

631.423 : 546.41.264  
EENIGE ERVARINGEN BIJ DE BEPALING  
VAN HET GEHALTE VAN GROND AAN  
KOOLZURE KALK VOLGENS DE  
METHODE SCHEIBLER

door  
P. BRUIN.

*Beschrijving van het oorspronkelijke apparaat.* De methode Scheibler ter bepaling van het gehalte aan koolzure kalk komt neer op een volumetrische koolzuurbepaling<sup>1)</sup>. Het door Scheibler geconstrueerde apparaat is hieronder afgebeeld. In het

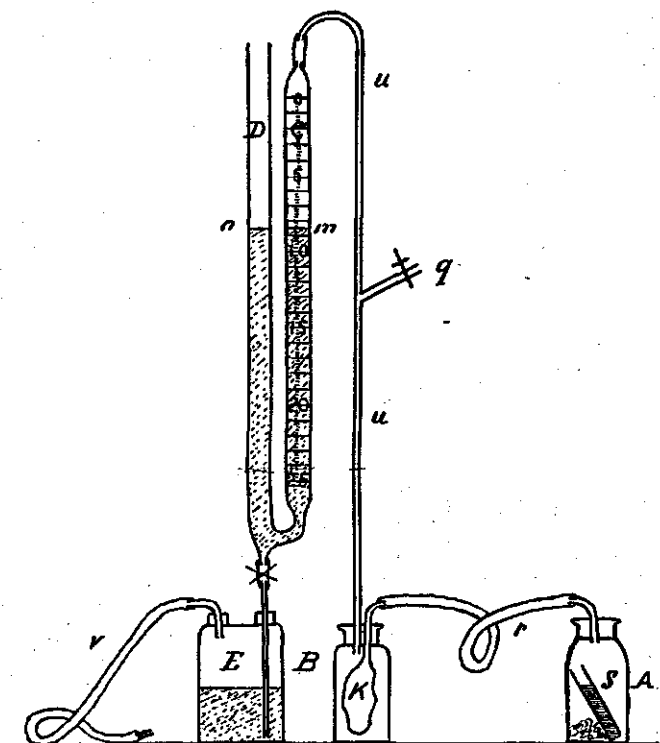


Fig. 1. Toestel van Scheibler ter bepaling van het gehalte aan calciumcarbonaat.

fleschje A ontwikkelt zich het koolzuurgas, wanneer door het doen kantelen van het fleschje het zuur uit het buisje S in contact komt met de te onderzoeken stof. Een mengsel van lucht en koolzuurgas komt door de gummislang r in het gummiblaasje K, dat zich in het tweede fleschje B bevindt. De beide fleschjes A en B zijn afgesloten door ingevette doorboorde glazen stoppen met er in vastgekittete glazen buisjes. Door het gasmengsel wordt het gummiblaasje opgeblazen, de lucht uit het fleschje B wordt verdrongen in de glazen buis u, welke in verbinding staat met de gecalibreerde maatbuis C. Deze buis, welke een inhoud heeft van 100 cm<sup>3</sup>, is tot de nulstreep met water gevuld en staat in communicatie met de open buis D. Het waterniveau (n—m) in de beide buizen C en D kan naar willekeur worden gewijzigd door water in het gemeenschappelijke reservoir E te laten lopen of vanuit dit reservoir op te pompen (door slang v). Vóór de proef stelt men het

<sup>1)</sup> C. R. Fresenius, Anleitung zur quantitativen chemischen Analyse, 6. Aufl., S. 452.

waterniveau op nul, waarna tenslotte de kraan q geopend wordt, zoodat de druk in het apparaat gelijk is aan den luchtdruk er buiten. Wanneer het koolzuurgas zich ontwikkelt (na sluiten van de kraan q), zakt het water in de buis C. Door water uit de beide communicerende buizen te laten lopen kan men den druk in het apparaat gelijk aan den luchtdruk daarbuiten houden. Het fleschje A wordt af en toe geschud, totdat er zich geen koolzuurgas meer ontwikkelt. Het gummiblaasje K dient om te voorkomen, dat CO<sub>2</sub> in contact komt met het water in de gecalibreerde buis.

