

## RIJKSLANDBOUWPROEFSTATION TE GRONINGEN

## DE AANWEZIGHEID VAN CALCIUM-MAGNESIUM-CARBONAAAT NAAST CALCIUMCARBONAAAT IN KLEI-GRONDEN EN DE ONTLEDING DEZER CARBONATEN ONDER INVLOED VAN ZOUTZUUR, AZIJNZUUR EN DE BODEMZUREN

DOOR

P. BRUIN

(Ingezonden 22 Augustus 1938)

**Inleiding**

Het gehalte van den grond aan carbonaten wordt op de laboratoria van het *Rijkslandbouwproefstation* en het *Bedrijfslaboratorium voor Grondonderzoek* bepaald volgens de volumetrische methode van SCHEIBLER <sup>1)</sup>; er zijn eenige wijzigingen aangebracht in de oorspronkelijke apparatuur en wijze van werken, waardoor de nauwkeurigheid van de methode is vergroot <sup>2)</sup>. Voor de ontleding der carbonaten werd tot nog toe als regel azijnzuur van 20—25% gebruikt. Door azijnzuur wordt wel het gemakkelijk oplosbare calciumcarbonaat, maar worden niet alle overige carbonaten, welke van nature in kleigronden aanwezig kunnen zijn, binnen redelijken tijd ontleed. Bij gebruik van zoutzuur (ongeveer 8%) is dit wel het geval. De ontleding der carbonaten gaat bij gebruik van azijnzuur, nadat de hoofdreactie heeft plaats gehad, weliswaar nog langzaam door, maar na ongeveer 1½ uur kan de reactie practisch wel als beëindigd worden beschouwd. In het *Bedrijfslaboratorium voor Grondonderzoek* wordt de bepaling beëindigd, wanneer de toename van het gasvolume bij telkens 5 minuten schudden niet meer dan 0,3 cm<sup>3</sup> bedraagt (er wordt daarbij intensief mechanisch geschud).

Deze feiten waren indertijd bij de keuze van azijnzuur voor de ontleding der carbonaten wel bekend. De methode van onderzoek, welke toen voor klei- en zavelgronden werden toegepast, maakten het gewenscht, dat alleen het gehalte van den grond aan *calciumcarbonaat* werd bepaald. Men dacht dit gehalte het meest te benaderen door gebruik van azijnzuur bij de ontleding. Men wist ook niet, welke carbonaten bij gebruik van azijnzuur practisch on-

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

<sup>2)</sup> BRUIN, P. Eenige ervaringen bij de bepaling van het gehalte van grond aan koolzure kalk volgens de methode Scheibler. *Chemisch Weekblad* 34 (1937) blz. 755.

aangetast werden gelaten, en dacht daarbij vn. in de richting van magnesiumcarbonaten of ijzercarbonaten <sup>1)</sup>).

Sindsdien zijn de methoden van grondonderzoek uitgebreid en ook ten deele door andere vervangen. Zoo is het V-cijfer een vrij geregelde plaats bij het grondonderzoek gaan innemen (het percentage, waartoe de grond met uitwisselbare basen is verzadigd:  $V = \frac{100 S}{T}$ ). De som der uitwisselbare

basen (het S-cijfer) wordt op ons laboratorium door extractie met 0,1 normaal HCl bepaald (titratie van het zoutzuur na de extractie met 0,1 n NaOH en met phenolphthaleïne als indicator), terwijl de hoeveelheid basen, welke nog door den grond gebonden kan worden (het T-S cijfer) bepaald wordt door na te gaan, hoeveel CaCO<sub>3</sub> door den grond ontleed kan worden, wanneer een overmaat van geprecipiteerde CaCO<sub>3</sub> onder bepaalde omstandigheden aan den grond wordt toegevoegd <sup>1)</sup>. Het T-cijfer wordt dan als som van S en T-S verkregen en geeft dus het basenbindend vermogen van den grond aan, wanneer deze zich bevindt in contact met een overmaat van fijnverdeelde koolzure kalk; S, T-S en T worden dan als regel in milligramaequivalenten per 100 g grond opgegeven. Bij de bepaling van het S-cijfer met 0,1 n HCl worden nu tegelijkertijd *alle* in den grond aanwezige carbonaten in oplossing gebracht, terwijl bij de bepaling van het gehalte van den grond aan carbonaten met azijnzuur slechts een *gedeelte* der carbonaten wordt ontleed. Men dient dus nu te weten, waaruit de moeilijk aantastbare rest der carbonaten bestaat, om te kunnen beoordeelen, in hoeverre het met azijnzuur bepaalde carbonaatgehalte bij de S-bepaling in aftrek mag worden gebracht. Wanneer de moeilijk aantastbare rest geheel uit magnesiumcarbonaat zou bestaan, zou deze aftrek veel te laag zijn, zoodat het S-cijfer veel te hoog zou uitvallen. Wanneer men daarentegen met ijzercarbonaten te maken hebben, zou aftrek van het in azijnzuur oplosbare carbonaat wel geoorloofd zijn, aangezien er bij de bepalingswijze van het S-cijfer practisch geen storende invloed uitgaat van het ijzerion. Terloops zij verder nog opgemerkt, dat bij de bepaling van T-S de rest van de aan den grond toegediende hoeveelheid geprecipiteerde CaCO<sub>3</sub> met azijnzuur wordt bepaald. In dit geval kan dus zeker voor eventueel reeds in den grond aanwezige carbonaten een correctie worden aangebracht op basis van het gehalte volgens de azijnzuurmethode.

Nu wordt er, naast de bepaling van S, T en V soms een onderzoek verlangd naar de gehalten van den grond aan de verschillende uitwisselbare basen afzonderlijk. Aangezien deze gehalten eveneens in een extract van 0,1 n HCl worden bepaald, krijgt men ook hierbij te maken met boven besproken kwes-

<sup>1)</sup> MASCHHAUPT, J. G. en TEN HAVE, J. De bepaling van den kalktoestand (verzadigingstoestand) van kleigronden. *Versl. v. Landbk. Onderz.* 40 (1934) blz. 695.

ties. Het is duidelijk, dat het ook hierbij voornamelijk gaat om de mogelijke aanwezigheid van magnesium als carbonaat.

Het gelukte nu om aan te toonen, dat het door azijnzuur zeer moeilijk aantastbaar gedeelte der carbonaten in de kleigronden voornamelijk uit calciummagnesiumcarbonaat bestaat <sup>1)</sup>. Het resultaat van dit onderzoek gaf echter nog niet direct aanleiding om de methode ter bepaling van het gehalte van den grond aan carbonaten in dien zin te wijzigen, dat in plaats van azijnzuur voor de ontleding der carbonaten zoutzuur zou worden genomen. Wanneer zeer vele analyses worden verricht, geraakt men sterk ingesteld op een bepaalde cijferschaal bij de beoordeeling der gevonden resultaten; men gaat er dan alleen toe over om de methode van onderzoek te wijzigen, wanneer dit voor de verdere ontwikkeling van het onderzoek noodzakelijk is.

Bij de invoering der hierboven genoemde methoden van onderzoek werd bij de klei- en zavelgronden vooral het accent gelegd op de bepaling van het V-cijfer. Dit cijfer nu verandert in de meeste gevallen betrekkelijk weinig, wanneer ter berekening van het S-cijfer het carbonaatgehalte volgens de zoutzuurmethode wordt genomen in plaats van het carbonaatgehalte volgens de azijnzuurmethode. Immers, er hoeft alleen aftrek plaats te hebben, wanneer de grond carbonaten bevat. Het V-cijfer is dan 100 % of niet ver daar beneden; het S-cijfer is maar weinig lager dan het T-cijfer. De verandering door den overgang van de azijnzuurmethode op de zoutzuutmethode verlaagt het S-cijfer en het T-cijfer evenveel in millival per 100 g grond (T is de som van S en T-S); relatief wordt het T-cijfer echter iets minder verlaagd dan het S-cijfer, aangezien het iets hooger is. De V-cijfers bij gebruik van de zoutzuurmethode zullen dus iets lager worden dan bij de azijnzuurmethode. Bij lichte gronden (laag T-cijfer) zal deze verlaging wat meer bedragen dan bij zware gronden (hoog T-cijfer). Bij verdere ontkalking van den grond wordt het verschil tusschen S en T grooter, zoodat men een grooter verschil bij wijziging van de methode van onderzoek heeft te verwachten, waar tegenover staat, dat dan het verschil in carbonaatgehalte, aangegeven door de zoutzuur- resp. de azijnzuurmethode, gaat dalen. Hieronder worden een paar voorbeelden genoemd, waarbij de veranderingen in V-cijfer tengevolge van de genoemde wijziging in methode reeds groot te noemen zijn.

*Zware kleigrond met 0,75 % CaCO<sub>3</sub> volgens de azijnzuurmethode  
en 1,5 % CaCO<sub>3</sub> volgens de zoutzuurmethode*

Volgens azijnzuurmethode: T = 55      S = 52,3      V = 95,1 %

Volgens zoutzuurmethode: T = 40      S = 37,3      V = 93,3 %

<sup>1)</sup> BRUIN, P. en TEN HAVE, J. Het bepalen van magnesiumcarbonaat naast calciumcarbonaat in grond. *Chem. Weekblad* 32 (1935) blz. 375.

*Zavelgrond met 0,75 % CaCO<sub>3</sub> volgens azijnzuurmethode en 1,5 %  
volgens de zoutzuurmethode*

Volgens azijnzuurmethode: T = 27    S = 25,7    V = 95,2 %

Volgens zoutzuurmethode: T = 12    S = 10,7    V = 89,2 %

Bij bovenstaande voorbeelden is zoowel voor den zwaren als voor den lichten grond het verschil in carbonaatgehalte tusschen beide methoden 0,75 %; volgens de zoutzuurmethode worden dus S- en T-cijfer 15 millival per 100 g grond lager dan volgens de azijnzuurmethode. Het verschil tusschen de V-cijfers is bij den lichten grond grooter dan bij den zwaren grond. Over het algemeen zijn de V-cijfers dus iets te hoog, wanneer men de azijnzuurmethode der carbonaatbepaling handhaaft.

Gedurende den laatsten tijd zijn wij bij verschillende onderzoekingen voor vergelijkende beschouwingen steeds meer gebruik gaan maken van de T-cijfers; hierbij worden dan ook de T-cijfers betrokken van gronden, die nog ruim van koolzure kalk zijn voorzien. De in bovenstaand voorbeeld genoemde cijfers geven duidelijk aan, dat in zulke gevallen de toepassing van de zoutzuurmethode bij de carbonaatbepaling noodzakelijk wordt. Zooals nader besproken zal worden, kan het verschil in carbonaatgehalte tusschen de zoutzuur- en azijnzuur-methode bij carbonaatrijke gronden wel 2 % bedragen, hetgeen met 40 millival per 100 g grond overeenkomt.

Hierbij komt nog, dat bekalking van den grond met magnesiumcarbonaat-bevattende mergels en gesteenten den laatsten tijd toeneemt, vooral op zure zand- en dalgronden. Aangezien deze kalkmeststoffen geheel of ten deele zeer moeilijk in azijnzuur oplossen, wordt het nu ook bij de bepaling der kalkresten in gekalkte gronden noodzakelijk om zoutzuur bij de ontleding te gebruiken.

De hierboven geschetste ontwikkeling van het grondonderzoek heeft ons er nu toe gebracht om van de azijnzuur-methode ter bepaling van het carbonaatgehalte van gronden over te gaan op de zoutzuur-methode. De resultaten, welke bij het bepalen der verschillen tusschen beide methoden van onderzoek en bij het analyseeren van de moeilijk aantastbare rest zijn verkregen, worden in deze mededeeling vermeld. Eenige merkwaardige feiten zijn bij dit onderzoek voor den dag gekomen.

#### **Literatuurgegevens omtrent de aanwezigheid van magnesiumcarbonaat in gronden**

De meening, dat er in gronden wel magnesiumcarbonaat voorkomt, is op verschillende plaatsen zeer algemeen geformuleerd; een gedetailleerd bewijs voor deze opvatting ontbreekt. Zoo constateert G. J. MULDER <sup>1)</sup>, dat

<sup>1)</sup> G. J. MULDER. De scheikunde der bouwbare aarde. 1860, Deel 2, blz. 81.

er magnesiumcarbonaat in den grond aanwezig is; echter wordt niet met analysecijfers aannemelijk gemaakt, dat dit inderdaad het geval is. In het leerboek van A. STEBUTT <sup>1)</sup> wordt zeer in het algemeen opgemerkt: „Kalk ist immer von Magnesiumkarbonat begleitet, wie Gips von Magnesiumsulfat begleitet ist.” E. J. RUSSELL <sup>2)</sup> laat zich in soortgelijken geest uit. J. M. VAN BEMMELLEN <sup>3)</sup> merkt bij zijn berekeningen over de hoeveelheden kalk en magnesia, welke in den grond als humaten en silicaten gebonden zijn, op, dat er bij gronden, die carbonaten of sulfaten bevatten, een onzekerheid in het resultaat aanwezig is tengevolge van het feit, dat er in deze gronden magnesia als carbonaat resp. sulfaat gebonden zal zijn. Dit wordt slechts in kwalitatieven zin opgemerkt; de bewoordingen zijn echter zóó gekozen, dat er niet op veel magnesiumcarbonaat resp. sulfaat wordt gerekend.

