04	- 0,18	- 0,03	- 0,07	- 0,05	- 0,15	- 0,08
Broj	438	440	442	446	448	450	452	454
svježi uzorak 28. i 29. VII. 1944	4,16 4,16 4,17	4,61 4,63 4,65	4,88 4,88 4,88	5,22 5,24 5,25	4,12 4,12 4,12	4,25 4,26 4,26	4,06 4,06 4,07	4,33 4,33 4,32
suh uzorak 27. II. 1945	4,14 4,14 4,14	4,51 4,56 4,57	4,73 4,73 4,74	4,32 4,32 4,33	4,09 4,11 4,12	4,19 4,20 4,21	4,36 4,36 4,36	4,26 4,27 4,28
Razlika	- 0,02	- 0,07	- 0,15	- 0,92	- 0,01	- 0,06	+ 0,30	- 0,06
Broj	456	458	460	462	464	468	474	476
svježi uzorak 29. VII. i 9. VIII. 1944	4,27 4,27 4,27	4,81 4,79 4,78	4,20 4,19 4,19	4,13 4,13 4,13	4,81 4,81 4,81	4,57 4,58 4,59	4,34 4,32 4,31	4,24 4,24 4,25
suh uzorak 27. II. 1945	4,24 4,26 4,28	4,63 4,63 4,63	4,17 4,15 4,13	4,01 4,02 4,04	4,66 4,66 4,66	4,54 4,52 4,51	4,32 4,32 4,32	4,29 4,28 4,27
Razlika	- 0,01	- 0,15	- 0,04	- 0,11	- 0,15	- 0,06	0,00	+ 0,04
Broj	478	480	482	486	488	490	492	496
svježi uzorak 9. i 10. VIII. 1944	5,30 5,28 5,27	4,27 4,28 4,28	4,33 4,40 4,42	4,00 3,99 3,99	4,58 4,59 4,60	4,42 4,42 4,41	4,16 4,15 4,14	4,30 4,29 4,28
suh uzorak 27. II. 1945	5,06 5,07 5,08	4,20 4,21 4,23	4,32 4,31 4,31	3,93 3,94 3,95	4,44 4,44 4,45	4,26 4,27 4,29	4,03 4,03 4,04	4,23 4,22 4,20
Razlika	- 0,21	- 0,07	- 0,09	- 0,05	- 0,15	- 0,15	- 0,12	- 0,07



Broj	498	500	502	504	506	510	512	514
svježi uzorak 9. i 10. VIII. 1944	4,14 4,14	4,19 4,18	4,53 4,53 4,54	5,03 5,03 5,02	4,32 4,21 4,30	3,99 3,97 3,96	4,69 4,70 4,71	4,38 4,39 4,40
suh. uzorak 27. II. 1945	4,07 4,06	4,12 4,11	4,49 4,48 4,47	4,76 4,77 4,78	4,24 4,23 4,22	3,99 3,99 3,99	4,64 4,64 4,65	4,41 4,40 4,40
Razlika	- 0,08	- 0,07	- 0,05	- 0,26	- 0,08	+ 0,02	- 0,06	+ 0,01
Broj	520	522	524	528	530	532	534	536
svježi uzorak 10. VIII. 1944	4,20 4,20	4,74 4,74 4,73	4,82 4,82 4,83	4,13 4,14 4,14	4,55 4,55 4,55	4,61 4,61 4,61	4,74 4,75 4,76	4,64 4,63 4,63
suh. uzorak 27. II. 1945	4,21 4,19	4,71 4,72 4,73	4,70 4,68 4,66	4,11 4,11 4,11	4,49 4,48 4,48	4,61 4,60 4,60	4,63 4,63 4,64	4,54 4,53 4,53
Razlika	- 0,01	- 0,02	- 0,14	- 0,03	0,07	- 0,01	- 0,12	- 0,10

Pojedinačne rezultate u tabelama I i II treba prihvaćati sa rezervom. Ta mjerenja vršena su na uobičajeni način i rezultati su opterećeni naprijed spomenutom malenom preciznošću mjerenja koja već sama po sebi prouzrokuje razlike od jedne do dvije desetinke pH. (podaci u toč. 2, tabela IV i V).

Vrlo su precizni i radi toga naročito interesantni rezultati u tabeli III, koji su dobiveni poboljšanom metodom rada (preciznost  $\pm 0,02$  pH).

U cjelini rezultati u sve tri tabele pokazuju opću tendenciju povećanja kiselosti i snižavanja pH uzoraka tla tokom sušenja. Rezultati u tabelama I i II ukazuju na interesantnu činjenicu, da te promjene nastaju i kod djelomičnog prosušivanja uzoraka tla. Razlike između »svježih« i »polusvježih uzoraka« nakon 24 sata sušenja (tabela II) iznose do cca 0,2 pH, u prosjeku oko 0,1 pH. Ta činjenica upućuje na to da je za točna mjerenja potrebno da stepen vlažnosti uzorka bude što bolje definiran. Za takova mjerenja dolazi u obzir samo tzv. »zrako-suh uzorak tla«, jer svaka druga oznaka, kao svjež, prirodno-vlažan, polusvjež i slično, ne posjeduje nikakav objektivni kriterij. Razlike između svježih i na uzduhu osušenih uzoraka tla, iznosile su u jednoj seriji od 18 uzoraka (Tabela I) prosječno 0,2 pH sa razlikama od 0,01 do 0,39 pH i u jednom slučaju do 0,63 pH, a u drugoj seriji od 67 uzoraka (Tabela III) prosječno 0,1 pH sa diferencijama od 0,00 do 0,31 pH i u jednom slučaju od 0,92 pH.

## 2) Da li vrijeme stajanja suspenzija utječe na preciznost mjerenja pH?

Provedeno je orijentaciono istraživanje analogno Schachtschabelovim istraživanjima (33). Rezultat je prikazan u tabeli IV.



Tabela IV

Uzorak br.	Vrijeme stajanja susp.	a	b	c	max. dif.	M.
102	cca 17 sati	3,96	3,95	3,96	0,01	3,96
	cca 30 min.	3,99	3,98	3,96	0,03	3,98
104	cca 17 sati	4,79	4,76	4,77	0,03	4,77
	cca 30 min.	4,72	4,72	4,76	0,04	4,73
106	cca 17 sati	5,27	5,28	5,23	0,05	5,26
	cca 30 min.	5,32	5,27	5,25	0,07	5,28
108	cca 17 sati	5,25	5,19	5,18	0,07	5,21
	cca 30 min.	5,25	5,12	5,22	0,13	5,20

Rezultati pokazuju tendenciju boljeg slaganja paralelnih mjerenja kod suspenzija koje su stajale preko noći. I ovdje je došla do izražaja karakteristična pojava iznenadnog neslaganja nekih paralelnih mjerenja (uzorak 108). Za dobivanje jasne slike i donošenje konačnog zaključka u vezi sa postavljenim pitanjem, bila bi očito potrebna opsežna istraživanja sa velikim brojem uzoraka. Ali i ovo orijentaciono istraživanje već jasno ukazuje na opravdanost sumnje, da dulje stajanje suspenzija ne rješava problem male preciznosti pH mjerenja chinhydron elektrodom. Obzirom na vrlo veliku pažnju kod pripreme uzoraka i mjerenja prikazanih u tabeli IV, nije vidljiv razlog zašto bi najednom uzorci 106 i naročito 108 pokazali manje precizne rezultate od ostala dva uzorka.