Scheibler heeft een tabel gemaakt, welke het verband aangeeft tusschen het aantal mg CO<sub>2</sub> per 1 cm<sup>3</sup> van de gecalibreerde buis en de temperatuur en den druk tijdens de waarneming. In deze tabel is reeds rekening gehouden met de hoeveelheid CO<sub>2</sub>, welke opgelost blijft in de ontwikkelingsvloeistof. Hieronder zal duidelijk blijken, dat men deze tabel niet steeds kan toepassen zonder rekening te houden met alle proefomstandigheden.

*Het gewijzigde apparaat en de gewijzigde methode.*

Op verschillende laboratoria zijn wijzigingen in den vorm van het apparaat aangebracht. Zoo is b.v. in de beschrijving van de methode in König<sup>1)</sup> het fleschje B met het gummiblaasje vervallen, terwijl hiervoor in de plaats een verwijding in de buis u is aangebracht. Op het laboratorium van het Rijkslandbouwproefstation te Groningen is ook deze verwijding niet meer aanwezig. Bovendien wordt hier geen gebruik meer gemaakt van de tabel volgens Scheibler, maar wordt een vergelijkingsapparaat met zuivere, geprecipiteerde CaCO<sub>3</sub> (Brocapharm; het percentage van dit product aan CaCO<sub>3</sub> is praktisch 100%) in de serie ingeschakeld, de zgn. standaard. Door de resultaten der in serie aangezette monsters met het gasvolume van den standaard te vergelijken, wordt de invloed van temperatuur en druk uitgeschakeld. Het water in de buizen is koolzuurhoudend water.

*Aanleiding tot een meer gedetailleerd onderzoek der methode.*

De beschreven methode staat als een niet zeer nauwkeurige methode aangeschreven. Ze is echter voor serie-bepalingen, waarbij het bovendien niet op een zeer groote nauwkeurigheid aankomt, zeer geschikt, aangezien ze zeer vlug kan worden uitgevoerd en gemakkelijk gehanteerd kan worden. Toen wij echter eenigen tijd geleden door het invoeren van een nieuwe methode van grondonderzoek genoodzaakt waren ons meer rekenschap te geven van de fout van de Scheibler-methode, zooals deze op ons laboratorium werd uitgevoerd, bleek ons, dat deze fout zeer groot was. Uit eenige series standaardbepalingen met geprecipiteerde CaCO<sub>3</sub>, waarbij ongeveer 80 cm<sup>3</sup> CO<sub>2</sub> werd ontwikkeld, berekenden wij als middelbare fout 1.94 cm<sup>3</sup>. Dit was voor ons aanleiding de hier volgende factoren, welke van invloed zijn op het resultaat, nader te onderzoeken.

*Afsluiting van het fleschje A.* Als fleschje A werd door ons een wijmondsch stopfleschje van 200 cm<sup>3</sup> inhoud gebruikt met een geslepen hals, welke

<sup>2)</sup> Untersuchung landwirtschaftlich und landw. gewerblich wichtiger Stoffe, 5. Aufl. (1923), blz. 178.

werd afgesloten door een gummistop. Hoewel het over het algemeen wel bekend zal zijn, dat het niet geoorloofd is een geslepen hals met een gummistop zonder meer af te sluiten, kan het toch geen kwaad er nog eens op te wijzen, dat er in zeer vele gevallen lekkage optreedt. In dit geval konden wij ons hiervan zeer gemakkelijk overtuigen, door een kleinen overdruk van ongeveer 10 cm water teweeg te brengen, daarna de slang r met een klemkraan af te sluiten, om na eenigen tijd na heropening van deze klemkraan na te gaan, of de druk in het fleschje gelijk gebleven was. In zeer vele gevallen bleek dit niet het geval te zijn. Het voordeel van geslepen halzen was in ons geval, dat wij dan met meer uniform materiaal te maken hadden. Het bleek ons, dat lekkage tijdens de proef absoluut kan worden voorkomen door de rubberstoppen even te bevochtigen.

*Verdwijnen van koolzuurgas uit de rubberslang r.* Het zal waarschijnlijk vrij algemeen bekend zijn, dat er bij doorleiden van koolzuurgas door een rubber-slang verliezen optreden door diffusie of adsorptie. Het is ons gebleken, dat deze verliezen bij de koolzuurgas-lucht-verhoudingen in de toestellen volgens Scheibler zeer storend kunnen zijn. Door verschillende min of meer toevallige oorzaken, zooals verschil in kwaliteit en in de lengte van de gebruikte slang, verschil in samenstelling van het gasmengsel in de slang r, enz. kan het genoemde verschijnsel een grootere middelbare fout van de bepaling tengevolge hebben.