Zooals reeds werd opgemerkt achten J. G. MASCHHAUPT en J. TEN HAVE de aanwezigheid van magnesiumcarbonaat in onze kleigronden geenszins buitengesloten. Er wordt door hen ook in de richting van ijzercarbonaten gedacht of aan een omhulling van calciumcarbonaten door ijzerverbindingen. Dit vermoeden is naar analogie van het voorkomen van ferrocarbonaten in sommige mergels, waarop in vroeger jaren door A. MAYER <sup>4)</sup> wordt attent gemaakt. A. MAYER merkt op, dat deze ferrocarbonaten slechts zelden en dan nog voor een gering percentage in mergels voorkomen; als extreem geval wordt een mergel uit Haaksbergen genoemd, die te beschouwen was als een door zand verontreinigd „Spatheisenstein”. Bij toetreding van lucht treedt oxydatie op tot moerasijzererts (ijzer-oxydhydraat), dat volgens A. MAYER zeer vaak boven mergelbeddingen wordt aangetroffen. Het is wel aardig om nog even aan te halen, dat er door A. MAYER ook gewezen wordt op de aanwezigheid van magnesiumcarbonaat in sommige mergels, vooral nu er tegenwoordig uit de groeven te Winterswijk op groote schaal mergel wordt verkregen, die enkele procenten magnesiumcarbonaat bevat. A. MAYER trof een mergel, afkomstig van Texel aan, welke naast 36 %  $\text{CaCO}_3$ , 18 %  $\text{MgCO}_3$  bevatte; dit was echter zeer plaatselijk het geval, aangezien zeer dicht bij deze vindplaats het percentage van de mergel aan  $\text{MgCO}_3$  slechts 3,5 % bedroeg.

<sup>1)</sup> A. STEBUTT. Lehrbuch der allgemeinen Bodenkunde. 1930, blz. 261.

<sup>2)</sup> E. J. RUSSELL. Soil conditions and plant growth. 6th ed. (1932) p. 240.

<sup>3)</sup> VAN BEMMELLEN, J. M. Die Zusammensetzung des Meeresschlicks in den neuen Alluvien des Zuiderzee. *Landw. Vers.st.* 37 (1889) p. 239.

Die Zusammensetzung der Ackererde, nach Anleitung der in den vorigen Abhandlungen mitgeteilten Analysen von gewöhnlichen und vulkanischen Thonböden. *Landw. Vers.st.* 37 (1889) p. 348.

<sup>4)</sup> MAYER, A. Over dolomitische mergel en mergel met andere onzuiverheden. *Landbl. T.* 4 (1896) blz. 382.

Eine notwendige Modifikation der Bestimmung des kohlensauren Kalks in Mergeln und Ackererden. *Landw. Vers.st.* 51 (1899) p. 339.

Voorzoover wij hebben kunnen nagaan, zijn er door twee onderzoekers argumenten naar voren gebracht voor de afwezigheid van magnesiumcarbonaat in gronden, n.l. door MAC INTIRE <sup>1)</sup> en door HISSINK <sup>2)</sup>.

MAC INTIRE verrichtte een uitgebreid onderzoek over de reactie van calcium- en magnesiumcarbonaten met zure gronden (zand-, leem- en kleigrond), en kwam tot de conclusie, dat magnesiumcarbonaten veel sneller door deze gronden werden gebonden dan calciumcarbonaten. Dit was zoowel het geval bij vergelijking van gepraecipiteerd calciumcarbonaat met gepraecipiteerd magnesiumcarbonaat als bij vergelijking van gemalen kalkgesteenten met gemalen dolomietgesteenten; ook gemalen magnesiet werd betrekkelijk merkwaardig snel door den grond ontleend (bij de langs chemischen weg verkregen verbindingen was de reactiesnelheid natuurlijk veel grooter dan bij de genoemde gesteenten). Op grond van deze proeven meent MAC INTIRE wel te mogen besluiten tot de afwezigheid van magnesiumcarbonaat in minerale gronden, welke in humide klimaten zijn gelegen, waarbij dan verder nog gewezen wordt op het feit, dat deze gronden honderden en duizenden jaren oud zijn. Er wordt een uitzondering gemaakt voor humeuze gronden en voor de diepere lagen van gronden, die van dolomitischen oorsprong zijn. Uit de verhandeling blijkt tevens, dat de gronden van het gebied, waarover MAC INTIRE zijn onderzoekingen uitstrekt, practisch geen carbonaten meer bevatten. Het is wel duidelijk, dat het met de kleigronden van Nederland geheel anders gesteld is. Deze gronden zijn vaak zeer jong en bevatten dan een hoog percentage aan carbonaten. Verder is het in dit verband van groot belang, dat er naast moeilijk oplosbare Ca-Mg-carbonaten betrekkelijk gemakkelijk oplosbaar calciumcarbonaat voorkomt; proeven met dergelijke mengsels werden er door MAC INTIRE niet genomen. Terecht merkt MAC INTIRE op, dat de beweringen over de aanwezigheid van magnesiumcarbonaat in gronden over het algemeen weinig bewijskracht inhouden. Bovendien wordt bij zeer oude onderzoekingen onvoldoende onderscheid gemaakt tusschen aan koolzuur gebonden magnesia en uitwisselbaar magnesium.

Evenals door MAC INTIRE worden er ook door HISSINK slechts indirecte argumenten aangevoerd voor de afwezigheid van magnesiumcarbonaat in gronden. Door HISSINK worden de gehalten van den grond aan uitwisselbare basen bepaald door extractie van den grond met een n NH<sub>4</sub>Cl oplossing;

<sup>1)</sup> MAC INTIRE, W. H. The non-existence of magnesium carbonate in humid soils. Agricultural experiment station of the university of Tennessee. *Bulletin* n°. 107 (Technical Series n°. 3).

Decomposition of soil carbonates. *J. of Agr. Res.* III (1914) blz. 79.

<sup>2)</sup> HISSINK, D. J. Bijdragen tot de kennis van de adsorptieverschijnselen in den bodem. De methode ter bepaling van de adsorptief gebonden basen in den bodem en de beteekenis van deze basen voor de processen, die zich in den bodem afspeelen. *Versl. v. Landbk. Ond.* 24 (1920) blz. 144—248 (zie blz. 166).

voor de bepaling van uitwisselbaar calcium wordt bij gronden, welke carbonaten bevatten, een n NaCl oplossing gebruikt, aangezien calciumcarbonaat te zeer in een  $\text{NH}_4\text{Cl}$  oplossing oplosbaar is. Men vindt bij deze gronden dus steeds meer calcium in een  $\text{NH}_4\text{Cl}$ -extract dan in een NaCl extract. Het is HISSINK nu opgevallen, dat er in dit opzicht voor magnesium geen verschil bestaat. Calciumcarbonaat gaat in een NaCl-extract ook nog in geringe mate in oplossing. Hiervoor wordt bij de bepaling van uitwisselbaar calcium een correctie aangebracht door van de hoeveelheid calcium, welke in de eerste liter van het extract wordt gevonden, de hoeveelheid calcium, die in de tweede liter voorkomt, af te trekken. Het viel HISSINK nu op, dat er in de tweede liter van het extract practisch geen magnesium voorkwam. Op grond van deze feiten komt HISSINK dan tot de conclusie, dat de meening van MAC INTIRE omtrent de afwezigheid van magnesiumcarbonaat in gronden juist is. MASCHHAUPT en TEN HAVE merken hieromtrent terecht op, dat de moeilijke aantastbaarheid van het magnesiumcarbonaat wel eens tot foutieve conclusies in dit opzicht zou kunnen leiden.

#### Het verschil in het gehalte van den grond aan carbonaten tussehen de zoutzuurmethode en de azijnzuurmethode

In de publicatie van MASCHHAUPT en TEN HAVE worden voor een serie monsters, afkomstig uit het Dollardgebied en met opklimmend carbonaatgehalte, deze verschillen genoemd. Eveneens worden cijfers vermeld van eenige Biesboschgronden. Tenslotte wordt een samenvattende tabel gegeven van verschillen, die in de loop der jaren bij het onderzoek van grondmonsters uit verschillende plaatsen van Nederland zijn gevonden.

In deze verhandeling zijn de gegevens der Dollardgronden en van de Biesboschgronden opnieuw opgenomen. Verder werden er volgens beide methoden van onderzoek grondmonsters met stijgend carbonaatgehalte onderzocht, die bij de regionale onderzoekingen van verschillende kleigebieden in in Nederland waren genomen <sup>1)</sup> <sup>2)</sup>. Tenslotte werden een achttal monsters van bollengronden uit de omgeving van Lisse bij het onderzoek betrokken. Alle grondmonsters bevatten van nature nog carbonaten.

De percentages der gronden aan carbonaten worden in dit hoofdstuk aangegeven in procenten  $\text{CaCO}_3$ , hoewel het ons bekend is, dat een gedeelte van het koolzuur aan magnesia is gebonden. De verschillen in carbonaatgehalte, welke tussehen de beide methoden van onderzoek worden gevonden,

<sup>1)</sup> MASCHHAUPT, J. G. De cultuurgronden op IJsselmonde. *Versl. v. Landbk. Ond.* 39 (1933) blz. 475.

<sup>2)</sup> DECHERING, F. Rapport over het onderzoek van een 94-tal monsters uit Zuid-Limburg, hoofdzakelijk afkomstig van de lössgronden. *Versl. v. Landbk. Ond.* 42 (1936) blz. 225.

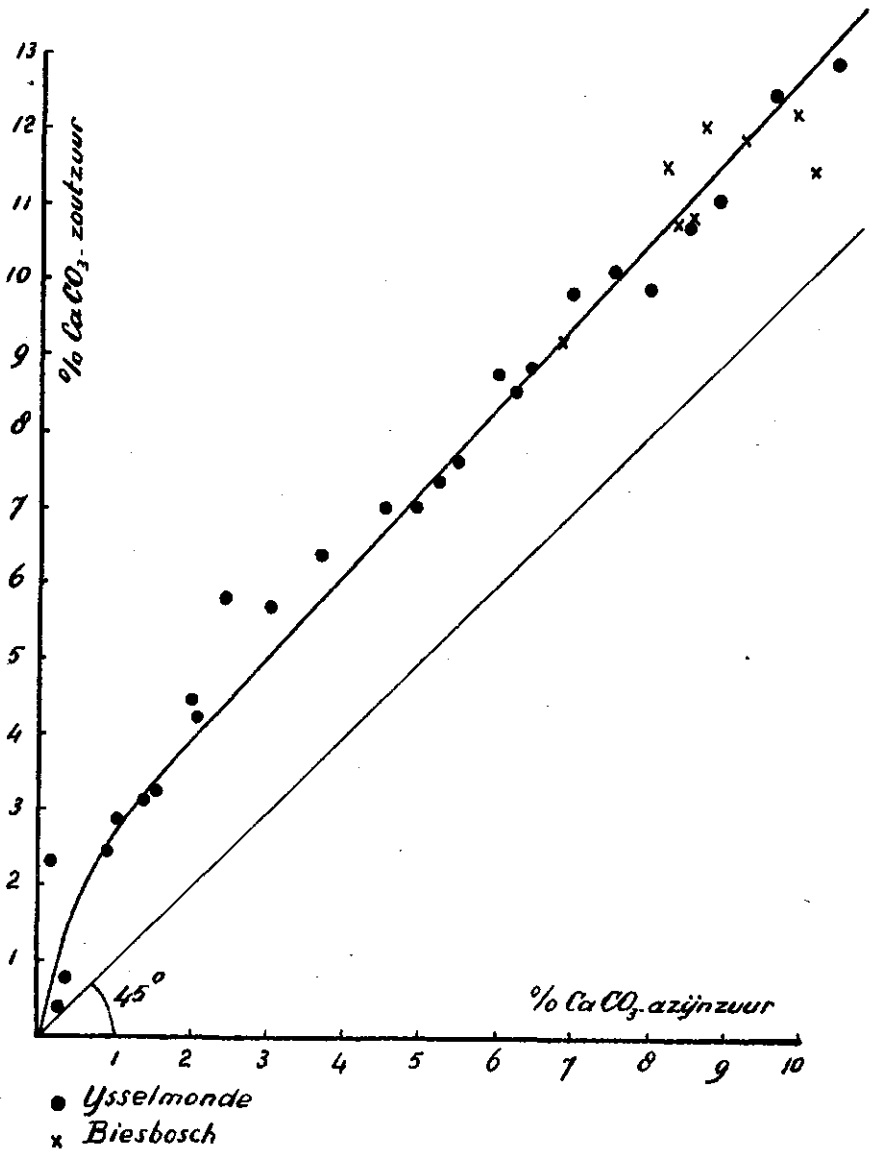


Fig. I

Verband tusschen het gehalte aan in azijnzuur oplosbare en in zoutzuur oplosbare carbonaten bij grondmonsters, welke van IJsselmonde en den Biesbosch afkomstig zijn. Dit is een voorbeeld van een kleigebied, waar het verschil tusschen de beide methoden van onderzoek groot te noemen is.

Abb. 1. Zusammenhang zwischen dem Gehalte an in Essigsäure (Abszisse) und in Salzsäure (Ordinate) löslichen Carbonaten im Boden. Ein Beispiel eines Tongebietes, wo der Unterschied zwischen beiden Methoden gross ist.



lopen sterk uiteen; deze zijn afhankelijk van het carbonaatgehalte van den grond en vooral ook van het gebied, waarin de gronden zijn gelegen. In fig. 1, 2 en 3 worden voorbeelden gegeven van deze gebiedsgewijze verschillen.