Tipična neobjašnjiva odstupanja pojedinih paralelnih mjerenja utvrđena su prilikom ovih istraživanja u više navrata kod takovih serija uzoraka koje su bile istražene sa najvećom mogućom pažnjom. To je ne samo potvrdilo poznate podatke iz literature, nego učvrstilo utisak da chinhydron elektroda zaista nije pouzdana u reprodukciji pH tla. Na primjer, utvrđeno je da se preciznost mjerenja iako povećava ako se mjerenja vrše uz miješanje suspenzije tla. (16). Najpažljivije istražene kontrolne serije mjerenja uz miješanje suspenzije malom motornom mješalicom pokazale su veću preciznost mjerenja, ali rezultati su bez vidljivih razloga pokazivali iznenadno, veće ili manje neslaganje paralelnih mjerenja. Spomenuti rezultati prikazani su u tabeli V.

Tabela V

Broj	I	II	III	IV	V	Max. dif. pH	M
26	5,16	5,20	5,26	5,17	5,20	5,26 — 5,16 = 0,10	5,20
144	6,30	6,31	6,26	6,28	6,28	6,31 — 6,26 = 0,05	6,29
126	4,81	4,83	4,84	4,81	4,83	4,84 — 4,81 = 0,03	4,82
136	4,18	4,21	4,15	4,14	4,14	4,21 — 4,14 = 0,07	4,16

Kod kontrole ispravnosti aparature pomoću standardne otopine, paralelna mjerenja su se poklapala uvijek i posve sigurno u granici osjetljivosti aparata, tj. sa  $\pm 0,005$  pH. Usporedi li se ta preciznost mje-



renja sa rezultatima prikazanim u tabeli IV i V vidi se zaista velika razlika u reprodukciji pH koju daje ista elektroda u standardnoj otopini elektrolita i u suspenzijama tla.

**3) Da li nehomogenost sitnog tla prouzrokuje malenu preciznost mjerenja pH chinhydron elektrodom i može li se ručnim miješanjem sitnog tla uopće postići potrebna homogenost uzorka?**

Iz naprijed navedenih razloga, nehomogenost uzorka tla nije uopće uzeta u razmatranje kao vjerovatni razlog male preciznosti mjerenja. To je tim više razumljivo ako se uzme u obzir da je upravo kod ovih istraživanja dobrom miješanju sitnog tla nakon sijanja kroz sito od 2 mm posvećena naročita pažnja, mnogo veća nego je to inače običaj. Da ipak i najpažljivije ručno miješanje sitnog tla ne daje uvijek dovoljno homogen uzorak, utvrđeno je indirektnim putem.

U svrhu kontrole ispravnosti rezultata prvih pH mjerenja uzoraka sa parcele »C-VII« (rezultati prikazani naprijed) uzeti su ponovo uzorci sa čitave parcele i pH je određen odmah u prirodno-vlažnim uzorcima. Uzorci su vadeni ljeti, od 26-VII do 9-VIII 1944 god., po velikoj žegi. Mjerenje pH izvršeno je u roku od 2—3 sata nakon vađenja uzoraka na terenu. Usljed jake žege neposredna površina tla bila je sasvim suha, te su se u jednom uzorku redovito nalazili posve suhi agregati tla uz vlažne agregate iz dubljeg sloja. Prije toga provedena orjentaciona istraživanja ukazivala su na mogućnost da i neznatne razlike vlažnosti uzoraka izazivaju promjene pH. Zato su sada kod pripreme spomenutih uzoraka prije drobljenja i prosijavanja naročito pažljivo rukom izmrvljeni vlažni i suhi agregati, dok je čitava masa tla izgledala jednako vlažna. Znatna razlika u boji suhljih i vlažnijih agregata služila je kao indikator homogenosti. Slijedilo je daljnje usitnjavanje u tarioniku, prosijavanje kroz sito i naročito temeljito miješanje sitnog tla. Pošto se u sitnom tlu nalazilo suhljih i vlažnijih mrvica, kod odvage se pazilo da se potrebna količina tla za suspenziju ne uzme sa jednog mjesta čitavog uzorka, nego po mogućnosti sa više mjesta.

Rezultati su prikazani u tabeli VI.

**Tabela VI**

Broj	390		391		392		393		394		395		396		397	
pH	4,72	4,74	4,64	4,62	4,62	4,61	4,45	4,44	4,66	4,65	4,90	4,96	4,48	4,50	4,48	4,50
Broj	398		399		400		401		402		403		404		405	
pH	4,39	4,39	4,21	4,16	4,94	4,96	4,69	4,70	4,20	4,18	4,23	4,24	4,66	4,67	4,27	4,25
Broj	406		407		408		409		410		411		412		413	
pH	4,62	4,61	4,63	4,65	4,20	4,20	4,50	4,50	4,33	4,35	4,59	4,50	4,68	4,66	4,61	4,61
Broj	414		415		416		417		418		419		420		421	
pH	4,50	4,50	4,60	4,56	4,33	4,36	4,50	4,43	4,92	4,94	4,45	4,46	4,56	4,56	4,45	4,48