Ter demonstratie van het genoemde verschijnsel kan men een met  $\text{CO}_2$  gevulde slang met een open kwikmanometer verbinden, terwijl de tweede opening van de slang is afgesloten. Men ziet den druk in de slang dan zeer snel dalen. In tabel I noemen wij ter illustratie eenige cijfers; wij gebruikten in dit geval een slang van 50 cm lengte, 5 cm inwendigen diameter en 2 mm wanddikte.

Tabel I.

Afleestijd.	Drukvermindering in mm kwik
1 min.	12
3 "	24
5 "	31
10 "	45

Wanneer men het percentage van het gasmengsel aan  $\text{CO}_2$  vermindert, neemt de druk natuurlijk minder snel af. Bij een verhouding tusschen  $\text{CO}_2$  en lucht, van 1 : 2 is deze drukvermindering tot ongeveer een tiende van de hierboven vermelde cijfers gereduceerd.

De Rijksrubberdienst te Delft was zoo vriendelijk ons in kennis te brengen met een paar preparaten, waarmee de adsorptie (of eventueel diffusie) van koolzuurgas door een rubberslang, voor een groot gedeelte althans, kon worden voorkomen. De gebruikte preparaten waren de volgende: 1e. Een mengsel van gelatine en glycerine. Wij namen hiervoor 50 g gelatine op 200 g glycerine. 2e. Een octrooi van de Goodyear Tire & Rubber Co. B.P. 347.735. De samenstelling hiervan is: 25 g gelatine, 50 g glycerine, 100  $\text{cm}^3$  ge vulcaniseerde latex en 500  $\text{cm}^3$  water. In beide gevallen vormt zich een

huidje aan den binnenkant van de slang. Wij vonden, dat de verliezen aan koolzuurgas hierdoor tot een derde werden gereduceerd. De genoemde behandeling was echter niet afdoende, zooals duidelijk blijkt uit de hier volgende hoeveelheden koolzuurgas, welke wij volgens de methode Scheibler onder verschillende omstandigheden vonden, wanneer wij van 400 mg zuivere  $\text{CaCO}_3$  uitgingen.

Met glazen verbindingen . . . . .	86.5 $\text{cm}^3$
Met slang, gepr. met gelatine-glycerine . . .	85.9 $\text{cm}^3$
Met slang, gepr. met latex mengsel. . . . .	83.3 $\text{cm}^3$

Bij de proef met glazen verbindingen, waarbij geen verliezen kunnen optreden, wordt de grootste hoeveelheid gas gevonden.

Op grond van onze ervaringen zijn wij overgegaan tot glazen verbindingen, welke ter wille van een goede veering met kleine stukjes rubberslang aan elkaar zijn verbonden. Er wordt dan mechanisch geschud.

De middelbare fout van de bepaling is door deze verbeteringen gedaald van 1.94 tot 0.46  $\text{cm}^3 \text{CO}_2$ . Wanneer naast fijnverdeelde koolzure kalk ook grond aanwezig is, wordt als middelbare fout 0.55  $\text{cm}^3$  gevonden.

*De oplosbaarheid van koolzuurgas in de vloeistof van fleschje A.* De hoeveelheid koolzuurgas, welke in het toegevoegde zuur in oplossing blijft, kan zeer groot zijn. In onze apparaten en onder onze proefomstandigheden bedraagt deze hoeveelheid bij 400 mg  $\text{CaCO}_3$  ongeveer 10  $\text{cm}^3 \text{CO}_2$ . Het is duidelijk, dat deze opgeloste hoeveelheid afhangt van de hoeveelheid vloeistof en van de samenstelling daarvan en verder van de temperatuur en van de partieele spanning van het koolzuurgas boven de oplossing. Bij de hier beschreven proeven voegden wij bij den met 15  $\text{cm}^3$  water bevochtigden grond resp. standaard  $\text{CaCO}_3$ , 5  $\text{cm}^3$  ijszijn of in andere gevallen 8  $\text{cm}^3$  zoutzuur van 25 %. De partieele spanning van het koolzuurgas is vooral afhankelijk van de hoeveelheid  $\text{CO}_2$ , welke zich ontwikkelt en van het luchtvolume van het fleschje A, dus van de grootte van dit fleschje. Hierop is ook reeds gewezen door Scheibler<sup>3)</sup>, Lunge<sup>4)</sup> en Dietrich<sup>5)</sup>. Het is duidelijk, dat kleine wijzigingen in het apparaat weer andere correcties met zich meebrengen. Aangezien wij de verkregen resultaten met een standaard in een apparaat van gelijken vorm vergelijken, is het voor ons alleen van belang om te weten, tot welke grens wij bij de vergelijking mogen extrapoleren en verder ook, of de verandering in samenstelling, waaraan de zure oplossing door aanwezigheid van grond onderhevig is, van invloed is op het resultaat.