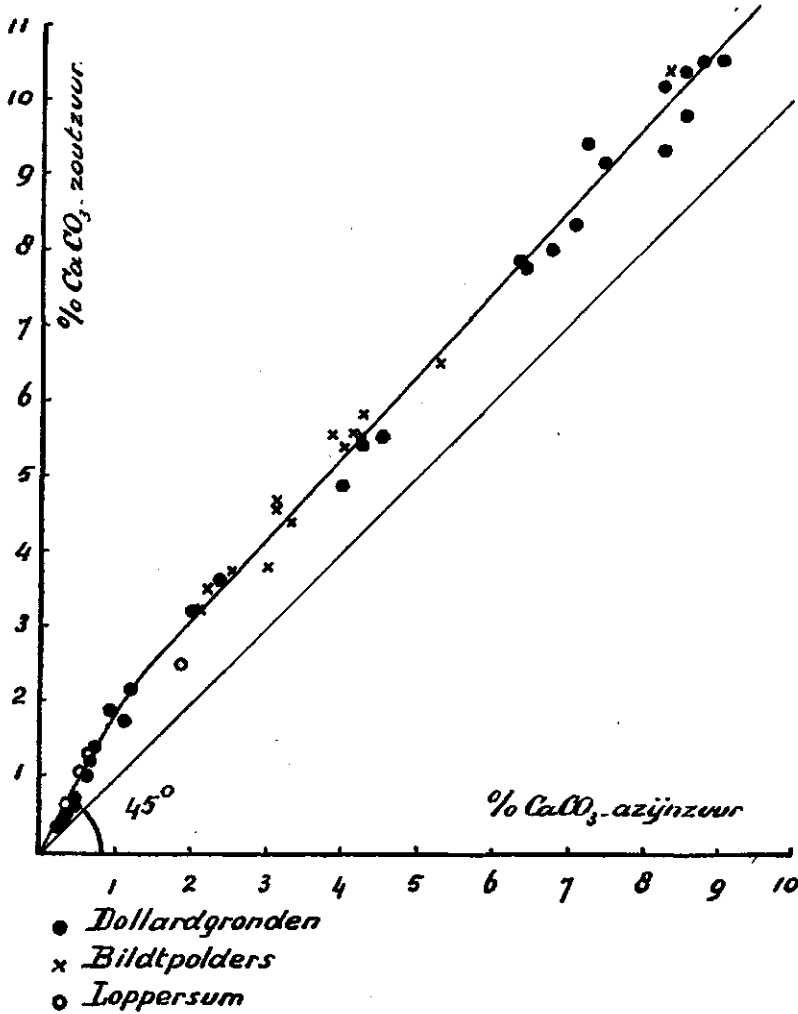


Fig. 2

Verband tusschen het gehalte aan in azijnzuur en in zoutzuur oplosbare carbonaten bij grondmonsters, welke uit het Dollardgebied, uit de Bildtpolders en uit het kleigebied rondom Loppersum afkomstig zijn. Dit is een voorbeeld van een kleigebied, waar het verschil tusschen beide methoden van onderzoek van gemiddelde grootte genoemd kan worden.

Abb. 2. Zusammenhang zwischen dem Gehalte an in Essigsäure (Abszisse) und in Salzsäure (Ordinate) löslichen Carbonaten im Boden. Ein Beispiel eines Tongebietes, wo der Unterschied zwischen beiden Methoden durchschnittlich ist.

De stippen, enz. hebben betrekking op grondmonsters van perceelen, die oyer het geheele genoemde gebied verspreid liggen. De grondmonsters, waarvan de resultaten in fig. 1 zijn weergegeven, zijn afkomstig van IJsselmonde en uit

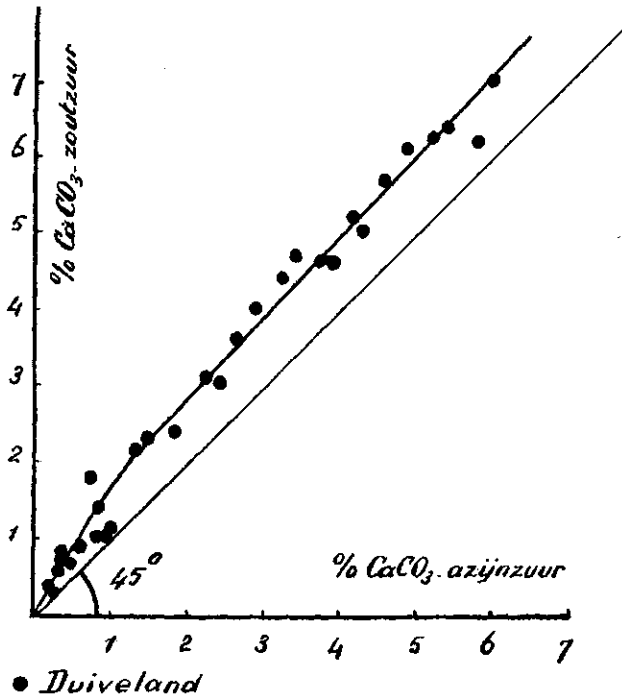


Fig. 3

Verband tusschen het gehalte aan in azijnzuur en in zoutzuur oplosbare carbonaten bij grondmonsters, welke van Duiveland afkomstig zijn. Dit is een voorbeeld van een kleigebied, waar het verschil tusschen beide methoden van onderzoek klein te noemen is.

*Abb. 3. Zusammenhang zwischen dem Gehalte an in Essigsäure (Abszisse) und in Salzsäure (Ordinate) löslichen Karbonaten im Boden. Ein Beispiel eines Tongebietes, wo der Unterschied zwischen beiden Methoden klein ist.*

den Biesbosch, fig. 2 heeft betrekking op grondmonsters uit het Dollardgebied, uit de Bildtpolders en uit het klei- en zavelgebied rondom Loppersum; fig. 3 tenslotte, geeft een grafisch beeld der resultaten van grondmonster van Duiveland. In elke grafiek is een lijn met een hellingshoek van  $45^\circ$  geteekend, zoodat de verschillen tusschen de zoutzuur- en azijnzuurmethode gemakkelijk zijn af te lezen.

Het valt allereerst op, dat de stippenreeks van elke figuur afzonderlijk betrekkelijk dichtbij de doorgetrokken lijn zijn gelegen; de verschillende gebieden zijn zeer duidelijk onderscheiden ten opzichte van het verschil in carbonaatgehalte tusschen de zoutzuur- resp. azijnzuurmethode. Fig. 1 geeft het grootste verschil, dat tot nog toe door ons gevonden is, in fig. 2 is het verschil

van een gemiddelde grootte te noemen, en in fig. 3 is het verschil klein.

Vervolgens treedt aan den dag, dat het verschil tusschen beide methoden des te kleiner wordt, naar mate het gehalte van den grond aan carbonaten daalt. Deze daling gaat geleidelijk, totdat bij een gehalte van den grond aan carbonaten van ongeveer 2 % (oplosbaar in zoutzuur) het verschil in sterkere mate minder gaat worden. Aangezien wij mogen aannemen, dat de lage gehalten aan carbonaten indertijd eveneens hoog geweest zijn, kan geconcludeerd worden, dat de in azijnzuur onoplosbare rest langzaam, maar geleidelijk, door de in den bodem werkzame zuren wordt aangetast en dat deze aantasting in sterkere mate gaat plaats grijpen, wanneer het totale gehalte van den grond aan carbonaten beneden 2 % is gedaald. Dit wil natuurlijk geenszins zeggen, dat de in azijnzuur onoplosbare rest bij de lage gehalten van den grond aan carbonaten gemakkelijker aantastbaar is geworden. Men moet het zóó zien, dat de beschuttende werking van de gemakkelijker oplosbare carbonaten dan niet meer aanwezig is. Er bestaat veel kans, dat de snelheid, waarmee de grond dan carbonaten verliest, veel geringer wordt (het verlies aan *carbonaten* dient in dit geval wél te worden onderschieden van de daling van het *totale kalkgehalte* van den grond). MASCHHAUPT vindt bij vergelijking van door hem gevonden cijfers met die, welke door van BEMMELN voor Dollardgronden in 1859 werden gevonden, dat het verlies aan koolzure kalk sinds van BEMMELN met onverminderde snelheid is voortgegaan, uitgezonderd in de polder Oud-Nieuwland, waar de daling in gehalte aan koolzure kalk veel langzamer is gaan verlopen<sup>1)</sup>. In Oud-Nieuwland nu is men terecht gekomen in het gebied, waarin de in azijnzuur onoplosbare rest moet worden aangetast. Het is natuurlijk niet buitengesloten, dat hierbij ook het grover worden der deeltjes een rol gaat spelen.

Fig. 4 geeft een overzicht van de resultaten, welke tot nu toe in verschillende kleigebieden werden verkregen. Wij hebben ons er in deze figuur toe beperkt om alleen de gemiddelde lijnen voor de verschillende gebieden weer te geven. Meermalen konden twee gebieden practisch door dezelfde lijn worden aangegeven: de lijn van het gebied met het grootste traject in carbonaatgehalte werd dan voor beide gebieden genomen. Zoo vallen de gehalten der grondmonsters aan in azijnzuur onoplosbare carbonaten voor IJsselmonde en Zwollerkerspel practisch samen; dit is eveneens het geval met de lijnen voor de gebieden Beemster en Olst, resp. Dollard en Afferden, resp. Zeeuwsch-Vlaanderen en Duiveland. De lijn voor Beemster en Olst vertoont een verloop, dat zich onderscheidt van het verloop der overige lijnen. Immers bij hooge carbonaatgehalten is het verschil tusschen de zoutzuur- en azijnzuurmethode groot te noemen. Dit verschil neemt geleidelijk af en wel in sterkere mate dan bij de overige lijnen het geval is, zoodat het verschil bij de lage carbonaat-

<sup>1)</sup> Zie blz. 699.

gehalten relatief klein te noemen is. De merkwaardige snellere daling van het verschil bij een totaal carbonaatgehalte beneden 2 % ontbreekt hier practisch geheel. Wij komen in het vervolg hierop nog nader terug.

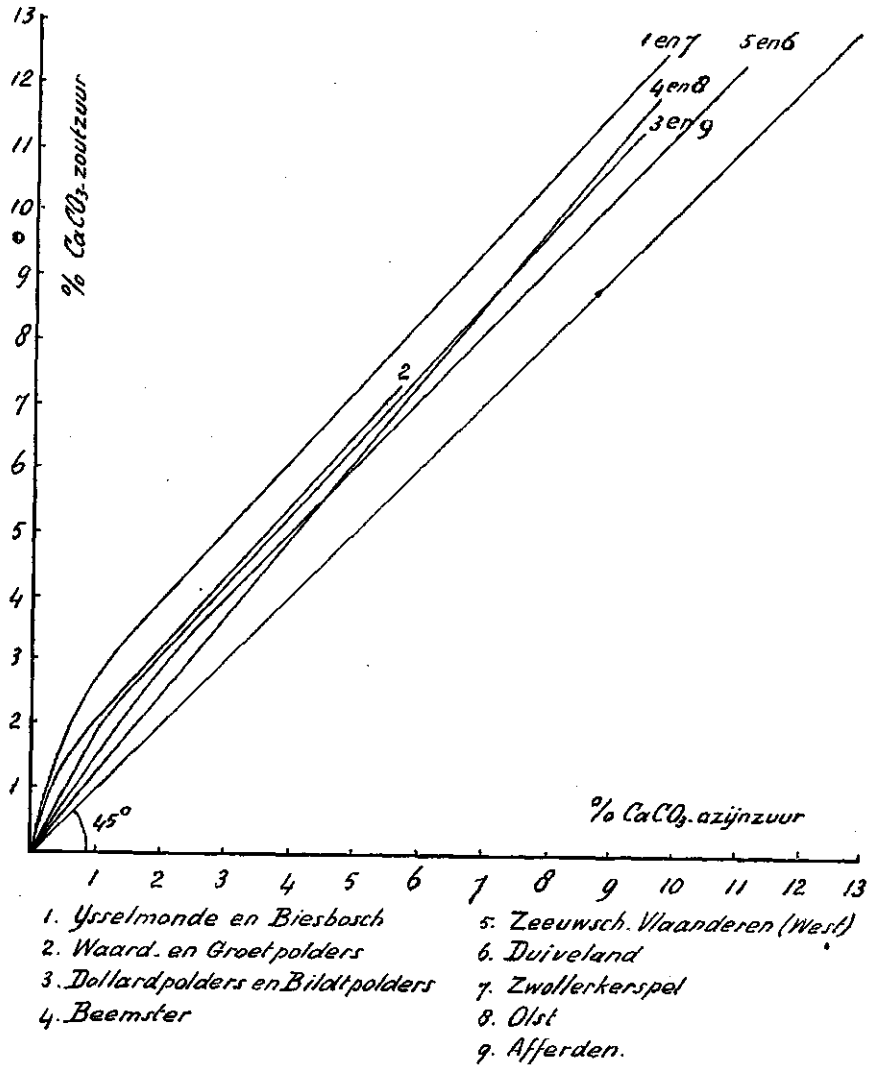


Fig. 4

Verband tusschen het gehalte aan in azijnzuur en in zoutzuur oplosbare carbonaten bij grondmonsters, welke van verschillende kleigebieden afkomstig zijn. Gemiddelde lijnen voor de verschillende kleigebieden afzonderlijk. Tabel I geeft de verschillen in cijfers aan.

Abb. 4. Zusammenhang zwischen dem Gehalte an in Essigsäure (Abszisse) und in Salzsäure (Ordinate) löslichen Karbonaten im Boden. Mittellinien der einzelnen Tongebiete.