Broj	422		423		424		425		426		427		428		429	
pH	4,48	4,50	4,41	4,43	4,16	4,16	4,22	4,24	4,84	4,82	4,64	4,63	4,21	4,21	4,20	4,19
Broj	430		431		432		433		434		435		436		437	
pH	4,32	4,32	4,34	4,37	4,35	4,35	4,38	4,45	4,78	4,78	4,78	4,78	4,20	4,22	4,19	4,22
Broj	438		439		440		441		442		443		444		445	
pH	4,16	4,17	4,33	4,36	4,62	4,65	4,58	4,61	4,88	4,88	4,85	4,86	5,22	5,25	5,25	5,19
Broj	446		447		448		449		450		451		452		453	
pH	4,40	4,37	4,36	4,38	4,12	4,12	4,19	4,19	4,25	4,26	4,29	4,28	4,06	4,07	4,16	4,16
Broj	454		455		456		457		458		459		460		461	
pH	4,33	4,33	4,40	4,38	4,28	4,27	4,38	4,38	4,81	4,78	4,81	4,81	4,20	4,19	4,30	4,32
Broj	462		463		464		465		466		467		468		469	
pH	4,13	4,13	4,16	4,13	4,81	4,81	4,70	4,69	4,57	4,63	4,72	4,70	4,57	4,59	4,75	4,72
Broj	470		471		472		473		474		475		476		477	
pH	—	—	4,27	4,28	—	—	4,61	4,57	4,34	4,31	4,30	4,28	4,24	4,25	4,30	4,29
Broj	478		479		480		481		482		483		484		485	
pH	5,30	5,27	5,48	5,47	4,28	4,28	4,38	4,42	4,38	4,42	4,44	4,47	—	—	4,32	4,32
Broj	486		487		488		489		490		491		492		493	
pH	4,00	3,99	3,99	3,99	4,58	4,60	4,59	4,56	4,42	4,41	4,42	4,44	4,16	4,14	4,12	4,13
Broj	494		495		496		497		498		499		500		501	
pH	3,97	4,03	4,13	4,10	4,30	4,28	4,34	4,36	4,14	4,14	4,20	4,22	4,19	4,18	4,21	4,23
Broj	502		503		504		505		506		507		508		509	
pH	4,53	4,54	4,51	4,57	5,03	5,03	5,06	5,08	4,32	4,30	4,32	4,28	4,56	4,51	4,57	4,55
Broj	510		511		512		513		514		515		516		517	
pH	3,99	3,96	4,11	4,10	4,69	4,71	4,63	4,62	4,38	4,40	4,44	4,44	4,27	4,21	4,45	4,41
Broj	518		519		520		521		522		523		524		525	
pH	4,20	4,25	4,32	4,31	4,20	4,19	4,23	4,25	4,74	4,74	4,74	4,74	4,82	4,83	4,98	4,98
Broj	526		527		528		529		530		531		532		533	
pH	4,53	4,58	4,62	4,60	4,13	4,14	4,15	4,15	4,56	4,55	4,47	4,45	4,61	4,61	4,57	4,59
Broj	534		535		536		537		538		539		540		541	
pH	4,74	4,76	4,62	4,61	4,64	4,63	4,58	4,62	4,99	4,98	4,76	4,74	4,62	4,62	4,69	4,70
Broj	542		543		544		545		546		547		548		549	
pH	4,66	4,64	4,61	4,61	4,43	4,42	4,43	4,40	4,62	4,62	4,38	4,38	4,07	4,08	4,14	4,13



Već na prvi pogled vidljivo je neočekivano dobro slaganje paralelnih mjerenja. Od ukupno 157 uzoraka, paralelna mjerenja razlikuju se u stotinkama (0,01 pH): Kod 36 uzoraka za 0, kod 41 uzorka za 1, kod 41 uzorka za 2, kod 19 uzoraka za 3, kod 8 uzoraka za 4, kod 4 uzorka za 5, kod 5 uzoraka za 6, kod 2 uzorka za 7 i kod 1 uzorka za 9 stotinki pH. Kod 145 uzoraka (92,3% od ukupnog broja) slažu se paralelna mjerenja u granici od  $\pm 0,02$  pH, a kod 12 (7,7% od ukup. broja) razlike paralelnih mjerenja su veće od  $\pm 0,02$  pH.

Ovi rezultati ukazali su na to, da glavni uzrok razlika pH suspenzija priređenih od istog uzorka tla treba tražiti u nehomogenosti uzorka. Međutim, istraživanja nekoliko uzoraka tla iz okolice Križevaca, koji su na potpuno jednak način i od istog osoblja priređeni za određivanje pH kao i uzorci prikazani u tabeli VII, unijela su sumnju u dato objašnjenje.

Tabela VII

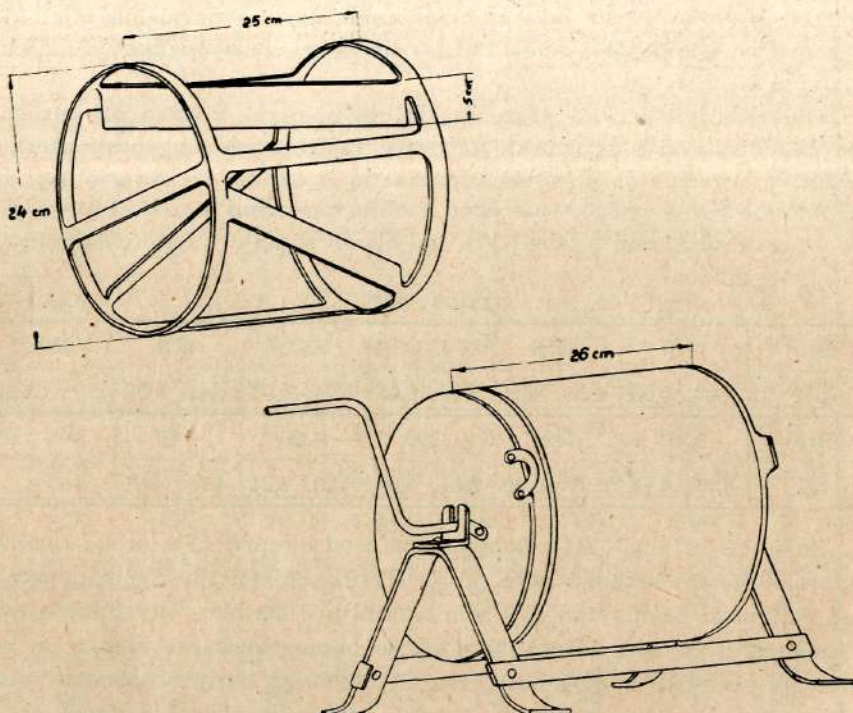
Broj	4387		4388		4389		4390		4391		4392	
pH	6,03	5,93	4,78	4,67	5,65	5,65	5,94	5,93	4,44	4,38	5,71	5,64
Broj	4393		4394		4395		4396		4397			
pH	4,73	4,75	5,40	5,40	5,07	5,01	4,23	4,21	4,81	4,81		

Rezultati u tabeli VII pokazuju kod 5 od ukupno 11 uzoraka razlike u paralelnim mjerenjima veće od  $\pm 0,02$  pH. Pojava tih razlika s obzirom na opisan pažljiv rad nije bila razumljiva. Da bi se utvrdilo postoji li mogućnost da niti najpažljivije ručno homogeniziranje sitnog tla ne garantira potrebnu homogenost uzorka, provedena su niže opisana istraživanja. Izrađen je jednostavan bubanj za homogeniziranje sitnog tla i istraženo je kako će se mehaničko homogeniziranje uzorka odraziti na preciznost mjerenja pH tla.