*Extrapolatie.* Alvorens de definitieve bepaling te verrichten, worden door ons vóór-proeven gedaan om na te gaan, hoeveel koolzure kalk er ongeveer in de verschillende monsters aanwezig is. Op grond van de verkregen resultaten worden de monsters zóó gerangschikt, dat voor elke serie apart monsters worden gekozen, welke ongeveer dezelfde hoeveelheid kool-

<sup>3)</sup> Scheibler, Zie: C. R. Fresenius, l.c.

<sup>4)</sup> Lunge (G.), Z. anal. Chem. 26, 64 (1887); (Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie von W. Fresenius).

<sup>5)</sup> Dietrich (E.), Z. anal. Chem. 3, 162 (1864); Z. anal. Chem. 4, 141 (1865).

zuurgas geven. Hierbij kan de te nemen hoeveelheid grond gevarieerd worden tot maximaal 20 g. Bij zoo'n serie wordt dan één hoeveelheid  $\text{CaCO}_3$  voor den standaard genomen. Als regel wordt een keuze gedaan tusschen de volgende hoeveelheden  $\text{CaCO}_3$  voor den standaard: 400, 300, 200, 100, 50 en 10 mg  $\text{CaCO}_3$ . Voor de laatste twee hoeveelheden wordt een aequivalente hoeveelheid van een soda-oplossing afgepipetteerd. Voor de andere hoeveelheden wordt  $\text{CaCO}_3$  afgewogen en wel het reeds eerder genoemde Brocapharm-product. Bij gebruik van één standaard per serie wordt er dus over een zeker gebied extrapolieerd. De vraag is nu, of hiermee fouten worden gemaakt. Immers bij verschillende hoeveelheden  $\text{CaCO}_3$  varieert ook de partieele spanning van het koolzuurgas, terwijl bovendien de samenstelling van de vloeistof in het fleschje A varieert. A priori is moeilijk te voorspellen, hoeveel een extrapolatie kan lijden. Om dit na te gaan hebben wij in één serie verschillende hoeveelheden  $\text{CaCO}_3$  onderling vergeleken. De verkregen resultaten worden in tabel II vermeld.

Tabel II.

Standaard in mg $\text{CaCO}_3$	Hoeveelheid gas in maatbuis in $\text{cm}^3$	Verhoudingscijfers
100	21.1	1
200	42.8	2.03
300	64.2	3.04
400	86.3	4.09

Aangezien het bij de bepalingen steeds om cijfers gaat, welke zich rondom een der standaard-hoeveelheden groepeeren, is de door ons toegepaste extrapolatie zeker toelaatbaar. In zeer vele andere series betrokken wij ook een paar soda-oplossingen bij dit onderzoek, terwijl hierbij tevens een paar hoeveelheden  $\text{CaCO}_3$  werden onderzocht. De verkregen resultaten worden in tabel III samengevat.

Tabel III.

Standaard in mg $\text{CaCO}_3$ als $\text{CaCO}_3/\text{Na}_2\text{CO}_3\text{opl.}$	Hoeveelheid gas in maatbuis in $\text{cm}^3$	Verhoudingscijfers
200	41.3	8.10
100	20.6	4.04
100	21.0	4.12
50	10.4	2.04
25	5.1	1

Vergelijkt men de hoeveelheid gas, die zich ontwikkelt uit 100 mg  $\text{CaCO}_3$ , met het gasvolume, dat verkregen wordt uit een daaraan aequivalente soda-

oplossing, dan wordt gevonden, dat bij laatstgenoemde oplossing 0.4  $\text{cm}^3$  meer aan gasvolume in de maatbuis wordt afgelezen. Dit verschil is een gemiddelde van 48 bepalingen. De hoeveelheid koolzuurgas, welke in beide gevallen in het zuur in oplossing blijft, is bij gebruik van de soda-oplossing iets geringer dan bij gebruik van  $\text{CaCO}_3$ . Dit verschil moet niet, althans niet in zijn geheel, worden toegeschreven aan verschil in  $\text{CO}_2$ -oplosbaarheid in een zure Ca-acetaat- resp. Na-acetaat-oplossing. Men heeft ook te maken met een verschil in de wijze, waarop  $\text{CO}_2$  zich ontwikkelt en zich met lucht boven de vloeistof mengt, waaruit een verschil in partieele spanning aan  $\text{CO}_2$  kan voortkomen.