Aangezien voor ieder gebied afzonderlijk een bepaalde lijn karakteristiek schijnt te zijn, kan men moeilijk van een gemiddeld verschil tusschen de zoutzuur- en azijnzuurmethode spreken. Wanneer men zich in een bepaald geval met een algemeene lijn wil behelpen, dan kan een lijn worden genomen, die tusschen de lijnen voor het Dollardgebied en voor de Waard- en Groetpolders is gelegen.

In Tabel 1 worden de verschillen tusschen de beide methoden van onderzoek voor de verschillende gebieden in cijfers vermeld en wel bij verschillende carbonaatgehalten (volgens de azijnzuurmethode verkregen). Voor algemeene gevallen worden onder aan de tabel gemiddelde cijfers genoemd.

TABEL 1

Herkomst der monsters	Gehalte van den grond aan $\text{CaCO}_3$ , oplosbaar in azijnzuur							
	$\frac{1}{2}$	1	2	3	4	6	8	10
	Verschil in carbonaatgehalte tusschen de azijnzuur en de zoutzuurmethode							
IJsselmonde (met Biesbosch) . . . . .	1,3	1,7	1,9	2,0	2,1	2,3	2,5	2,7
Zwollerkerspel . . . . .	1,0	1,5	1,9	2,1	2,2	—	—	—
Waard en Groet . . . . .	0,9	1,1	1,2	1,4	1,5	—	—	—
Afferden . . . . .	0,3	0,8	1,1	—	—	—	—	—
Dollard (met Bildtpolders) . . . . .	0,3	0,8	1,1	1,2	1,3	1,5	1,7	—
Olst . . . . .	0,3	0,5	0,7	0,9	1,1	1,6	2,0	—
Beemster . . . . .	0,2	0,3	0,5	0,8	1,0	1,5	1,9	—
Zeeuwsch Vlaanderen (West) . . . . .	0,2	0,4	0,8	0,9	0,9	1,0	1,1	1,2
Duiveland . . . . .	0,3	0,6	0,8	0,9	0,9	1,0	—	—
Gemiddeld . . . . .	0,6	0,9	1,1	1,3	1,4	1,6	1,8	—

De bouwvoor der lössgronden is over het algemeen arm aan koolzure kalk te noemen <sup>1)</sup>. In een vijftal monsters, welke nog enkele tienden van procenten aan carbonaten bevatten, hebben wij dit gehalte volgens de azijnzuurmethode en volgens de zoutzuurmethode bepaald. De verkregen resultaten worden in Tabel 2 vermeld.

TABEL 2

N <sup>o</sup> . van het monster	Herkomst	$\text{CaCO}_3$ -az. in proc.	$\text{CaCO}_3$ -HCl in proc.
40275	Meerssen . . . . .	0,50	0,44
45642	Voerendaal . . . . .	0,23	0,25
45644	" . . . . .	0,22	0,21
51837	Heer . . . . .	0,17	0,19
40283	Wijlré . . . . .	0,13	0,14

<sup>1)</sup> Zie blz. 699.

Volgens de ons beschikbare gegevens werd er bij de in Tabel 2 genoemde gevallen zeer weinig of geen kalk door bekalking aan den grond toegevoegd, zoodat er kan worden aangenomen, dat de genoemde koolzure kalkcijfers betrekking hebben op van nature in deze gronden aanwezige carbonaten. Hoewel de cijfers laag zijn, mag toch wel met voldoende zekerheid worden aangenomen, dat er geen verschillen in carbonaatgehalte aanwezig zijn tusschen de beide methoden van onderzoek. Wij analyseerden reeds eerder een grondmonster „klevenerd” uit Limburg, waarbij evenmin een verschil tusschen de zoutzuur- en de azijnzuurmethode werd gevonden <sup>1)</sup>.

De resultaten, welke bij de bollengronden uit de omgeving van Lisse werden verkregen, worden in Tabel 3 vermeld.

TABEL 3

N <sup>o</sup> . van het monster	CaCO <sub>3</sub> -HCl in proc.	CaCO <sub>3</sub> -az. in proc.	Vershil tusschen: zoutz. en az.methode
97580	0,23	0,31	— 0,08
97581	0,48	0,43	+ 0,05
97582	1,24	1,21	0,03
96762	1,59	1,40	0,19
96761	2,47	2,13	0,34
97223	4,86	4,56	0,30
96774	5,61	5,10	0,51
96777	7,07	6,30	0,77

Bij deze duinzandgronden worden dus eveneens verschillen tusschen de zoutzuur- en azijnzuurmethode gevonden. Deze verschillen zijn echter geringer dan die, welke bij de rivier- en zeekleigronden worden aangetroffen.

#### Snelheid van ontleding der carbonaten resp. door azijnzuur en zoutzuur

In het vorige hoofdstuk is er de nadruk op gelegd, dat het verschil in carbonaatgehalte van den grond resp. volgens de zoutzuur- en de azijnzuur-methode bij de verschillende kleigebieden betrekkelijk veel uiteenloopt en verder ook van het carbonaatgehalte van den grond afhankelijk is. In dit hoofdstuk zal worden nagegaan, of misschien ook de snelheid van ontleding onder invloed van azijnzuur en zoutzuur van deze factoren afhankelijk is. Hiertoe werd voor elk der kleigebieden: IJsselmonde, Waard en Groet, Dollard, Zeeuwsch-Vlaanderen en Beemster een serie grondmonsters met stijgend carbonaatgehalte voor verder onderzoek uitgekozen. In Tabel 4 worden eenige karakteristieke analysecijfers van deze monsters vermeld.

De snelheid van ontleding der carbonaten kan zeer gemakkelijk bij de methode SCHIBLER worden vervolgd, op ons laboratorium vooral ook

<sup>1)</sup> Zie blz. 695.

omdat er mechanisch, dus zeer regelmatig, wordt geschud. Op gezette tijden kan het gasvolume in de gecalibreerde maatbuis worden afgelezen. Een heele serie monsters, die van één kleigebied afkomstig is, kan tegelijkertijd worden onderzocht. Standaardtoestellen met zeer zuivere gepraecipiteerde  $\text{CaCO}_3$  kunnen worden ingeschakeld ter elimineering van verschillen in temperatuur en druk. Vooral bij deze metingen, die vaak eenige uren in beslag nemen, is het zeer belangrijk om blinde bepalingen in te schakelen (alleen het gebruikte zuur wordt geschud), welke ter correctie dienen voor de veranderingen in het luchtvolume van het fleschje door schommelingen in temperatuur en druk tijdens de waarnemingen en voor de verandering in druk tengevolge van de verspreiding der azijnzuurdampen door het geheele apparaat <sup>1)</sup>.

Fig. 5 geeft zeer in het algemeen een voorbeeld van de snelheid, waarmee de carbonaten resp. door azijnzuur en zoutzuur worden ontleed. Het betreft een drietal monsters uit de Waard- en Groetpolders met stijgend gehalte aan carbonaten (zie Tabel 4). Voor elk monster apart is de azijnzuurkromme en de zoutzuurkromme geteekend. Door zoutzuur worden alle carbonaten ontleed. De schudtijd, die hiervoor noodig is, bedraagt ongeveer 2 uur. Het verschil in gedrag tusschen zoutzuur en azijnzuur is zeer duidelijk. Na  $5\frac{1}{2}$  uur schudden is de ontleding door azijnzuur nog lang niet tot een eind gekomen; er wordt nog voortdurend koolzuurgas ontwikkeld. Merkwaardig is de zeer snelle stijging van de azijnzuurkrommen in het eerste kwartier. Dit verloop vindt men telkens terug en is voor ons aanleiding geweest om de carbonaten, welke na 1 kwartier schudden nog niet door azijnzuur van 20—25 % zijn ontleed, door „moeilijk aantastbare rest” aan te duiden.

De snelheid, waarmee de moeilijk aantastbare rest door azijnzuur wordt ontleed, kan als volgt worden aangegeven. Na het in oplossing gaan van het gemakkelijk oplosbare gedeelte der carbonaten (dus na 1 kwartier schudden) wordt telkens na een kwartier afgelezen, zoodat berekend kan worden, welk gedeelte van de moeilijk aantastbare rest elk kwartier ontleed wordt. Deze hoeveelheden worden aangegeven in procenten van de moeilijk aantastbare rest. In Tabel 5 worden de resultaten voor de verschillende kleigebieden vermeld; er zijn enkele tijdstippen uitgekozen, die de ontledingskrommen voldoende nauwkeurig bepalen. De definitie van „moeilijk aantastbare rest” brengt met zich mee, dat er na 1 kwartier schudden nog niets van deze rest is opgelost. In de tabel worden tevens de percentages aan carbonaten genoemd (omgerekend in  $\text{CaCO}_3$ ), welke ten opzichte van 100 g grond op de genoemde tijdstippen ontleed zijn. In de laatste kolom van de verschillende onderdeelen der tabel worden de percentages aan carbonaten vermeld, die in zoutzuur

<sup>1)</sup> Zie blz. 693.

oplosbaar zijn (dus het totaal gehalte). De moeilijk aantastbare rest (tweede kolom) wordt dus berekend door van het cijfer in de laatste kolom het percen-

*Waard-en Groetpolders*

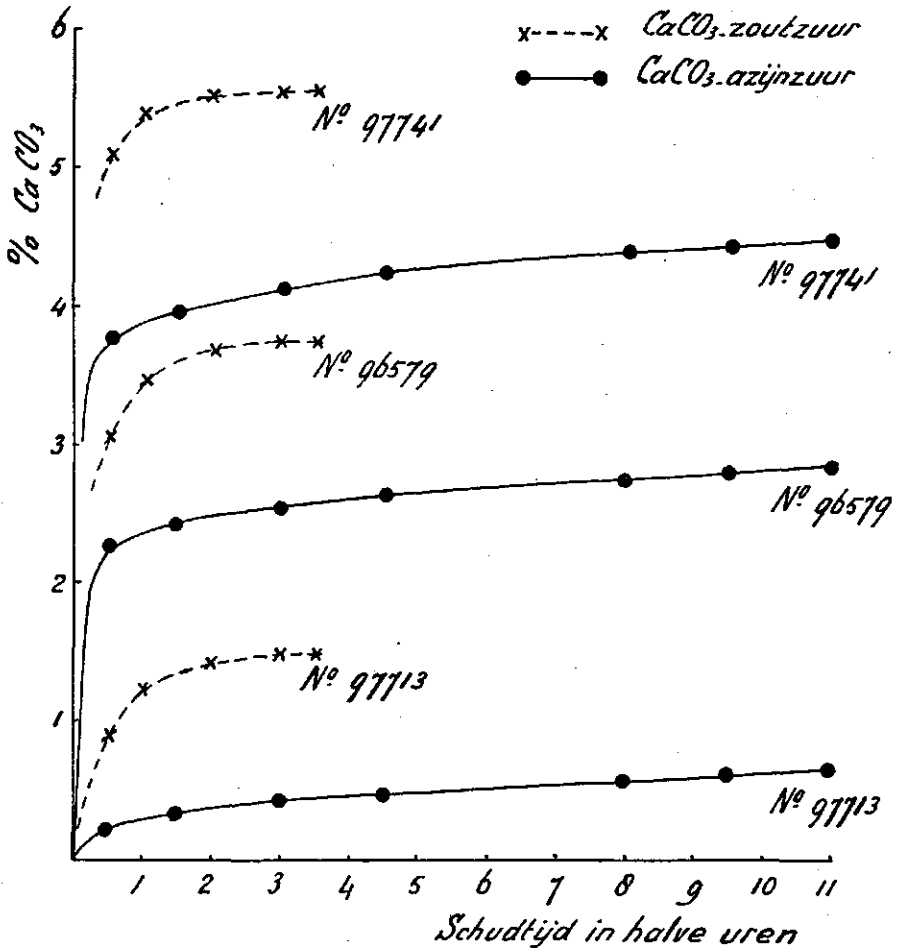


Fig. 5

De snelheid, waarmee de carbonaten in den grond door azijnzuur (doorgetrokken lijnen) resp. door zoutzuur (onderbroken lijnen) worden ontleed. Als voorbeeld zijn drie grondmonsters uit de Waard- en Groetpolders met uiteenlopend carbonaatgehalte gekozen.

Abb. 5. Die Geschwindigkeit der Zersetzung der Bodenkarbonate unter Einfluss von Essigsäure (durchgezogene Linien) bzw. von Salzsäure (gestrichelte Linien). Die Schüttelzeit wird in halben Stunden auf der Abszisse abgetragen; als Ordinate werden die zersetzten Karbonate in Prozenten des Bodens angegeben. Ergebnisse von drei Bodenproben mit einem verschiedenen Gehalt an Karbonaten.



tage aan carbonaten, dat na 1 kwartier schudden door azijnzuur is ontleed (3e kolom) af te trekken. De onderzochte monsters zijn per kleigebied naar stijgend carbonaatgehalte gerangschikt.

Bestudeering der cijfers, die voor elk kleigebied afzonderlijk worden gevonden, leert, dat de hoeveelheden der moeilijk aantastbare rest, die op een bepaald tijdstip in oplossing zijn gegaan (aangegeven in procenten daarvan) voor de verschillende monsters nogal uiteenloopen. Er valt geen bepaalde regelmaat waar te nemen. Er kan aan de mogelijkheid worden gedacht, dat de ontledingssnelheid afneemt, naar mate het carbonaatgehalte van den grond lager wordt, dus naar mate ook het percentage aan moeilijk aantastbare rest daalt. Dit kan echter niet als resultaat uit de gevonden cijfers geconcludeerd worden. Fig. 6 geeft de gevonden cijfers in afhankelijkheid van het percentage aan moeilijk aantastbare rest en wel na 21 kwartieren schudden. De cijfers der 5 kleigebieden zijn, mede in verband met verdere beschouwingen, in één grafiek samengebracht. Men moet echter voor de hier gestelde vraag de ligging der teekens voor elk kleigebied afzonderlijk bestudeeren. Alleen in de monsters van Zeeuwsch-Vlaanderen zou men een bepaalde regelmaat kunnen zien, maar de richting in de ligging der punten is dan juist tegengesteld aan die volgens de hierboven naar voren gebrachte mogelijkheid.