U istraživanje je uzeto 5 uzoraka. Tri od onih, koji su do sada i pored vrlo pažljivog homogeniziranja ručnih miješanjem pokazali loše slaganje paralelnih mjerenja pH (Broj 26, 4387 i 4392) i 2 od onih koji su pokazali dobro slaganje paralelnih mjerenja pH (4389 i 4394). Odvage su uzete vrlo pažljivo. Svaki uzorak je istresen na papir, razdijeljen u tankom sloju na 10 četvorina i iz svake je četvorine uzeta potrebna količina tla za jednu suspenziju. Pretpostavljeno je da će ev. nehomogenost uzorka na taj način doći jasno do izražaja. To su uzorci koji su označeni u tabeli VIII kao uzorci homogenizirani rukom (I). Ostatak uzorka prenesen je u bubanj za homogeniziranje i ponovno izmiješan (sa 50 okretaja bubnja), razastrt na papiru i podjeljen ravnalom na 10 četvorina. Iz svake četvorine je uzeta po jedna odvaga tla za pripremu suspenzije. To su uzorci označeni u tabeli VIII kao uzorci homogenizirani u bubnju (II).



D. Jareković

**BUBANJ ZA HOMOGENIZIRANJE UZORKA TLA**

Mjerenje pH vršeno je uz miješanje suspenzije motorom, a očitavanja pH bilježena su na 3 decimale, tj. prema faktičnoj osjetljivosti potenciometra. Rezultati su prikazani u tabeli VIII.

**Tabela VIII**  
Utjecaj načina homogeniziranja uzorka na preciznost određivanja pH

Broj	Homo- genizi- rano	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	M	Maxim. razl.	$\sigma$
4387	I.	5,845	5,830	5,785	5,800	5,795	5,790	5,785	5,800	5,880	—	5,810	0,095 pH	$\pm 0,033$ pH
	II.	5,835	5,830	5,835	5,830	5,855	5,845	5,845	5,850	5,830	5,840	5,840	0,025 pH	$\pm 0,009$ pH
4394	I.	5,320	5,325	5,330	5,325	5,320	5,340	5,310	5,330	5,350	5,340	5,330	0,040 pH	$\pm 0,012$ pH
	II.	5,340	5,320	5,340	5,335	5,340	5,340	5,325	5,325	5,330	5,340	5,333	0,020 pH	$\pm 0,008$ pH



Broj	Homogenizirano	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	M	Maxim. razl.	$\sigma$
4389	I.	5,575	5,555	5,535	5,530	5,550	5,530	5,550	5,540	5,505	5,540	5,540	0,070 pH	$\pm 0,018$ pH
	II.	5,515	5,520	5,530	5,540	5,540	5,545	5,545	5,530	5,530	5,535	5,533	0,030 pH	$\pm 0,010$ pH
4392	I.	5,635	5,635	5,620	5,605	5,620	5,640	5,620	5,625	5,620	5,630	5,625	0,035 pH	$\pm 0,010$ pH
	II.	5,605	5,605	5,605	5,590	5,600	5,605	5,600	5,620	5,600	5,615	5,605	0,030 pH	$\pm 0,008$ pH
26	I.	5,275	5,250	5,205	5,190	5,170	5,155	5,205	5,205	5,145	5,225	5,203	0,120 pH	$\pm 0,039$ pH
	II.	5,230	5,230	5,230	5,210	5,200	5,220	5,200	5,210	5,200	5,210	5,214	0,030 pH	$\pm 0,013$ pH

I. homogenizirano pažljivo rukom.

II. homogenizirano u bubnju.

Rezultati u tabeli VIII ukazuju jasno na to da tipična sporadična neslaganja paralelnih mjerenja pH tla sa chinhydrom elektrodom potječu zapravo on nehomogenosti sitnog tla. Ručno miješanje sitnog tla ne daje niti kod uvježbanog pomoćnog osoblja dovoljnu homogenost uzorka. Oznake »dobro«, »vrlo pažljivo« itd., potpuno subjektivno označuju stepen homogeniziranja rukom. U stupcu »Maksimalne razlike« jasno je vidljiva ta činjenica: maksimalne razlike paralelnih mjerenja pH rukom »najpažljivije« homogeniziranih uzoraka tla diferiraju između 0,035 — 0,120 pH. Kod uzoraka homogeniziranih u bubnju te diferencije se gube, oscilacije paralelnih mjerenja poprimaju pravilan karakter unutar granice maksimalnih diferencija od 0,020 do 0,035 pH, tj. ne prelaze u ovom slučaju praktičnu granicu preciznosti elektrometr. odred. pH, koja iznosi  $\pm 0,02$  pH. Potrebno je naročito istaći da je ta preciznost realizirana u uslovima serijskog rada, kod mjerenja pH brzinom 60 uzoraka u jednom satu.

Na osnovu izvršenih istraživanja smatram da se može zaključiti da je osnovni uzrok malene preciznosti mjerenja pH tla chinhydrom elektrodom nehomogenost uzorka tla. Taj zaključak se odnosi na preciznost rezultata paralelnih mjerenja pH tla i nema veze sa pitanjem sistematskih pogrešaka koje utječu na definiciju i ispravnost »pH tla«.

Rezultati u tabeli VIII u cijelosti se slažu sa već citiranim dokaznim analizama E. Biilmann-a i S. T. Jensen-a (—3— tab. II, str. 247 cit. radnje) i pokazuju da u odgovarajućim uslovima rada granicu preciznosti reprodukcije pH suspenzija tla ne postavljaju općenito »nepovoljna« specifična svojstva suspenzija tla, već osjetljivost same elektrometrijske metode određivanja pH.

Dobiveni rezultati nadalje potvrđuju naprijed citiranu tvrdnju K. K. Gedroic-a (koja se odnosi na metodu ručnog homogeniziranja uzorka): »Da je iz čitave razmjerno znatne količine uzorka nemoguće uzeti odvagu koja bi stvarno odgovarala prosječnom sastavu uzorka«. Nema sumnje da razne varijante koje Gedroic preporučuje za dobivanje dobre prosječne odvage i kod ručne obrade uzorka potpuno zadovoljavaju. Međutim u današnjim poljoprivrednim ustanovama gdje se javljaju potrebe istraživanja vrlo velikog broja uzoraka tla dnevno,



takovo prepariranje sitnog tla za analizu pretstavlja znatnu tehničko-pogonsku poteškoću. Mehaničko homogeniziranje tla u bubnju prikazane konstrukcije rješava taj problem na vrlo jednostavan način i daje u koliko se radi o određivanju pH tla, vrlo dobre rezultate. Pošto je pH tla rezultat čitavog kompleksa osobina tla, vrlo je vjerovatno da taj način homogeniziranja sitnog tla osigurava potrebnu homogenost uzorka i za ostale pedoanalitičke zahvate.

#### 4) Koliko iznose razlike pH u uzorku koji nije prepariran za analizu?

U vezi sa dobivenim rezultatima bilo je interesantno pitanje koliko zapravo iznose razlike u pH raznih dijelova uzorka tla prije prepariranja za analizu.