Uit het hier boven genoemde effect volgt, dat, wanneer ter bepaling van het gehalte aan  $\text{CaCO}_3$  in een monster voor het standaard-apparaat een soda-oplossing wordt gekozen, men het verkregen resultaat met relatief 2 % moet verhoogen. Aangezien in ons geval een soda-oplossing ter vergelijking wordt genomen, wanneer het gehalte van het monster aan  $\text{CaCO}_3$  zeer laag is, heeft deze correctie voor ons doel weinig te beteekenen.

*Invloed van de samenstelling van de zure oplossing en van de aanwezigheid van grond op het resultaat.* Bij het bepalen van het gehalte van grond aan koolzure kalk wordt een gedeelte van het toegevoegde zuur geneutraliseerd door de uitwisselbare basen ( $\text{Ca}^+$ ,  $\text{Mg}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Na}^+$  en  $\text{NH}_4^+$ ), welke aan de klei en aan de humus adsorptief gebonden zijn. Het is niet de gewoonte aan den standaard een hoeveelheid van een zout toe te voegen, welke aequivalent is aan de som der zoeven genoemde uitwisselbare basen. De vraag is dus allereerst, of het verschil in samenstelling tusschen de zure oplossing van den standaard en die van het te onderzoeken grondmonster invloed heeft op het resultaat. Om dit na te gaan hebben wij bij twee hoeveelheden van den standaard stijgende hoeveelheden  $\text{CaCl}_2$  (bij gebruik van  $\text{HCl}$  als zuur), resp. Ca-acetaat (bij gebruik van azijnzuur) gevoegd. De resultaten zijn in tabel IV samengevat.

Bij deze bepalingen hebben wij 20  $\text{cm}^3$  water en 5  $\text{cm}^3$  ijsazijn, resp. 8  $\text{cm}^3$  zoutzuur van 25 % toegevoegd. De hoeveelheden  $\text{CaCl}_2$ , resp. Ca-acetaat zijn zóó gekozen, dat ze van dezelfde orde van grootte zijn als de hoeveelheden, welke bij aanwezigheid van 20 g grond in oplossing gaan. De verschillende bepalingen zijn in zes-voud gedaan. De resultaten geven aan, dat de invloed van verschil in samenstelling van de zure oplossing binnen de gekozen grenzen uiterst gering is.

Om den invloed van de aanwezigheid van grond op de bepaling van het gehalte aan  $\text{CaCO}_3$  te

Tabel IV.

Toegevoegd per bepaling	Aantal $\text{cm}^3$ gas in maatbuis	Toegevoegd per bepaling	Aantal $\text{cm}^3$ gas in maatbuis
100 mg $\text{CaCO}_3$ — 0 mg $\text{CaCl}_2$	21.7	100 mg $\text{CaCO}_3$ — 0 mg Ca-ac.	21.1
100 " " —165 " "	21.9	100 " " —240 " "	21.0
100 " " —330 " "	21.9	100 " " —480 " "	21.5
100 " " — 0 " "	87.3	400 " " — 0 " "	86.9
400 " " —165 " "	87.5	400 " " —240 " "	87.3
400 " " —330 " "	87.7	400 " " —480 " "	87.3

toetsen, zijn wij uitgegaan van  $\text{CaCO}_3$ -vrije, dus zure gronden, waaraan wij een bekende hoeveelheid fijnverdeelde  $\text{CaCO}_3$  hebben toegevoegd. Aangezien bij menging van fijnverdeelde  $\text{CaCO}_3$  met luchtdrogen, zuren grond reeds een weinig  $\text{CO}_2$  ontstaat, hebben wij 400 mg  $\text{CaCO}_3$  gevoegd bij 20 g grond, waarop reeds 20  $\text{cm}^3$  water was gebracht. Dit alles geschiedde zonder roeren, waarna het fleschje vlug aan het apparaat werd verbonden. Op deze wijze werden  $\text{CO}_2$ -verliezen voorkomen. Uit 144 bepalingen, op deze wijze verricht, berekenden wij een middelbare fout van 0.55  $\text{cm}^3$   $\text{CO}_2$ . Twee gronden werden zoo vergeleken met standaardbepalingen, waaraan geen grond was toegevoegd, doch welke overigens op dezelfde wijze werden behandeld. In tabel V zijn eenige karakteristieke gegevens der gebruikte gronden vermeld.