Men kan nog een tweetal punten naar voren brengen, welke van invloed zouden kunnen zijn op het gevonden resultaat; het eene punt is van analytischen aard, terwijl het tweede de wijze van verwerken van het materiaal betreft.

Bij de bepaling van de ontledingssnelheid is er niet bewust op gelet, dat de pH van het reactiemilieu voor de verschillende monsters gelijk was. Deze pH wordt bepaald door de hoeveelheid carbonaten, welke in oplossing gaan en verder ook door de aan klei en humus gebonden uitwisselbare basen, welke door azijnzuur worden uitgewisseld. Het zal over het algemeen, gezien de SCHEIBLER-apparatuur, practisch ook niet mogelijk zijn om de pH precies gelijk te kiezen. Wij hebben ons eenig idee gevormd omtrent de verschillen, die ten opzichte van de pH kunnen optreden; de pH zal ongeveer uiteenloopen van 3,3 tot 3,7. Er is geen sprake van een bepaalde regelmaat in dit opzicht; de verschillen zouden hoogstens een grootere spreiding der punten kunnen veroorzaken.

Ten opzichte van de methode van verwerking der gegevens kan men opmerken, dat men beter vergelijkbare cijfers zou kunnen krijgen door de hellingshoek van een klein gedeelte van de kromme als maatstaf te nemen. Dit is gedaan door de stijging in het gehalte aan opgeloste carbonaten tusschen 3 en 6 kwartier schudden, omgerekend in procenten t.o.v. de moeilijk aantastbare rest, uit te zetten tegen de moeilijk aantastbare rest. Wij kunnen volstaan

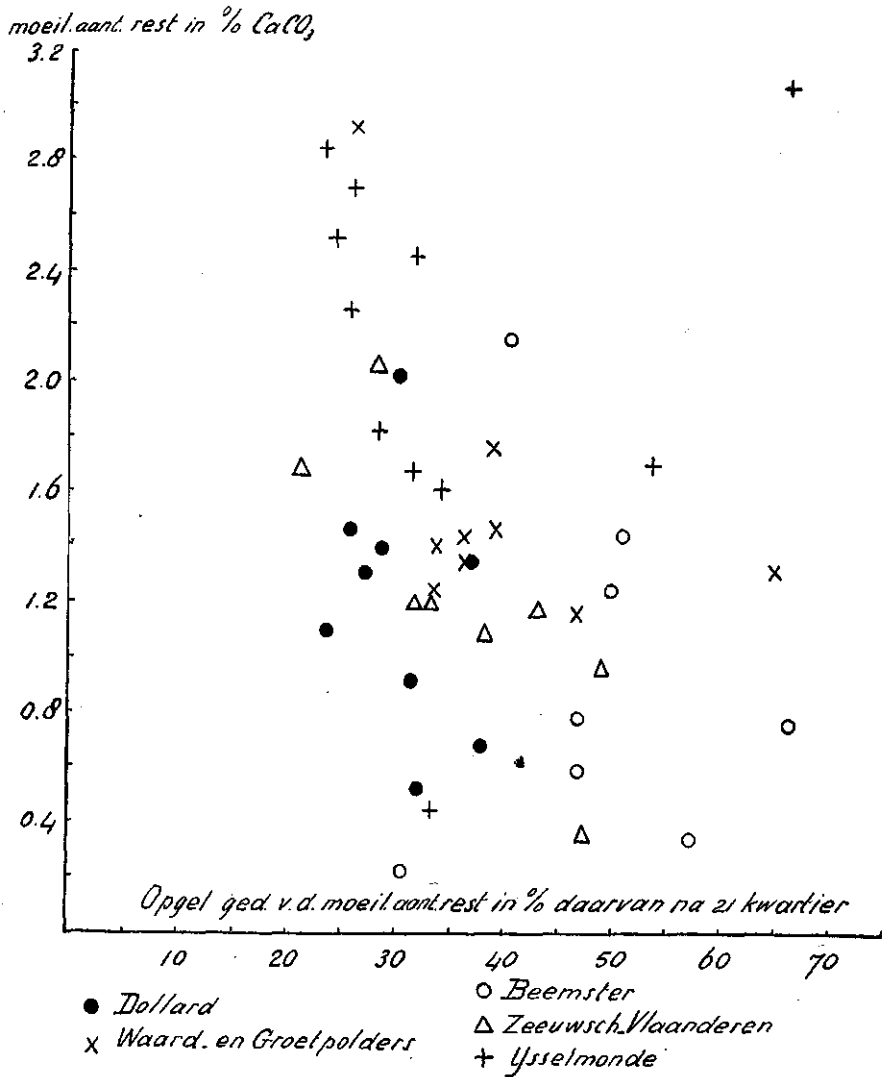


Fig. 6

Verband tusschen het gehalte aan moeilijk aantastbare carbonaten in den grond en aan het gedeelte van deze carbonaten, dat na een schudtijd van 21 kwartier door azijnzuur ontleed is. Er kan uit de ligging der punten voor de afzonderlijke kleigebieden niet tot een correlatie worden geconcludeerd.

Abb. 6. Zusammenhang zwischen dem Gehalte an dem schwer angreifbaren Karbonatreste im Boden (Ordinate) und dem Teil dieser Karbonate (angegeben in Prozenten des Restes), welcher nach einer Schüttelzeit von 21 Viertelstunden von Essigsäure zersetzt wird (Abszisse). Die Ergebnisse von 5 Tongebieten werden erwähnt. Die Resultate der einzelnen Gebiete zeigen keine Korrelation zwischen den beiden Grössen.

door te vermelden, dat de hierboven genoemde hypothese zeker niet door de nu gevonden cijfers tot een feit gemaakt kan worden.

Fig. 6 laat verder zien, dat de grondmonsters uit de Beemster over het algemeen een moeilijk oplosbare rest bevatten, die relatief minder moeilijk aantastbaar is dan bij de overige kleigebieden het geval is. Dit komt ook reeds naar voren in Fig. 4, waaruit te lezen is, dat het gehalte van den grond aan moeilijk aantastbare rest bij de monsters uit de Beemster bij daling van het totale gehalte aan carbonaten relatief meer vermindert dan bij de overige kleigebieden het geval is. Fig. 4 heeft nu wel betrekking op een moeilijk aantastbare rest, waarbij in plaats van 1 kwartier ongeveer 6 kwartier met azijnzuur is geschud, maar de onderlinge ligging der lijnen voor de verschillende kleigebieden ondergaat hierdoor geen wijziging.

In Fig. 7, waarin het geheele verloop van de ontleding der moeilijk aantastbare rest gedurende een schudtijd van ongeveer 5 uur voor elk kleigebied afzonderlijk staat aangegeven (het gemiddelde van de resultaten van een tiental monsters met stijgend carbonaatgehalte: zie Tabel 5), treedt eveneens aan den dag, dat de moeilijk aantastbare rest der monsters uit de Beemster relatief nog het gemakkelijkst in oplossing gaat. De kromme voor Waard en Groet vertoont aanvankelijk wel een snelle stijging, maar bij de verdere ontleding gaat het proces zeer langzaam. Wij komen in het vervolg nog op deze verschillen terug, maar willen er reeds nu op wijzen, dat het niet wel mogelijk is om een sluitend geheel van deze experimenteële feiten te maken zonder tevens een onderzoek in te stellen naar de granulaire samenstelling der carbonaatdeeltjes.

In Tabel 6 worden de gegevens vermeld omtrent de snelheid der ontleding door zoutzuur van alle in den grond aanwezige carbonaten. Ook hier betreft het de gemiddelde cijfers van hetzelfde tiental monsters per kleigebied. Men ziet ook hier, dat de Beemster zich onderscheidt van de overige gebieden, doordat de carbonaten iets sneller worden ontleed.

TABEL 6 *Oplossingssnelheid der carbonaten in zoutzuur*

Herkomst	Schudtijd in kwartieren							
	1	2	3	4	5	6	7	8
	Opgeloste hoeveelheid in procenten van het totale gehalte							
Zeeuwsch-Vlaanderen . . . . .	84,1	92,6	96,4	97,9	98,8	99,5	99,7	100
Beemster . . . . .	90,5	95,8	97,7	98,5	98,9	99,7	99,9	100
Waard en Groet . . . . .	90,8	92,7	96,5	98,4	99,3	99,8	100	—
IJsselmonde . . . . .	80,3	91,7	96,3	98,4	99,1	99,6	100	—
Dollard . . . . .	82,9	93,1	96,9	98,4	99,4	99,8	99,9	100

In Fig. 7 is tevens de ontledingssnelheid van gemalen dolomietgesteente opgenomen. Zooals reeds is opgemerkt, kan bij onderlinge vergelijking der lijnen de fijnheid van het materiaal niet buiten beschouwing worden gelaten.

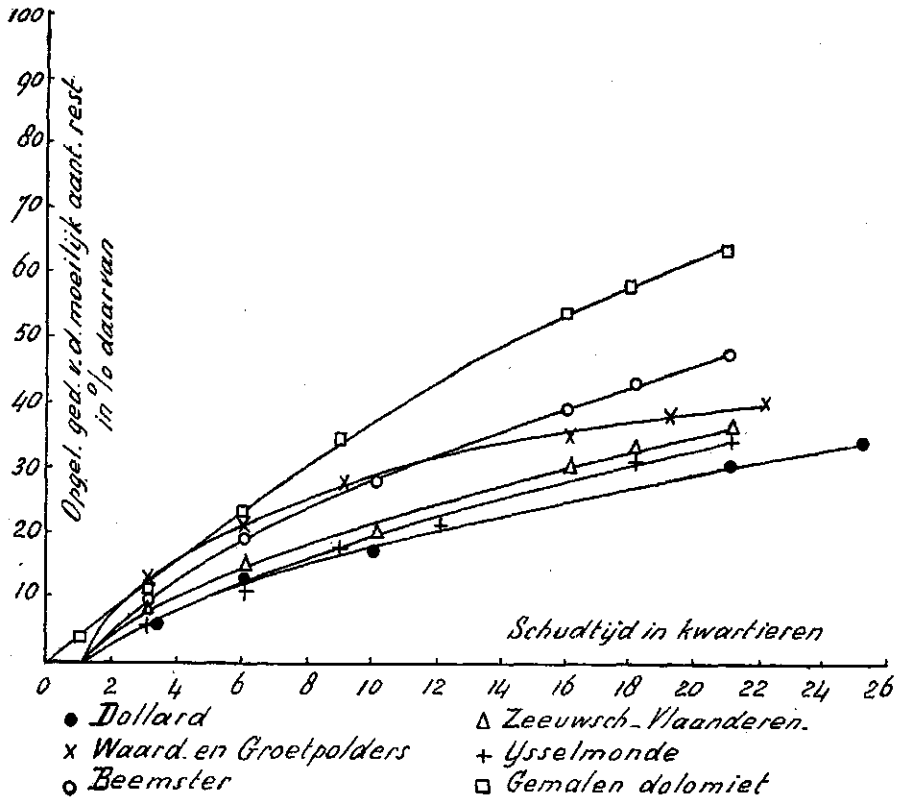


Fig. 7

De ontledingssnelheid der moeilijk oplosbare carbonaten onder invloed van azijnzuur, aangegeven in procenten van deze carbonaten. Iedere lijn heeft betrekking op een kleigebied en geeft het gemiddelde aan der resultaten van een tiental monsters. Eveneens worden de resultaten van een gemalen dolomietgesteente aangegeven.

Abb. 7. Die Zersetzungsgeschwindigkeit der schwer angreifbaren Karbonate, angegeben in Prozenten dieser Karbonate (Ordinate). Die Schüttelzeit ist in Viertelstunden auf der Abszisse abgetragen. Jede Linie ist die Mittellinie der Ergebnisse von etwa 10 Bodenproben aus einem Tongebiete. Die Linie „Beemster“ zeichnet sich aus durch eine relativ grosse Zersetzungsgeschwindigkeit. Die Ergebnisse eines gemahlene Dolomits werden ebenfalls eingetragen.

In deze richting is op ons laboratorium wel eenig onderzoek verricht. Deze onderzoekingen hebben echter geen betrekking op dit onderwerp. Wij moeten er dus mee volstaan om er op te wijzen, dat de snelheid van ontleding van het gemalen dolomietgesteente van dezelfde orde van grootte is als die van de moeilijk aantastbare rest der bodemcarbonaten.