Istraživanje je provedeno na slijedeći način: Od čitavog suhog uzorka spremljenog u papirnoj vrećici, izuzeta su po tri veća grumena tla i svaki je kao poseban uzorak usitnjen i prosijan, a sitno tlo homogenizirano u bubnju. U koliko nije bilo dovoljno velikih grumena odn. agregata tla, postupano je tako, da je sitno tlo otsijano i tretirano kao zaseban uzorak, a od manjih grumena sastavljena su još dva uzorka. U pravilu su odabirani uzorci koji su se sastojali od što većeg grumenja. Dobiveni su dakle uzorci sa oznakama na pr.: 997/1 — 997/2 — 997/3 itd. Od svakog uzorka uzete su po dvije odvage i određen je pH. Nakon toga su ostaci tih uzoraka vraćeni matičnom uzorku koji je sada čitav zdrobljen, prosijan i homogeniziran u bubnju. Od čitavog uzorka uzete su po dvije odvage i određen je pH kao i kod prvih uzoraka.

Istraživanja su obuhvatila 18 uzoraka sa oranica i 20 uzoraka sa livade.

Rezultati su prikazani u tabeli IX.

Tabela IX

Broj	pH u malenim dijelovima uzoraka								maxim. razlika izm. I, II, III i IV.	čitav uzorak pH	
	I.		II.		III.		IV.				
997	5,47	5,45	5,62	5,62	5,60	5,59	5,49	5,52	0,16 pH	5,46	5,49
lucerna M	5,46		5,62		5,59		5,50			5,48	
4085	5,67	5,66	5,74	5,74	5,60	5,59	5,54	5,53	0,20 pH	5,60	5,61
livada M	5,66		5,74		5,59		5,53			5,60	
4086	5,74	5,75	5,43	5,44	5,35	5,34	—	—	0,40 pH	5,33	5,29
livada M	5,74		5,43		5,34		—			5,31	
4163	6,63	6,63	6,00	6,02	6,48	6,48	—	—	0,62 pH	6,59	6,58
livada M	6,63		6,01		6,48		—			6,58	
4164	5,59	5,58	5,68	5,70	5,52	5,54	—	—	0,16 pH	5,61	5,61
livada M	5,58		5,69		5,53		—			5,61	



Broj	pH u malenim dijelovima uzoraka						maximal. razlika između I, II i III	čitav uzorak pH	
	I.		II.		III.				
4071	5,03	5,03	5,02	5,02	5,00	5,00	0,03 pH	5,06	5,04
livada	M	5,03	5,02	5,00				5,05	
4072	5,94	4,93	4,98	4,98	5,04	5,04	0,10 pH	5,00	4,99
livada	M	4,93	4,98	5,04				5,00	
4073	5,26	5,25	5,22	5,23	5,23	5,24	0,02 pH	5,21	5,20
livada	M	5,25	5,23	5,23				5,20	
4074	5,17	5,19	5,13	5,12	5,27	5,26	0,14 pH	5,17	5,17
livada	M	5,18	5,12	5,27				5,17	
4075	5,03	5,03	5,00	4,99	5,23	5,22	0,23 pH	5,22	5,21
livada	M	5,03	4,99	5,22				5,21	
4076	5,22	5,22	5,22	5,20	5,25	5,26	0,04 pH	5,24	5,25
livada	M	5,22	5,21	5,25				5,24	
4087	5,45	5,45	5,22	5,22	5,17	5,15	0,29 pH	5,18	5,18
livada	M	5,45	5,22	5,16				5,18	
4088	5,54	5,56	5,63	5,63	5,30	5,30	0,33 pH	5,25	5,25
livada	M	5,55	5,63	5,30				5,25	
4083	4,69	4,71	5,43	5,44	4,72	4,71	0,73 pH	4,82	4,82
livada	M	4,70	5,43	4,71				4,82	
4084	4,91	4,90	4,90	4,90	5,04	5,05	0,14 pH	4,91	4,91
livada	M	4,91	4,90	5,04				4,91	
4105	4,79	4,79	4,81	4,80	4,78	4,77	0,03 pH	4,74	4,75
livada	M	4,79	4,80	4,77				4,74	
4106	4,76	4,75	4,82	4,83	4,92	4,90	0,15 pH	4,79	4,79
livada	M	4,75	4,82	4,91				4,79	
4107	4,70	4,70	4,76	4,76	4,75	4,74	0,06 pH	4,73	4,73
livada	M	4,70	4,76	4,74				4,73	
4108	4,82	4,80	4,78	4,77	4,73	4,73	0,08 pH	4,70	4,69
livada	M	4,81	4,77	4,73				4,69	



Broj	pH u malenim dijelovima uzoraka						maximal. razlika između I, II i III	čitav uzorak pH	
	I.		II.		III.				
4109	5,39	5,39	5,42	5,42	5,27	5,26		5,26	5,26
livada	M	5,39	5,42		5,26		0,15 pH	5,26	
4110	5,49	5,46	5,40	5,38	5,38	5,39		5,33	5,32
livada	M	5,47	5,39		5,38		0,09 pH	5,32	
1902	5,35	5,34	5,28	5,30	5,30	5,28		5,28	5,29
oranica	M	5,34	5,29		5,29		0,05 pH	5,28	
1903	5,10	5,09	5,14	5,13	5,10	5,09		5,10	5,11
oranica	M	5,10	5,14		5,10		0,04 pH	5,10	
1904	4,49	4,49	4,60	4,60	4,41	4,42		4,44	4,45
oranica	M	4,49	4,60		4,41		0,19 pH	4,44	
1905	4,65	4,64	4,72	4,70	4,71	4,72		4,69	4,68
oranica	M	4,64	4,71		4,71		0,07 pH	4,68	
1906	4,67	4,68	4,66	4,64	4,82	4,82		4,65	4,64
oranica	M	4,67	4,65		4,82		0,17 pH	4,64	
1907	4,87	4,87	4,60	4,60	4,68	4,68		4,72	4,72
oranica	M	4,87	4,60		4,68		0,27 pH	4,72	
1924	5,63	5,63	5,77	5,76	5,91	5,93		5,70	5,69
oranica	M	5,63	5,76		5,92		0,29 pH	5,69	
1925	5,60	5,60	5,54	5,54	5,56	5,54		5,54	5,54
oranica	M	5,60	5,54		5,55		0,06 pH	5,54	
1926	5,48	5,50	5,35	5,34	5,53	5,53		5,47	5,46
oranica	M	5,49	5,34		5,53		0,18 pH	5,46	
1927	5,30	5,32	5,37	5,36	5,55	5,56		5,44	5,45
oranica	M	5,31	5,36		5,55		0,24 pH	5,45	
1928	—	5,85	5,66	5,64	5,87	5,88		5,83	5,82
oranica	M	5,85	5,65		5,87		0,22 pH	5,82	
1929	5,63	5,60	5,70	5,71	5,74	5,72		5,79	5,79
oranica	M	5,61	5,70		5,73		0,11 pH	5,79	