Tabel V.

No. v. ond.	Grond-type	Gehalte aan			pH	S*)
		Zand	Klei	Humus		
Pb 141	zeeklei	25	71	4.2	6.4	33
Mengm. 36617/18	zandgrond	94	—	6.4	5.7	5.5

\*) Som der uitwisselbare basen in milligramaequivalenten per 100 g grond.

Er werden 3 series bepalingen verricht; in totaal werd elke bepaling in 22-voud gedaan. De verkregen resultaten zijn in tabel VI vermeld.

Tabel VI.

	Gasvolume in $\text{cm}^3$ in maatbuis van		
	Pb 141	36617	standaard
gem. 1e serie	86.7	86.2	87.1
.. 2e ..	84.9	84.5	85.2
.. 3e ..	86.5	86.0	85.8
Gem.	86.0	85.6	86.0

Bij aanwezigheid van den zandgrond wordt dus gemiddeld 0.4  $\text{cm}^3$   $\text{CO}_2$  minder gevonden. Dit verschil bedraagt 2.4 maal de middelbare fout van het verschil. Het verschil wijst in een richting, welke tegengesteld is aan het gevonden zouteffect. Wij hebben deze kwestie niet verder gevolgd, aangezien de gevonden verschillen voor ons doel zeer gering zijn.

*Inshakeling van een blinde bepaling per serie.* Onder een blinde bepaling wordt hier verstaan een bepaling zonder aanwezigheid van koolzure kalk; in het fleschje A bevindt zich dus alleen verdund zuur. In dit geval zal er alleen een verandering worden waargenomen, wanneer temperatuur en (of) druk tijdens de bepaling veranderen. Wij meten dan de vermeerdering of vermindering in gasvolume van het fleschje A. Dit bedrag moet als correctie in rekening worden gebracht, zoowel bij het standaard-apparaat als bij het toestel, waarin het monster zich bevindt. Het spreekt vanzelf, dat deze correctie overbodig zou zijn, wanneer de gasvolumina in het standaardapparaat en bij de bepaling precies gelijk zouden zijn. Dit is in de praktijk van deze bepaling echter nooit het geval, zoodat het invoeren van deze blinde bepaling een verbetering genoemd kan worden.

De genoemde correctie, welke onder onze proef-

omstandigheden maximaal 2  $\text{cm}^3$  bedraagt, wordt voornamelijk veroorzaakt door de stijging van de temperatuur in het laboratorium in den loop van den dag. Er zijn echter ook nog andere factoren, welke van invloed zijn op deze correctie, waarop wij terloops even willen ingaan.

Zooals wij reeds meedeelden, wordt bij onze carbonaatbepalingen zeer vaak azijnzuur gebruikt. Van de te onderzoeken stof wordt met water een suspensie gemaakt, terwijl ijszijn wordt gedaan in het ebonieten buisje, dat zich in het fleschje A bevindt. Bij onze proeven in dit verband gebruikten wij 20  $\text{cm}^3$  water en 5  $\text{cm}^3$  ijszijn. Na sluiten van het apparaat wordt onder schudden het zuur met het water gemengd. Er grijpt een volumecontractie plaats, welke 0.4  $\text{cm}^3$  bedraagt. Dit heeft dus een drukvermindering in het apparaat tengevolge. De temperatuurstijging, welke tevens optreedt, is zeer gering en is na ruim een half uur schudden volkomen genivelleerd. Men krijgt echter ook te maken met een diffundeeren van azijnzuur in de gasfase en met een absorptie van waterdamp door het vloeistofmengsel. Het resultaat van al deze factoren is een drukvermeerdering, welke ten opzichte van een blinde bepaling met water alléén (dus met weglaten van het zuur) een volumevermeerdering van 0.2 à 0.3  $\text{cm}^3$  tengevolge heeft (dit verschil is zesmaal de middelbare fout van het verschil, zoodat het effect vaststaat).