**Analysemethoden ter bepaling van het gehalte van den grond aan calcium-carbonaat, magnesiumcarbonaat, uitwisselbaar calcium resp. magnesium in carbonaathoudende gronden**

De carbonaten van den grond kunnen van de uitwisselbare kationen worden gescheiden door behandeling van den grond met een normaal  $BaCl_2$ -oplossing. De uitwisselbare basen worden dan door barium vervangen en komen in het extract terecht, waarin de hoeveelheden analytisch kunnen worden bepaald <sup>1)</sup>. Hoewel het oplosbaarheidsproduct van  $BaCO_3$  kleiner is dan dat van calcium-carbonaat en magnesiumcarbonaat (resp.  $2 \times 10^{-9}$ ,  $0,95 \times 10^{-8}$  en  $1,5 \times 10^{-4}$ ), worden de magnesium en calciumcarbonaten in den grond slechts in geringen mate aangetast bij de behandeling met  $BaCl_2$ , waarbij de granulaire en chemische samenstelling der carbonaten een belangrijke rol zullen spelen. Na de behandeling van den grond met de  $BaCl_2$ -oplossing worden de Ba-ionen door uitwasschen met water grootendeels verwijderd. Daarna wordt de grond met azijnzuur resp. zoutzuur behandeld: in dit zure extract worden dan de hoeveelheden calcium en magnesium bepaald, welke van de carbonaten afkomstig zijn. Er moet echter nog een correctie worden aangebracht voor de hoeveelheden calcium en magnesium, welke niet uitwisselbaar zijn gebonden of als carbonaten voorkomen, maar wel in een zuur extract in oplossing gaan (aantasting der silicatische mineralen, van fosfaten, enz.). Wij hebben ons omtrent deze correctie een idee gevormd door eenige kleigronden, welke geen carbonaten meer bevatten, na de  $BaCl_2$ -behandeling met azijnzuur resp. zoutzuur te behandelen. De verkregen resultaten zijn in bijgaande Tabel 7 samengevat. De gemiddelde cijfers werden als correctie aangebracht.

TABEL 7

N <sup>o</sup> . van het monster	Herkomst van den grond	Gehalten van den grond aan			Millival p. 100 g gr. opl. na $BaCl_2$ behandl. in			
		klei	humus	$CaCO_3$	azijnzuur (2 uur schudtijd)		zoutzuur	
					CaO	MgO	CaO	MgO
P.B. 141 29494	Proefboerderij N.-Beerta Smeetsland (IJsselmonde)	71	4,2	0	0	2,8	2,7	3,2
		88	4,2	0	0	0	0,5	4,5
89012 40630	Proefv. Pr 144 te Stedum Proefv. Z 48 te Scherpe- nisse . . . . .	52	3,2	0	azijnzuur (1 kw. schudtijd)		2,3	3,2
		17	1,7	0	0,4	0,3		
					0,1	0,2	1,4	1,1

<sup>1)</sup> Zie blz. 695.

Ter bepaling van het gehalte van den grond aan uitwisselbaar calcium en magnesium werd bij 20 g grond 100 cm<sup>3</sup> 1 n BaCl<sub>2</sub>-oplossing gevoegd. Er werd eenige malen geschud en na 1 nacht overstaan werd zoo lang met BaCl<sub>2</sub>-oplossing uitgewasschen, totdat er in totaal 500 cm<sup>3</sup> extract was verkregen. De wijze van werken is dus analoog aan de methode HISSINK ter bepaling van het gehalte van den grond aan uitwisselbare basen; in ons geval geschiedde echter alles bij kamertemperatuur.

Alvorens in het verkregen extract calcium en magnesium bepaald konden worden, werd barium als bariumchromaat verwijderd <sup>1)</sup> (er werd kaliumchromaat in plaats van ammoniumchromaat gebruikt). In het filtraat werd calcium als calciumoxalaat neergeslagen, welk neerslag na oplossen in zwavelzuur met 0,1 n KMnO<sub>4</sub>-oplossing werd getitreerd. In het filtraat van de calciumbepaling werd magnesium als magnesiumammoniumfosfaat volgens SCHMITZ neergeslagen. Er werden eenige steekproeven genomen om na te gaan, of deze scheidingsmethode betrouwbare resultaten opleverde. Hiertoe werden bekende hoeveelheden calcium en magnesium aan een normaal BaCl<sub>2</sub>-oplossing toegevoegd. In Tabel 8 worden de verkregen resultaten vermeld.

TABEL 8

Toegevoegd aan 200 cm <sup>3</sup> 1 n BaCl <sub>2</sub> in mg		Teruggevonden in mg	
CaO	MgO	CaO	MgO
51,2	25,3	50,6	27,6
51,2	12,6	50,2	12,0
51,2	12,6	50,0	12,0
128	50,6	124,2	52,8

De verwijdering van barium als bariumsulfaat had veel te lage uitkomsten voor calcium en magnesium ten gevolge; wanneer barium als bariumchromaat wordt neergeslagen, zijn de resultaten bevredigend.

Omtrent de aantasting der carbonaten tijdens de BaCl<sub>2</sub>-behandeling werd als volgt eenig idee verkregen. Daarbij werd zoowel geheel bij kamertemperatuur gewerkt als bij ongeveer 90°, voorzoover dit tenminste de toevoeging der eerste 100 cm<sup>3</sup> der oplossing betrof; tevens werd daarnaast een bepaling met n NaCl-oplossing aangezet. Er werden zoowel in de eerste liter als in de tweede liter van het extract calcium- en magnesiumbepalingen verricht. Hierbij wordt als regel van de veronderstelling uitgegaan, dat de hoeveelheden calcium en magnesium in de tweede liter alleen van de carbonaten afkomstig

<sup>1)</sup> F. P. TREADWELL. Lehrbuch der analytischen Chemie II. 1927, blz. 65.

zijn. Deze proeven werden genomen bij het grondmonster O. N. 6 (zie tabel 4). De verkregen resultaten worden in Tabel 9 vermeld.

TABEL 9

	Opgelost in BaCl <sub>2</sub> -extract in millival p. 100 g gr.				Opgelost in NaCl-extract in millival p. 100 g gr.			
	Kamer- temperatuur		100 cm <sup>3</sup> bij 90°		Kamer- temperatuur		100 cm <sup>3</sup> bij 90°	
	CaO	MgO	CaO	MgO	CaO	MgO	CaO	MgO
1e liter . . .	35,7	3,5	35,9	3,2	37,7	2,8	38,0	2,8
2e „ . . .	3,0	0,3	2,6	0,3	5,2	0,1	5,5	0,1
Vershil . . .	32,7	3,2	33,3	2,9	32,5	2,7	32,5	2,7

De cijfers, die volgens de verschillende extractiemethoden worden gevonden, stemmen goed overeen, wanneer men de hoeveelheden CaO en MgO, welke in de eerste liter van het extract worden bepaald, vermindert met de hoeveelheden, die in de tweede liter worden gevonden. Het valt op, dat de correctie bij de NaCl extractie groter is dan bij de extractie met BaCl<sub>2</sub>. Hieruit mag niet geconcludeerd worden, dat de aantasting der carbonaten in meerdere mate plaats grijpt bij behandeling van den grond met NaCl dan bij behandeling met BaCl<sub>2</sub>, aangezien het affiltreeren der BaCl<sub>2</sub>-oplossing veel korter duurde dan de filtratie van het NaCl-extract; de carbonaten zijn dus veel langer met de keukenzoutoplossing in contact geweest dan met de oplossing van BaCl<sub>2</sub>. Er is geen verschil gevonden tengevolge van verschil in temperatuur bij een gedeelte der behandeling.

Zooals reeds werd meegedeeld, werden de gehalten der grondmonsters aan uitwisselbaar calcium en magnesium, waarover in het vervolg nog zal worden bericht, niet in 1 liter extract, maar in een halve liter van het BaCl<sub>2</sub>-extract bepaald. De hierin gevonden gehalten zijn gecorrigeerd met 1,4 millival voor CaO en 0,15 millival voor MgO. Bij de gehalten van den grond aan CaCO<sub>3</sub> en MgCO<sub>3</sub> werden geen correcties aangebracht voor de hoeveelheden, die tijdens de BaCl<sub>2</sub>-behandeling in oplossing gaan.

#### De chemische samenstelling der in azijnzuur resp. zoutzuur oplosbare carbonaten van den grond

De chemische samenstelling der carbonaten werd in eenige monsters, welke van verschillende kleigebieden afkomstig waren, volgens de in het vorige hoofdstuk vermelde analysemethoden bepaald. De verkregen resultaten worden in Tabel 10 vermeld. Voor eenige karakteristieke gegevens der onderzochte

TABEL 10

1 N <sup>o</sup> . van onder- zoek	2 Herkomst	3 Opgelost in azijnzuur na ± 1½ uur schudden					4 Opgelost in zoutzuur					5 In azijnzuur onoplosbare rest				
		a	b	c	d	e	a	b	c	d	e	a	b	c	d	f
		CaCO <sub>3</sub>	MgCO <sub>3</sub>	Som	CO <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub> - som	CaCO <sub>3</sub>	MgCO <sub>3</sub>	Som	CO <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub> - som	CaCO <sub>3</sub>	MgCO <sub>3</sub>	CO <sub>2</sub>	CaCO <sub>3</sub>	MgCO <sub>3</sub>
G.O. 79		21	1,2	22	24	2	29	12	41	43	2	8	11	19	0,73	
O.N. 6	Dollard . . . . .	39	5,1	44	43	— 1	51	13	64	69	5	12	14	26	1,52	
G.O. 81		144	5,6	150	158	8	163	19	182	185	3	19	13	27	1,46	
29420	Lijsselmonde . . . . .	28	5,3	34	34	0	48	18	66	65	— 1	20	13	31	1,54	
29430		116	11	127	123	— 4	142	30	172	177	5	26	19	54	1,37	
44012	Zavelperoeel . . . . .	51	1,6	53	57	4	64	10,1	74	75	1	13	8,5	18	1,53	
51751	Afferden . . . . .	25	1,3	26	29	3	36	9,7	46	47	1	11	8,4	18	1,31	
		Opgelost in azijnzuur na ¼ uur schudden														
P.B. 9		3,9	0,7	4,6	4,2	— 0,4	10,5	6,6	17	15	— 2	6,6	5,9	10,8	1,12	
O.N. 6	Dollard . . . . .	33	1,2	34	48	14	55	15	70	69	— 1	22	14	21	1,57	
97713		5,7	0,6	6,3	4,4	— 1,9	16	11,2	27	29	+ 2	10,3	10,6	24,6	0,97	
97731	Waard- en Groet- polders . . . . .	16	0,9	17	18	— 1	50	14	64	47	— 17	34	13	29	2,61	
97741		65	1,3	66	76	10	93	17	110	112	2	28	16	36	1,75	
68390		10,8	0,3	11	18	7	18	4,6	23	25	2	7,2	4,3	7	1,67	
68376	Beemster . . . . .	37	0,9	38	47	9	52	7,2	59	63	4	15	6,3	16	2,38	
68364		117	1,5	119	139	20	148	17	165	169	4	31	15	30	2,07	
71306		6,1	0,2	6,3	9,4	3,1	12	3,9	16	17	1	5,9	3,7	7,6	1,59	
71621	Zeeuwsch-Vlaanderen	98	1,3	99	108	9	110	9,8	120	127	7	12	8,5	19	1,41	
71321		167	1,9	169	192	23	196	17	213	226	13	29	15	34	1,93	

Alle cijfers zijn aangegeven in milligram aequivalenten per 100 g drogen grond.



monsters zij naar Tabel 4 verwezen. De eerste en tweede kolom van Tabel 10 geven monsternummer en herkomst der monsters aan. Verder is de tabel verdeeld in 3 hoofdkolommen, 3, 4 en 5. In de hoofdkolom 3 wordt de chemische samenstelling der in azijnzuur oplosbare carbonaten vermeld. De monsters in de eerste helft van de tabel, waarvan de resultaten reeds in een vorige publicatie werden besproken <sup>1)</sup>, werden gedurende ongeveer 2 uur met azijnzuur geschud; in de tweede helft der tabel staan de resultaten der monsters, die slechts gedurende 1 kwartier met azijnzuur werden behandeld naar aanleiding van het feit, dat na dezen schudtijd het gemakkelijk aantastbare gedeelte der carbonaten reeds in oplossing bleek gegaan te zijn (zie Fig. 5). Het gehalte van den grond, aan in azijnzuur oplosbaar  $\text{CaCO}_3$  resp.  $\text{MgCO}_3$  en verder ook het volgens de methode SCHEIBLER bepaalde carbonaatgehalte worden in de kolommen 3 *a*, *b* en *d* genoemd. Het is duidelijk, dat de som van de gehalten aan  $\text{CaCO}_3$  en  $\text{MgCO}_3$  (kolom 3-*c*) gelijk moet zijn aan het gehalte aan in azijnzuur oplosbare carbonaten, dat in kolom 3-*d* wordt genoemd, wanneer de carbonaten geheel uit  $\text{CaCO}_3$  en  $\text{MgCO}_3$  bestaan. Het gevonden verschil wordt in kolom 3-*e* aangegeven. De kolom 4, die betrekking heeft op de in zoutzuur oplosbare carbonaten, is geheel analoog aan kolom 3 opgebouwd. Kolom 5 geeft de verschillende gehalten voor de in azijnzuur onoplosbare carbonaten (moeilijk aantastbare rest). Deze cijfers worden dus verkregen door van de cijfers in kolom 4 de overeenkomstige cijfers van kolom 3 af te trekken. Kolom 5-*f* geeft de verhouding tusschen  $\text{CaCO}_3$  en  $\text{MgCO}_3$  in de moeilijk aantastbare rest. Alle cijfers in Tabel 10 worden in milligramequivalenten per 100 g drogen grond opgegeven.