Broj	pH u malenim dijelovima uzoraka						maximal. razlika između I, II i III	čitav uzorak pH	
	I.		II.		III.				
1934	4,63	4,61	4,74	4,72	4,51	4,52	0,21 pH	4,59	4,59
oranica	M	4,62	4,73	4,51				4,59	
1935	4,79	4,81	4,50	4,50	4,65	4,64	0,30 pH	4,67	4,66
oranica	M	4,80	4,50	4,64				4,66	
1936	4,38	4,40	4,43	4,43	4,38	4,38	0,05 pH	4,68	4,69
oranica	M	4,39	4,43	4,38				4,68	
1937	4,46	4,46	4,56	4,57	4,52	4,50	0,10 pH	4,49	4,48
oranica	M	4,46	4,56	4,51				4,48	
1938	5,11	5,09	5,12	5,11	5,20	5,20	0,10 pH	5,20	5,18
oranica	M	5,10	5,11	5,20				5,19	
1939	5,31	5,31	5,19	5,21	5,24	5,25	0,11 pH	5,18	5,19
oranica	M	5,31	5,20	5,24				5,18	

Rezultati istraživanja daju vrlo preciznu sliku diferencija pH unutar neprepariranih uzoraka tla. Uzorci sa oranice pokazuju nešto manja kolebanja tj. od 0,05—0,29 pH unutar jednog uzorka, dok uzorci sa livade pokazuju veće razlike tj. od 0,02—0,73 pH.

Pojava slučajnosti kolebanja maksimalnih razlika pH u neprepariranim uzorcima tla, odgovara potpuno tipu kolebanja koja pokazuju diferencije paralelnih pH mjerenja rukom homogeniziranih uzoraka tla. I kod rukom homogeniziranih uzoraka tla maksimalne razlike paralelnih pH mjerenja pokazuju posvema slučajne skokove, te su kod nekih uzoraka vrlo malene, a kod nekih uzoraka razmjerno velike.

Tip kolebanja maksimalnih razlika pH u neprepariranim uzorcima tla pruža jasan odgovor na pitanje odakle potječu za »chinhydron elektrodu tipični skokovi pH kod pojedinih paralelnih mjerenja«, koji stvaraju »utisak da chinhydron elektroda nije pouzdana u reprodukciji pH suspenzija tla«, kako je to naprijed spomenuto. Nadalje, ako se usporedi veličina maksimalnih razlika pH u nehomogeniziranim uzorcima tla sa veličinom maksimalnih razlika koje se javljaju kod paralelnih pH mjerenja rukom homogeniziranih uzoraka, vidi se da ručno miješanje sitnog tla ima razmjerno malen efekt na stepen homogenosti čitavog uzorka. Tako, na pr., rezultati u tabeli VIII pokazuju, da su nakon »pažljivog« homogeniziranja sitnog tla rukom, maksimalne diferencije paralelnih pH mjerenja još uvijek iznosile 0,09 — 0,04 — 0,07 — 0,03 i 0,12 pH, ta de prema tome nisu bile mnogo manje od diferencija koje postoje unutar neusitnjenih uzoraka tla.



### Zaključak

1) Promjene pH koje nastaju sušenjem uzorka tla iznose kod djelomičnog prosušivanja prirodno-vlažnog uzorka nakon 24 sata sušenja na uzduhu normalne temperature, prosječno 0,1 pH, maksimalno 0,2 pH. Razlike između prirodno-vlažnog i na uzduhu posve osušenog uzorka tla iznose prosječno 0,1 do 0,2 pH, maksimalno 0,92 pH. Uzorak tla postaje sušenjem kiseli.

Činjenica da već manje promjene vlažnosti utječu na promjenu pH uzorka tla, dovodi do zaključka da je kod egzaktnih pH mjerenja potrebno polaziti od uzorka sušenog na uzduhu normalne temperature (tzv. »zrako-suhog uzorka«).

2) Uzrok malene preciznosti mjerenja pH tla chinhydron elektrodom je nehomogenost sitnog tla.

Postojeća metoda ručnog miješanja sitnog tla ne daje dovoljno homogeni uzorak i ne uklanja razlike pH pojedinih njegovih dijelova, koje u neusitnjenom uzorku iznose kod oraničnog tla 0,05 — 0,29 pH, a kod livadnog tla 0,02 — 0,73 pH.

Mehaničkim miješanjem sitnog tla u bubnju za homogeniziranje postizava se tako dobra homogenost uzorka, da pojedine odvage izravno uzete sa jednog mjesta čitave količine sitnog tla, daju suspenzije čiji se pH u uslovima serijskog rada (60 pH mjerenja u 1 satu) slaže u granici od  $\pm 0,02$  pH.

Preporučuje se uvođenje mehaničkog miješanja sitnog tla pomoću bubnja za homogeniziranje.

Gj. Janeković

### WELCHEN EINFLUSS HAT DIE METHODIK DER VORBEHANDLUNG DER BODENPROBEN AUF DIE SCHÄRFE UND RICHTIGKEIT DER PH MESSUNG?

(Zusammenfassung)

Die Bestimmung der pH-Zahl des Bodens mit der Chinhydron Elektrode, besteht, wie bekannt, aus zwei Phasen: 1) der praeparativen Phase, die die Vorbehandlung der Probe zur Analyse enthält, und 2) der analytischen Phase, wo die pH-Zahl gemessen wird. In beiden Phasen kommt eine Menge Fehlerquellen vor, die auf die Schärfe (Präzision) und Richtigkeit der Messungen Einfluss hat. Der Autor hat bekannte Ergebnisse aus der Literatur und aus eigenen Untersuchungen zitiert, aus welchen man sehen kann, dass auch unter standardisierten Arbeitsbedingungen die Parallelmessungen des pH in den Bodensuspensionen in KCl mehr oder weniger differieren. Diese Differenzen machen bis einige Zehntel pH aus, und werden heute in den Fehlerbereich der Chinhydron-Methode eingerechnet. Dies stellt eine Tatsache dar, die in grossem Widerspruch mit den Beweisanalysen steht, die Billmann und Jensen seinerzeit am Kongress in Groningen (1926) für die ausgezeichnete Reproduzierbarkeit der Messungen mit der Chinhydron-Elektrode angeführt haben.