Soortgelijke proeven zijn door ons met zoutzuur genomen. Wij gebruikten hierbij 20  $\text{cm}^3$  water en 8  $\text{cm}^3$  zoutzuur van 25 %. Bij menging treedt er geen verandering in volume op. De mengingswarmte is nog al groot en heeft onder onze proefomstandigheden een stijging in temperatuur van 0.5 tot 1.0° tengevolge. Deze stijging in temperatuur is na 1 uur schudden volkomen genivelleerd. Factoren, welke betrekking hebben op het instellen van een evenwicht in de gasfase, spelen ook in dit geval een rol. Het resultaat is in dit geval, dat er ten opzichte van een blinde bepaling met water alleen, een vermindering in druk optreedt. Verschillende proeven gaven een volumevermindering van 0.1 à 0.2  $\text{cm}^3$  te zien (twee à driemaal de middelbare fout van het verschil).

*Het oplossen van  $\text{CO}_2$  in de vloeistof van de maatbuis C.* Zooals reeds vermeld is, bestaat bij onze gewijzigde Sch e i b l e r-apparaten de mogelijkheid, dat  $\text{CO}_2$  in contact komt met de vloeistof in de maatbuis C. De mate, waarin  $\text{CO}_2$  in deze vloeistof zal oplossen, zal in dat geval van allerlei toevalligheden afhangen, zoodat door genoemde omstandigheid de middelbare fout misschien zal worden verhoogd. Bij het in gebruik nemen van de gewijzigde apparatuur is indertijd het voorschrift gegeven om de maatbuis te vullen met koolzuurhoudend (niet met koolzuur verzadigd) water. Het is echter a priori moeilijk te voorspellen, of hierin een voordeel boven gewoon gedestilleerd water is gelegen. Uit het ons beschikbare materiaal is nu gebleken, dat 5 series van 24 bepalingen per serie bij gebruik van gedestilleerd water in de maatbuis gemiddeld dezelfde middelbare fout gaven als 5 series, waarbij koolzuurhoudend water werd gebruikt.

Wij hebben als volgt kunnen aantonen, dat bij langdurig schudden wel  $\text{CO}_2$  in contact met de vloeistof in de maatbuis komt. Wij hebben hiertoe

telkens 3 maatbuizen gevuld met resp. koolzuurhoudend water, keukenzoutoplossing, gedestilleerd water en loogoplossing (de oplosbaarheid van  $\text{CO}_2$  in een keukenzoutoplossing is veel geringer dan de oplosbaarheid in water). In alle apparaten werd koolzuurgas uit 400 mg  $\text{CaCO}_3$  ontwikkeld. De eerste aflezing geschiedde na een half uur schudden, de tweede aflezing 10 minuten later en de derde nog 10 minuten later. In tabel VII zijn de resultaten vermeld.

Tabel VII.

Vloeistof in de maatbuis	Aantal $\text{cm}^3$ gas na		
	1e aflezing	2e aflezing	3e aflezing
Koolzuurhoudend w.	86.7	86.5	86.4
Opl. v. keukenzout	86.4	86.3	86.2
Gedestill. water . .	87.1	86.9	86.9
Loogoplossing . .	86.5	85.7	85.2

Bij de onderlinge verschillen, welke tusschen de verschillende buisvullingen bij de eerste aflezing werden gevonden, behoeft niet te worden stilgestaan, aangezien deze binnen de foutengrens liggen (de bepalingen werden in triplo uitgevoerd). Men ziet echter uit het verloop der cijfers bij de volgende aflezingen het gasvolume bij het apparaat met de loogoplossing het snelst dalen. Hieruit volgt wel, dat er wel terdege  $\text{CO}_2$  in contact met de vloeistof in de maatbuis komt.