Gaan wij allereerst na, in hoeverre de som der gehalten aan  $\text{CaCO}_3$  en  $\text{MgCO}_3$  overeenstemt met het carbonaatgehalte volgens de methode SCHEIBLER, dan blijkt, dat bij de zoutzuurmethode gemiddeld over alle monsters voor het carbonaatgehalte 1,7 millival meer gevonden wordt. Het behoeft ons niet te verwonderen, dat dit verschil positief wordt gevonden. Er is immers reeds op gewezen, dat de carbonaten tijdens de aan de zure extractie voorafgaande behandeling met  $\text{BaCl}_2$  altijd wel een weinig zullen worden aangetast (zie Tabel 9), waardoor een weinig  $\text{CaCO}_3$  en  $\text{MgCO}_3$  verloren gaat. Verder is het ons bekend, dat er in carbonaathoudende gronden steeds bicarbonaten aanwezig zijn. Deze hoeveelheid kan wel 1 à 2 millival per 100 g grond bedragen. Dit heeft tot gevolg, dat er volgens de methode SCHEIBLER meer koolzuurgas wordt ontwikkeld dan overeenkomt met de som der gehalten aan  $\text{CaCO}_3$  en  $\text{MgCO}_3$ . In de tweede helft van kolom 4 zijn de gevonden verschillen in een paar gevallen echter zeer groot. Dit moet hoogstwaarschijnlijk worden toege-

<sup>1)</sup> Zie blz. 695.

schreven aan de heterogeniteit van de grondmonsters ten opzichte van daarin voorkomende grovere kalkdeeltjes; de bepaling volgens methode SCHEIBLER werd niet door denzelfden persoon verricht als de scheiding in  $\text{CaCO}_3$  en  $\text{MgCO}_3$ , zoodat met verschillende hoeveelheden grond werd gewerkt. Wij mogen o.i. concludeeren, dat de in zoutzuur oplosbare carbonaten practisch geheel bestaan uit  $\text{CaCO}_3$  en  $\text{MgCO}_3$  <sup>1)</sup>.

De cijfers in de eerste helft van kolom 3 van Tabel 10 geven aan, dat het volgens de methode SCHEIBLER bepaalde carbonaatgehalte gemiddeld 1,7 millival per 100 g grond hooger gevonden wordt dan de som der gehalten aan in azijnzuur oplosbaar  $\text{CaCO}_3$  en  $\text{MgCO}_3$ . Hiervoor geldt dezelfde redeneering als ten opzichte van de in zoutzuur oplosbare carbonaten is gehouden. In de tweede helft van kolom 3 zijn deze verschillen echter zeer overwegend positief. Het verschil bedraagt bij deze monsters gemiddeld 8,5 millival. Het is zeker niet juist, wanneer dit verschil op rekening van nog andere carbonaten dan  $\text{CaCO}_3$  en  $\text{MgCO}_3$  gezet zou worden. Immers het zou dan volkomen onverklaarbaar zijn, dat in alle andere gevallen, zoowel volgens de zoutzuur-methode als volgens de azijnzuurmethode betrekkelijk kleine verschillen worden gevonden tusschen het carbonaatgehalte volgens SCHEIBLER en de som van  $\text{CaCO}_3$  en  $\text{MgCO}_3$ . Wij vermoeden, dat door toevallige omstandigheden het contact van de monsters der tweede helft van kolom 3 met de oplossing van  $\text{BaCl}_2$  abnormaal lang is geweest, waardoor de zeer gemakkelijk ontleedbare carbonaten in bariumcarbonaat zijn omgezet. Hieromtrent werden geen proeven meer aangezet, aangezien het voldoende zeker geacht kan worden, dat wij alleen met  $\text{CaCO}_3$  en  $\text{MgCO}_3$  te maken hebben; bovendien zijn deze abnormale uitkomsten bij een gedeelte der monsters van geen belang voor de verdere beschouwingen naar aanleiding van de verkregen resultaten.

In kolom 5 van Tabel 10, welke betrekking heeft op de in azijnzuur moeilijk oplosbare rest, wordt naast de gehalten aan  $\text{CaCO}_3$  en  $\text{MgCO}_3$  eveneens het carbonaatgehalte volgens de SCHEIBLER-methode vermeld. Aangezien deze cijfers door aftrekking der beide vorige kolommen zijn verkregen, zijn de in kolom 5 gevonden verschillen tusschen 5-d en de som van 5-a en 5-b natuurlijk aan grooter onregelmatigheden onderhevig dan de overeenkomstige verschillen der kolommen 3 en 4. Wij willen er nog even de aandacht op vestigen, dat de gevonden verhouding tusschen de gehalten aan  $\text{CaCO}_3$  en  $\text{MgCO}_3$  in de moeilijk aantastbare rest (kolom 5-f) hierdoor niet beïnvloed wordt. Men heeft bij de beschouwing van deze verhouding natuurlijk wel rekening te houden

<sup>1)</sup> De resultaten van MASCHAUPT en TEN HAVE leiden bij gronden met een hoog gehalte aan carbonaten niet tot deze conclusie (*Versl. v. Landbk. Onderz.* 40 blz. 725—726). Met toestemming van de schrijvers kunnen wij echter mededeelen, dat hun cijfers, na herleid te zijn op een gemiddeld gehalte van den grond aan klei-humus, meer in overeenstemming komen met het door ons gevonden resultaat.

met de analysefouten der bepaling van het  $\text{CaCO}_3$ - resp.  $\text{MgCO}_3$ -gehalte der in zoutzuur resp. azijnzuur oplosbare carbonaten. De iets meerdere of mindere aantasting der carbonaten door de behandeling met  $\text{BaCl}_2$  zal echter op de verhouding tusschen  $\text{CaCO}_3$  en  $\text{MgCO}_3$  in de moeilijk aantastbare rest weinig invloed uitoefenen. Wij hebben het zelfs als geoorloofd beschouwd om de verhoudingscijfers van de eerste helft van kolom 5-f binnen de grenzen der nauwkeurigheid, die voor dit nog betrekkelijk weinig omvangrijke materiaal gesteld moeten worden, samen te vatten met de cijfers der tweede helft van deze

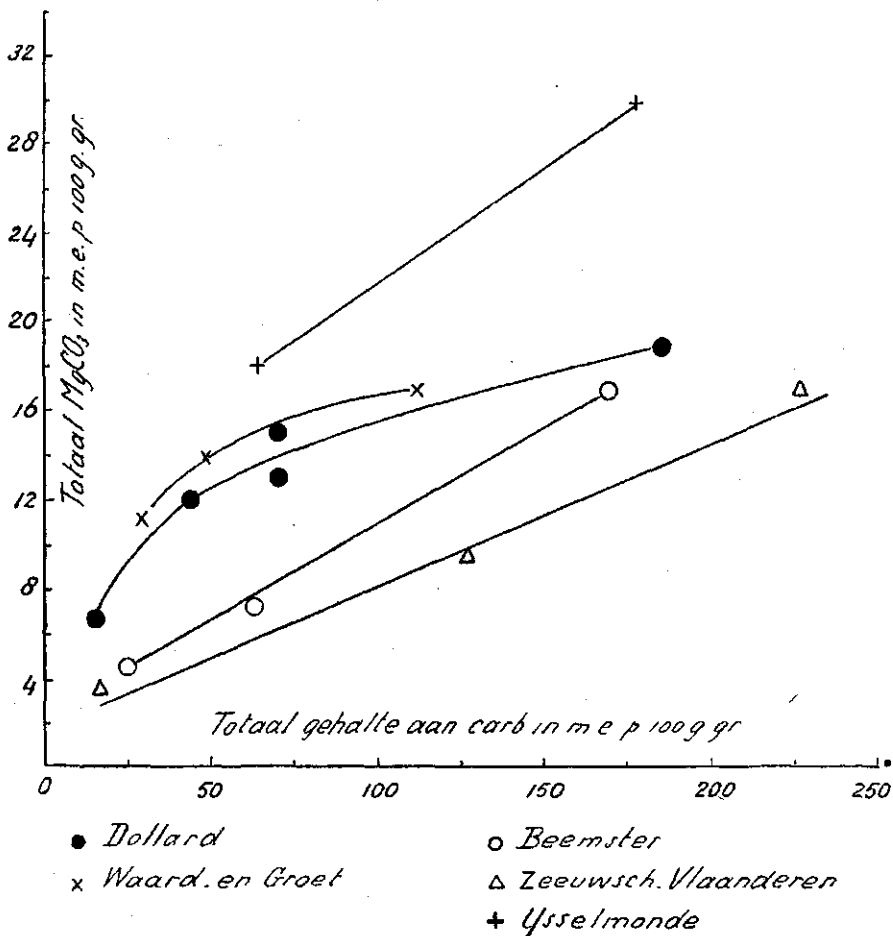


Fig. 8

Het verband tusschen het gehalte van den grond aan magnesiumcarbonaat en het totale carbonaatgehalte (de cijfers zijn aangegeven in milligramaequivalenten per 100 g grond).

Abb. 8. Zusammenhang zwischen dem Gehalte an Magnesiumcarbonat (Ordinate) und dem totalen Carbonatgehalte im Boden (Abszisse). Die Zahlen für 5 Tongebiete sind in Milligrammaequivalenten pro 100 Gramm des Bodens angegeben.

kolom, hoewel er een verschil in schudtijd met azijnzuur aanwezig is (zie de resultaten van O. N. 6, welk monster bij beide schudtijden werd onderzocht). Uit beschouwingen in het vervolg zal wel blijken, dat deze toelaatbaarheid

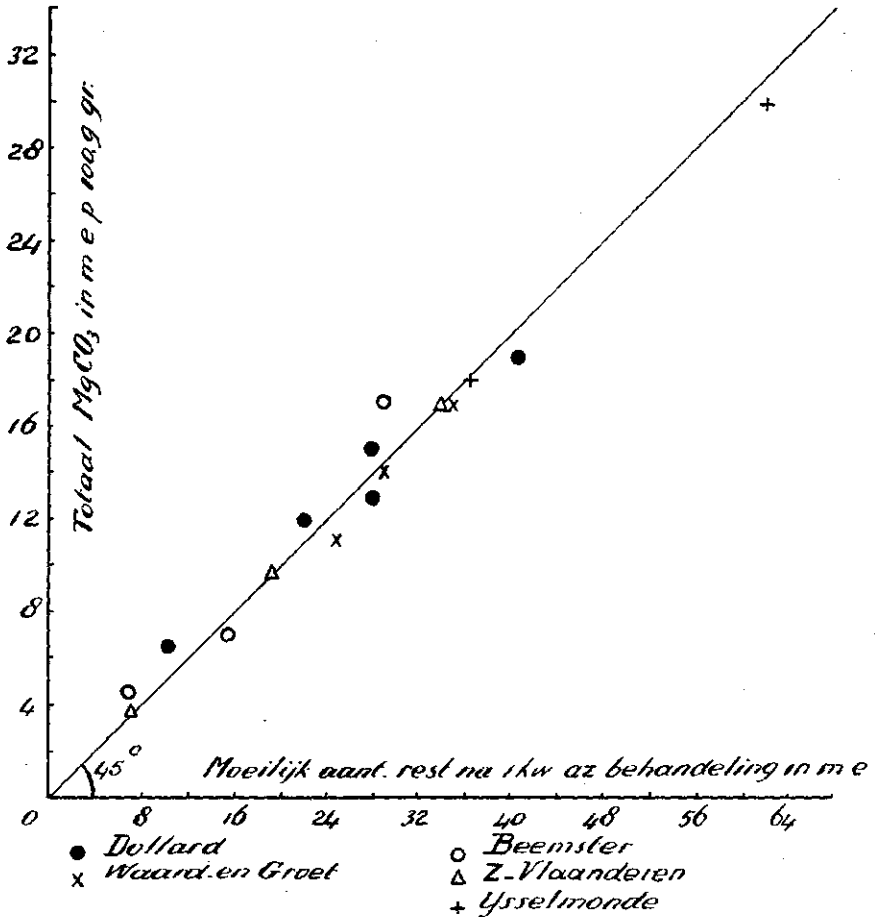


Fig. 9

Het verband tusschen het magnesiumcarbonaatgehalte in den grond en het gehalte aan moeilijk aantastbare carbonaten.

Abb. 9. Zusammenhang zwischen dem Magnesiumcarbonatgehalte im Boden (Ordinate) und dem Gehalte an schwer angreifbaren Carbonaten (Abszisse). Die Zahlen sind Milli-grammaequivalente pro 100 Gramm des Bodens. Aus dieser hohen Korrelation lässt sich nicht ohne weiteres schliessen auf ein Verhältnis zwischen Magnesiumcarbonat und Kalziumcarbonat in der dolomitischen Verbindung von 1 : 1.

wel terdege haar grenzen heeft. Het spreekt vanzelf, dat de gehalten van de moeilijk aantastbare rest aan CaCO<sub>3</sub> en MgCO<sub>3</sub> afzonderlijk wel terdege worden beïnvloed door den schudtijd met azijnzuur.

Fig. 8 geeft het verband tusschen het totale gehalte van den grond aan  $MgCO_3$  (kolom 4-b van Tabel 10) en het totaal carbonaatgehalte van den grond (kolom 4-d). Op beide assen zijn de cijfers in milligramaequivalenten per 100 g grond opgegeven; door deeling der cijfers door 20 worden percentages  $CaCO_3$  verkregen. Het valt op, dat de lijnen voor de verschillende kleigebieden in onderlinge ligging en in vorm zeer veel overeenkomst vertoonen met de lijnen, waardoor het verband tusschen het carbonaatgehalte van den grond en het percentage aan moeilijk aantastbare rest wordt gelegd (zie Fig. 4). Het magnesiumcarbonaatgehalte der grondmonsters van IJsselmonde is het hoogst, daarna volgen de grondmonsters van de Waard- en Groetpolders en van de Dollardpolders, terwijl de gehalten der monsters aan magnesiumcarbonaat voor de Beemster en Zeeuwsch-Vlaanderen aan den lagen kant liggen. Bij Waard en Groet, en Dollard komt de sterke daling in magnesiumcarbonaatgehalte beneden een carbonaatgehalte van ongeveer 2 % als  $CaCO_3$  duidelijk naar voren; van IJsselmonde werden slechts 2 monsters onderzocht; tusschen de beide punten, die hierop betrekking hebben, is een rechte lijn getrokken, hoewel het natuurlijk zeer waarschijnlijk is, dat het verband op grond van een uitgebreider onderzoek eveneens door een kromme lijn zal moeten worden weergegeven, vooral, wanneer er monsters met een lager carbonaatgehalte bij het onderzoek betrokken zouden worden. Het verval voor de lijn der monsters uit de Beemster is steiler dan de hellingstangens voor de resultaten der monsters van Zeeuwsch-Vlaanderen.