In dieser Arbeit wird von einem Teil der Untersuchungen über die Problematik der Bestimmung der pH-Zahl des Bodens berichtet, die der Autor an dem Versuchsgut der Landw. Mittelschule in Križevci (Kroatien, gegründet



1860) auf einem Material von cca 4.000 Bodenproben mit cca 10.000 pH Messungen mit dem Präzisions-Jonometer nach Lautenschläger durchgeführt hat. (Die Bodenproben die aus dem Horizont von 0—20 cm der Äcker und Wiesen stammen, die im Gebiet der mittel bis stark podsolierten Böden liegen, sind schwach humose Lehm oder tonige Lehmböden). Der autor ist zu folgenden Ergebnissen gekommen:

Der Einfluss der Trocknung der Bodenproben auf die Richtigkeit der pH Messungen war im Einklang mit den meisten Literaturangaben durchschnittlich 0,1—0,2 pH im Einzelfall bis 0,92 pH. Die Verschiebung der Resultate »frisch — lufttrocken«, geht in der Richtung der Versäuerung (Tabellen I. und III.). Auch die teilweise Verminderung der Bodenfeuchtigkeit verschiebt die pH-Zahl. Nach 24-stündiger Trocknung waren die Proben um durchschnittlich 0,1 pH säurer, mit der maximalen Versäuerung bis 0,2 und 0,5 pH Tabellen I. und II.). Auch kleinere Veränderungen in der Bodenfeuchtigkeit sind also nicht ohne Einfluss auf die Verschiebung der pH-Zahl geblieben. Diese weniger bekannte Tatsache spricht auch für die Bestimmung der pH-Zahl in lufttrocknen Bodenproben, wenigstens bei jenen pH-Messungen, die zur Klärung der reintheoretischen Probleme dienen.

Eine Orientationsuntersuchung (Tabelle IV.) hat gezeigt, dass die Messungen präziser waren, wenn die Suspension längere Zeit (über Nacht) vor der Messung gestanden ist. (Nötige Untersuchungen für endgültige Schlüsse sind nicht unternommen worden).

Es wurde festgestellt, dass der durch das 2 mm  $\varnothing$  Lochsieb durchgesiebte Feinboden auch bei sorgfältigster Mischung mit der Hand unhomogen bleibt. Auf solche Weise vorbehandelte Proben zeigen immer die erwähnten Differenzen bei parallelen pH Messungen. Die Unhomogenität des Feinbodens stammt von der Unhomogenität des natürlichen Bodens. Die einzelnen Teile der unpräparierten Bodenproben haben folgende Differenzen der pH-Zahl gezeigt: Ackerböden 0,05—0,29 pH, Wiesenböden 0,02—0,73 pH (Tabelle IX.).

Die mechanische Mischung des Feinbodens in einer einfachen, zu diesem Zweck erbauten Homogenisierungs-Trommel gibt (mit 50 Umdrehungen) so homogene Bodenproben, dass die Differenzen der pH-Zahl Messungen bei parallelen Bestimmungen nicht den Fehlerbereich von  $\pm 0,02$  pH überschreiten. Die hohe Präzision der pH Messungen des Bodens mit Chinhydrone Elektrode, die bei mechanisch homogenisierten Feinboden auch in Serienmessungen (60 pro Stunde) erzielbar ist, stimmt vollkommen mit den zitierten Beweisanalysen von Biilmann und Jensen. (Tabelle VIII. I deutet: Bodenprobe sorgfältigst mit der Hand durchgemischt, II deutet: Bodenprobe in der Homogenisierungstrommel durchgemischt).

Als Schlussfolgerung dieser Untersuchungen meint der Autor, dass es notwendig wäre die bisherige Methode der Bodenprobenvorbereitung zur Analyse mit Einführung der mechanischen Homogenisierung des Feinbodens zu verbessern. Skizze der entsprechenden Bodenhomogenisierungstrommel liegt bei.

#### LITERATURA

- 1 Aarnio, B., Salminen, A., 1927: Die Änderung der Reaktion durch altern der Bodenproben — Verh. II. Kommiss. der Inter. Bodenkundl. Gesellschaft, Groningen, Teil B, S. 30.
- 2 Biilmann, E., 1927: Bemerkungen über die Anwendung des Chinhydrone bei Bodenuntersuchungen — Verh. II. Kommiss. Inter. Bodenkundl. Gesellsch., Groningen, Teil B, S 194.
- 3 Biilmann, E., Jensen, S., T., 1927: On the determination of the reaction of soils by means of the quinhydrone electrode — Verh. II. Kommiss. Inter Bodenk. Ges Groningen, Teil B, S. 236—274.
- 4 Bregeš, D., 1950: Geografija klima i pedogeografija rajona križevačko bjelovarskog — tlo školske ekonomije i značaj pojedinih rudina — Poljoprivredna škola u Križevcima, Spomenica prigodom 90-godišnjice rada 1860—1950, Bjelovar.