#### Zusammenfassung.

Zur Bestimmung des Gehalts an kohlensaurem Kalk im Boden folgen wir dem Verfahren von C. Scheibler in einer etwas modifizierten Form. Die Flasche B (siehe Abb. 1) mit der Blase K ist ausgeschaltet worden, und statt des Glasstopfens auf der Flasche A wird ein in einen geschliffenen Hals passender Gummistopfen verwendet. Zur Entwicklung des Kohlendioxyds werden zu dem Boden (höchstens 20 Gramm) 20  $\text{cm}^3$  destilliertes Wasser und 8  $\text{cm}^3$  25 %-ige Salzsäure bzw. 5  $\text{cm}^3$  konzentrierte Essigsäure hinzugefügt. Weil der mittlere Fehler dieser Bestimmung sehr gross war (1.94  $\text{cm}^3$ ) wurde das Verfahren im Einzelnen geprüft und dabei wurde folgendes festgestellt:

Es hat sich gezeigt, dass der Abschluss des geschliffenen Halses der Flasche A mit einem Gummistopfen Undichtigkeit veranlasst; ebenso traten Verluste bei der Verwendung des Gummischlauches r auf. Die gesamten Verluste konnten beseitigt werden einerseits durch Anfeuchtung des Gummistopfens, andererseits durch Benutzung von Glasverbindungen mit sehr kurzen Gummiverbindungsstücken statt eines Gummischlauches. Durch die letztgenannte Änderung wurde eine mechanische Schütteleinrichtung notwendig, welche auch eine beträchtliche Zeitersparnis ergeben hat. Diese Verbesserungen haben den mittleren Fehler von 1.94 bis 0.46  $\text{cm}^3$  herabgesetzt.

Bekanntlich bleibt ein Teil des Kohlendioxyds in der Lösung der Flasche A gelöst. Diese Menge, welche unter unseren Versuchsverhältnissen etwa 10% der gesamten Menge des Kohlendioxyds beträgt, wird bedingt durch das Volumen der Lösung und ihre Zusammensetzung, durch die Temperatur und durch den Partialdruck des Kohlendioxyds über der

Lösung. Zur Ausschaltung dieser Faktoren wird eine Normalbestimmung mit einer bekannten Menge  $\text{CaCO}_3$  eingeschaltet, welche, je nach dem Gehalt der Probe an Calciumcarbonat, 400, 300, 200 oder 100 mg beträgt; zwischen diesen Mengen wird interpoliert, während bei noch geringeren Mengen zum Vergleich eine Sodalösung benutzt wird. Nur der besondere Einfluss des untersuchten Bodens und der Einfluss, welcher von der Änderung der Salzkonzentration durch Lösung der austauschbaren Basen des Bodens ausgeht, werden nicht durch die Normalbestimmung ausgeschaltet. Nun hat sich gezeigt, dass bei der Interpolation nur ein sehr kleiner Fehler gemacht wird (selbst bei einer Extrapolation von 400 auf 100 mg Calciumcarbonat beträgt der relative Fehler nur 2%) und dass aus einer Sodalösung unter unseren Versuchsverhältnissen relativ 2% Kohlendioxyd mehr entwickelt wird als aus einer Suspension einer hiermit äquivalenten Menge Calciumcarbonat. Zweitens ergab sich, dass der Einfluss der genannten Änderung in der Salzkonzentration, ebenso wie der Einfluss des Bodens, gering ist (weniger als relativ 1%).

Es leuchtet ein, dass Änderungen des Gasvolumens der Flasche A, welche während der Bestimmung durch Druck- und Temperaturschwankungen herbeigeführt werden, einen Fehler veranlassen, wenn die Gasmengen in den kalibrierten Röhren des Apparates, in denen sich die Probe befindet und die des Normalapparates verschieden sind. Beiläufig nennen wir auch die Änderung des Volumens durch die Mischung der Säure mit dem Wasser (Kontraktion der Lösung und Einstellung eines Gasgleichgewichtes): diese beträgt bei Verwendung von Essigsäure eine Volumenzunahme von 0.3  $\text{cm}^3$  und bei der Verwendung von Salzsäure eine Volumenverminderung von 0.2  $\text{cm}^3$ . Diese Fehler werden beseitigt durch Einschaltung einer Blankobestimmung, bei der sich nur Wasser und Säure in dem Apparat befinden.

In unserem Apparat kommt das Kohlendioxyd, nachdem eine halbe Stunde lang geschüttelt ist, mit dem kohlendioxydhaltigen Wasser, mit dem die kalibrierte Röhre gefüllt ist, in Berührung. Es hat sich gezeigt, dass der mittlere Fehler gleich gross bleibt, wenn statt des kohlendioxydhaltigen Wassers destilliertes Wasser benutzt wird.

Groningen, Rijkslandbouwproefstation, Aug. 1937.