- 5 Christensen, H., Jensen, S., T., 1924: Untersuchungen Bezüglich der zur Bestimmung der Bodenreaktion benutzten elektrometrischen Methoden — Intern. Mitteil. für Bodenkunde, Bd. 14, S. 1.
- 6 Černov, B., A., 1947: O prirode počvenoi kislotnosti — Akad. nauk. SSSR., Moskva (ruski).
- 7 Gedroic, K., K., 1926: Chemische Bodenanalyse — Borntraeger, Berlin.
- 8 Gračanin, M., 1938: Klasifikacija tala po teksturi — Glasnik za šumske pokuse, 6, str. 390, Zagreb.
- 9 Gračanin, M., 1950: Metoda ekoloških istraživanja tla — Priručnik za tipološko istraživanje i kartiranje vegetacije, str. 89—207, Zagreb.
- 10 Hägg, G., 1950: Die theoretischen Grundlagen der analytischen Chemie — Verl. Birkhäuser, Basel.
- 11 Heintze, S., G., Crowther, E., M., 1929: An error in soil reaction determinations by the quinhydrone method — Verh. II. Kommiss. Inter Bdk. Gesellsch., Budapest, Teil A, S. 102.
- 12 Heimath, B., 1933: Untersuchungen über Schwefelsäurevorkommen in sauerem Waldhumus — Zeitschr. f. Pflanzenernähr., Düngung und Bodenkunde, Bd. 31., S. 299.
- 13 Hissink, D., J., 1930: Report of the comitee on reaction measurements — Part I. results of comparative investigations on the quinhydrone elektrode methode — Soil Research, Vol. II., No. 1, p. 77—139. Part II. Conslusions and recommendations — Soil Research, Vol. II., No. 2, p. 141.
- 14 Hissink, D., J., 1933: Referat über Bodenazidität — Verh. II. Kommiss. Intern. Bdk. Gesselsch., Kjöbenhavn, Teil B, S. 13.
- 15 Hissink, D., J., Spek, Jac., van der, 1926: Die pH Bestimmung des Bodens nach der Büllmann-schen Chinhydronmethode — Verh. II. Kommiss. Inter. Bdk. Gesellsch. Groningen, Teil A, S. 29.
- 16 Janeković, Gj., 1945: Opažanja o izvoru pogrešaka kod potencijometrijskog mjerenja pH suspenzija tla sa chinhydron elektrodom — Rukopis.
- 17 Janeković, Gj., 1945: Istraživanja o horizontalnoj nehomogenosti pH tla — Rukopis.
- 18 Kappen, H., 1929: Die Bodenazidität — Springer Verl., Berlin.
- 19 Kappen, H., 1916: Studien an saueren Mineralböden aus der Nähe von Jena — Landw. Vers. Stationen, Bd. 88, Heft I/II, S. 13—104.
- 20 Kappen, H., 1931 Bodenazidität und Fruchtbarkeits-Zustand — Blanck, Handbuch der Bodenlehre, Bd. VII., S. 317—421, Berlin, Springer.
- 21 Kick, H., 1950: Untersuchungen über die Wirkung von Mineral und Stalldünger auf Reaktionsverhältnisse und Kalkzustand von Ackerböden — Zeitschr. f. Pflanzenernährung, Düngung, Bodenkunde 50 (90) Bd., S. 297.
- 22 Kordatzki, W., 1938: Taschenbuch der praktischen pH-Messung — Verl. Müller-Steinicke, München.
- 23 Kühn, SK., 1929: Kritische Untersuchungen der Chinhydron-Elektrode und der Indikatoren-Methode bei der Bestimmung des pH von Böden, ihre Anwendbarkeit einzeln und Miteinander vergleichend Geprüft — Verh. II. Kommiss. Inter. Bdk. Gesellsch., Budapest, Teil A, S. 125.
- 24 Kühn, ST., Scherf, E., 1928: Über zwei neue Indikatorengemische, den Komplex-Indikator für pH 7,0—12,0 und Neokomplex-Indikator für pH 4,0—10,0 und über die Feldmethoden zur Kolorimetrischen Bestimmung des pH von Böden — Proceedings and Papers of the First Internaciona Congress of Soil Science, Washington, Vol. II., p. 1.
- 25 Lemmermann, O., Fresenius, L., 1929: Bodenazidität und Bode-nadsorption — Verh. II. Kommiss. Inter. Bdk. Gesellsch., Budapest, Teil A, S. 36.
- 26 Nehring, K., 1927: Zur Bestimmung und Beurteilung der Bodenazi-dität — Landw. Vers. — Stationen, Bd. 105, S. 231.



- 27 Ne jgebauer, V. K., 1934: Uticaj hartije za cedenje na pH pri kolorimetrijskom odredivanju reakcije zemljišta — Glasnik Hemijskog Društva Kr. Jugoslavije, Knjiga 5, Svez. 2, Beograd.
- 28 Nikolsky, B., P., 1933: Vergleichsuntersuchungen der Verschiedenen Messungen — Methoden des pH in Boden — Proceedings and Papers of the Second International Congress of Soil Science. Commission II. Soil Chemistry, Moscow.
- 29 Neubauer, H., 1939: Die Keimpflanzenmethode — Verl. f. Ackerb., Berlin.
- 30 Ostwald-Luther, 1910: Physico-Chemische Messungen — Akad. Verl. Leipzig.
- 31 Robinson, G., W., 1939: Die Böden — Verlagsgesellschaft f. Ackerbau, Berlin.
- 32 Schachtschabel, P., 1941: Die Bestimmung des Kalkbedarfs im Boden — Forschungsdienst-Sonderheft 15, S. 93.
- 33 Schachtschabel, P., 1941: Weitere Untersuchungen über die Bestimmung des Kalkbedarfs — Bodenkunde und Pflanzenernährung Bd. 25, Heft 1., S. 37.
- 34 Smith, A., M., 1933: The Variation in soil acidity — Verh. II. Kommiss. Inter. Bdk. Gesellsch., Kjöbenhavn, Teil A, S. 106.
- 35 Stremme, H., 1950: Die Schwefelsäure im Säurehaushalt der Waldböden — Zeitschr. f. Pflanzenernährung, Düngung, Bodenkunde, Bd. 50 (95) S. 89.
- 36 Thun, R., 1941: Die Untersuchung von Böden — Handbuch der landwirtschaftlichen Versuchs- und Untersuchungsmethodik (Methodenbuch). Band I. Verband Deutscher Landwirtschaftlicher Untersuchungsanstalten. Verl. Neumann, Neudamm-Berlin.
- 37 Thun, R., 1949: Die Untersuchung von Böden — Methodenbuch Band I. Verl. Neumann, Neudamm-Hamburg.
- 38 Trénel, M., 1928: Enthalten die Bodenzeolithe direkt austauschbare Wasserstoffionen ... — Proceedings and Papers of the First Intern. Congress of Soil Science Washington Vol. II. p. 475.
- 39 Vageler, P., 1929: Der Kationen und Wasserhaushalt des Mineralbodens — Verl. Springer, Berlin.
- 40 Verhandlungen der zweiten Kommission der Internationalen Bodenkundlichen Gesellschaft, 1927, Groningen. Teil B, S. 77: Vorschläge der II. Kommission.
- 41 Verhandlungen der zweiten Kommission der Internationalen Bodenkundlichen Gesellschaft, 1933, Kjöbenhavn. Teil B, S. 16—45: Sitzung-protokoll.
- 42 Verhandlungen der zweiten Kommission der Internationalen Bodenkundlichen Gesellschaft, 1933, Kjöbenhavn. Teil B, S. 15: Sitzung-protokoll.
- 43 Verhandlungen der zweiten Kommission der Internationalen Bodenkundlichen Gesellschaft, 1927, Groningen. Teil B, S. 54/55: Sitzung-protokoll.
- 44 Verhandlungen der zweiten Kommission der Internationalen Bodenkundlichen Gesellschaft, 1927, Groningen. Teil B, S. 59: Sitzung-protokoll.
- 45 Verhandlungen der zweiten Kommission der Internationalen Bodenkundlichen Gesellschaft, 1927, Groningen. Teil B, S. 52/53; Sitzungs-protokoll.
- 46 Verhandlungen der zweiten Kommission der Internationalen Bodenkundlichen Gesellschaft, 1929, Budapest. Teil B, S. 27—32: Sitzung-protokoll.



- 47 Wiegner, G., Pallmann, H., 1930: Über Wasserstoff und Hydroxylschwärmionen von suspendierten Teilchen und dispergierten Ultramikronen — Zeitschr. f. Pflanzenenährung, Düngung u. Bodenkunde, Bd. 16, Teil A, 1—57.
- 48 Wiegner, G., Pallmann, H., 1930: Über den Suspensionseffekt — Ergeb. d. Agrikulturchem. 2.
- 49 Wolf, L., Kächele, R., 1933: Über das Chemische Verhalten der Tonsubstanz im Ackerboden — Verh. II. Kommiss. Inter. Bodek. Gess. Kjöbenhavn, Teil A, S. 153.
-