Het verband tusschen het magnesiumcarbonaatgehalte van den grond en het gehalte van den grond aan moeilijk aantastbare rest komt zeer duidelijk naar voren, wanneer deze beide grootheden tegen elkander worden afgezet (zie Fig. 9). In deze figuur is tevens de lijn met een hellingshoek van  $45^\circ$  geteekend; hierbij dient er op gelet te worden, dat de schaal voor het magnesium carbonaatgehalte op de ordinaat tweemaal zoo groot is gekozen als de schaal van het gehalte aan moeilijk aantastbare rest op de abscis. Er treedt duidelijk aan den dag, dat het magnesiumcarbonaatgehalte practisch de helft bedraagt van het gehalte van den grond aan moeilijk aantastbare rest.

Men zou op grond van deze gegevens zeer gemakkelijk tot de conclusie kunnen komen, dat de moeilijk aantastbare rest uit een magnesium-calcium-carbonaatverbinding bestaat, waarvan de verhouding  $CaCO_3 : MgCO_3$  gelijk aan 1 is. De analysecijfers der moeilijk aantastbare rest (verkregen door van de zoutzuurcijfers de azijnzuurcijfers af te trekken) geven echter een geheel ander beeld (kolom 5-f van Tabel 10). Om hiervan een duidelijker beeld te verkrijgen zijn de resultaten in Fig. 10 grafisch weergegeven. In deze figuur zijn de gehalten van de moeilijk aantastbare rest van  $CaCO_3$  resp.  $MgCO_3$  volgens gelijke schaal tegen elkander uitgezet; tevens is weer de lijn met een hellings-

hoek van  $45^\circ$  geteekend. Het valt op, dat de verhouding  $\text{CaCO}_3 : \text{MgCO}_3$  steeds meer van 1 gaat afwijken, naar mate het gehalte van den grond aan moeilijk aantastbare rest, dus ook naar mate het totaal carbonaatgehalte

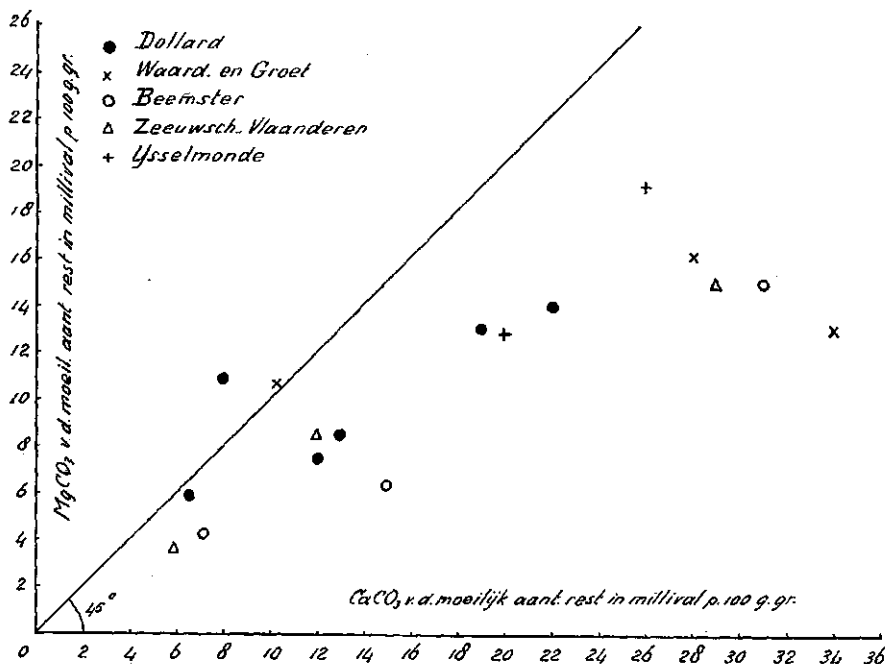


Fig. 10

Het verband tusschen het gehalte aan magnesiumcarbonaat en aan calciumcarbonaat (millival per 100 g grond) in de moeilijk aantastbare carbonaatrest.

Abb. 10. Der Zusammenhang zwischen dem Gehalte an Magnesiumcarbonat (Ordinate) und an Kalziumcarbonat (Abszisse) in schwer angreifbaren Karbonatreste. Die Zahlen sind in Milligrammaequivalenten pro 100 Gramm des Bodens angegeben. Die Ergebnisse des Tongebietes „Beemster“ zeichnen sich aus durch eine hohe Zahl im Verhältnisse zwischen dem Kalziumcarbonatgehalte und dem Magnesiumcarbonatgehalte.

van den grond hooger wordt. Zonder te letten op de afzonderlijke kleigebieden, kan men om de gedachte te bepalen zeggen, dat de genoemde verhouding oploopt van  $1\frac{1}{2}$  tot 2. Tusschen de verschillende kleigebieden treden echter, naar het ons wil voorkomen, wel wezenlijke verschillen op. Bij Dollard, en Waard en Groet nadert de genoemde verhouding naar lager gehalte van den grond aan carbonaten veel dichter tot 1 dan bij Zeeuwsch-Vlaanderen en vooral bij de Beemster het geval is. Men is geneigd om de overheersching van  $\text{CaCO}_3$  in de moeilijk aantastbare rest van de monsters, die uit de Beemster afkomstig zijn, als oorzaak op te geven van de iets minder moeilijke aantastbaarheid van deze rest bij deze monsters (zie Fig. 7 en Fig. 4). Dit komt er

op neer, dat men in de chemische samenstelling van de verbinding, die in de moeilijk aantastbare rest aanwezig is, een maat gaat zien voor de aantastbaarheid. Men zou dan echter ook verwachten, dat de aantastbaarheid van deze magnesiumcalciumcarbonaten geringer werd, naar mate het gehalte van den grond aan carbonaten daalde; immers in dat geval nadert de verhouding  $\text{CaCO}_3 : \text{MgCO}_3$  steeds meer tot 1. De beschikbare gegevens wijzen echter niet op een correlatie tusschen de ontledingssnelheid van de moeilijk aantastbare rest en het carbonaatgehalte van den grond in den hierboven bedoelden zin (zie Fig. 6). Toch zijn wij geneigd om een invloed van de chemische samenstelling op de aantastbaarheid aan te nemen. Wij kunnen echter op grond van onze gegevens geen afgerond bewijs leveren. Zooals reeds eerder werd opgemerkt, zal de granulaire samenstelling der carbonaatdeeltjes ook een belangrijke rol spelen.

Er moet nog even op de vraag worden ingegaan, of het nu wel zeker is, dat de verhouding  $\text{CaCO}_3 : \text{MgCO}_3$  van de magnesiumcalciumcarbonaatverbinding niet steeds 1 is, waartoe men immers op grond van de correlatie tusschen het magnesiumcarbonaatgehalte van den grond en het gehalte van den grond aan moeilijk aantastbare rest zoo gemakkelijk zou kunnen besluiten. De cijfers in de tweede helft der kolom 3-b van Tabel 10 geven aan, dat er na 1 kwartier schudden met azijnzuur toch nog een weinig  $\text{MgCO}_3$  in oplossing is gegaan. Vergelijking van deze cijfers met die in de eerste helft van dezelfde kolom leert, dat deze hoeveelheid toeneemt, wanneer langer met azijnzuur wordt geschud. Het is nu zeer wel mogelijk, dat er in de moeilijk aantastbare rest naast een moeilijk oplosbare magnesiumcalciumcarbonaatverbinding ook nog moeilijk aantastbaar  $\text{CaCO}_3$  aanwezig is (grovere resten b.v.), zoodat het zeker niet buitengesloten is, dat een gedeelte van het dubbelzout eerder in oplossing gaat dan het moeilijk aantastbare  $\text{CaCO}_3$ . Het is duidelijk, dat men om deze reden moeilijk de juiste samenstelling van de magnesiumcalciumcarbonaatverbinding zal kunnen vaststellen.

De in dit hoofdstuk vermelde resultaten, nl. het bestaan van een moeilijk aantastbare rest naast een gemakkelijk oplosbaar gedeelte der carbonaten in den grond en de aanwezigheid van een bepaalde verhouding tusschen  $\text{MgCO}_3$  en  $\text{CaCO}_3$  in deze moeilijk aantastbare rest voeren tot de conclusie, dat de moeilijk aantastbare rest voor het grootste gedeelte uit een magnesiumcalciumcarbonaatverbinding bestaat. Men denkt hierbij allicht aan een verbinding van dolomitischen aard, vooral ook nog, omdat gemalen dolomietgesteente een ontledingskromme met azijnzuur geeft, welke veel overeenkomst vertoont met de ontledingskromme van de moeilijk aantastbare rest der carbonaten in den grond. De vraag, of wij hier met een verweerd dolomietgesteente te maken hebben, ligt buiten het gebied van dit onderzoek. Wij willen er slechts op wijzen,

dat de vorming van deze verbinding uit een waterige oplossing langs chemischen weg volgens de onderzoeken van KURRIS <sup>1)</sup> onwaarschijnlijk geacht moet worden.

Tenslotte willen wij nog antwoord geven op de vraag, in hoeverre het nu juist is, dat het gehalte van den grond aan koolzure kalk het dichtst benaderd wordt door gebruik van azijnzuur bij de carbonaatbepaling. Wanneer men het totale gehalte aan koolzure kalk op het oog heeft, worden volgens de nu nog op het Bedrijfslaboratorium voor Grondonderzoek toegepaste azijnzuurmethode te lage waarden gevonden; volgens de zoutzuurmethode worden echter in sterkere mate te hoge waarden verkregen. Wanneer men alleen de gemakkelijk oplosbare koolzure kalk op het oog heeft, worden volgens de nu gevolgde azijnzuurmethode te hoge cijfers gevonden, aangezien de behandeling met azijnzuur hiervoor te lang wordt voortgezet.

#### **Het gehalte van den grond aan uitwisselbaar calcium en magnesium bij dalend carbonaatgehalte van den grond**

Het carbonaatgehalte van den grond daalt onder invloed van het koolzuurhoudende bodemwater. Uit het bovenstaande volgt wel, dat eerst voornamelijk het gemakkelijk oplosbare  $\text{CaCO}_3$  ontleed wordt. Wanneer het carbonaatgehalte tot beneden ongeveer 2 % is afgenomen, wordt de moeilijk aantastbare rest in sterkere mate aangetast dan bij carbonaatgehalten boven 2 % het geval is. Het is dan a priori te verwachten, dat de verhouding tusschen uitwisselbaar calcium en magnesium zich ten gunste van uitwisselbaar magnesium zal wijzigen, aangezien zeer waarschijnlijk de verhouding tusschen de gehalten van het bodemvocht aan calcium en magnesium meer naar de zijde van magnesium zal worden verschoven. Het is immers bekend, dat de verhouding tusschen de door klei en humus adsorptief gebonden basen een functie is van de verhouding van deze kationen in de oplossing. Het gehalte van den grond aan uitwisselbaar calcium en magnesium werd bij een achttal monsters, welke alle uit het Dollardgebied afkomstig waren, bepaald. Het klei- en humusgehalte van deze monsters was ongeveer gelijk, maar het gehalte aan carbonaten liep uiteen van 0 tot 9 %. De verkregen resultaten worden in Tabel 11 vermeld.

Aangezien de slibafzetting in het Dollardgebied door de eeuwen heen op zeer regelmatige wijze verloopt, hetgeen reeds in verschillend opzicht is aangetoond, mogen wij aannemen, dat de grondmonsters, welke arm aan koolzure kalk zijn, of zelfs geen koolzure kalk meer bevatten, voorheen in denzelfden toestand zijn geweest als waarin zich nu de monsters bevinden, die rijk

---

<sup>1)</sup> KURRIS, F. J. J. H. Evenwichten van vast calcium en magnesium carbonaat met koolzuuroplossingen. Dissertatie, Delft (1930).



TABEL 11

1 N <sup>o</sup> . van het monster	2 Herkomst	3 Perc. v. d. drogen en koolzurekalk- vrijen grond aan			4 Perc. CaCO <sub>3</sub> (HCl)	5 Gehalte v. d. drogen en koolz. kalkvrijen gr. in millival p. 100 g gr.			6 Uitw. Ca en Mg in perc. v. d. som	
		a	b	c		a	b	c	a	b
		klei	humus	kl— h		CaO	MgO	Som	Ca	Mg
G.O. 81	Reiderwolder p. . . .	71,2	3,0	20,8	9,1	31,4	3,03	34,4	91,2	8,8
O.N. 6	Oud-Nieuwland . . . .	77,5	2,3	21,7	3,8	33,9	3,34	37,2	91,0	9,0
G.O. 79	Nieuwland . . . . .	80,0	2,9	22,9	2,1	33,9	2,09	36,0	94,2	5,8
P.B. 13	Proefboerderij- Nieuw-Beerta . . . .	75,8	3,3	22,3	1,0	32,7	4,88	37,6	87,0	13,0
P.B. 9	Idem . . . . .	74,2	3,7	22,3	0,74	30,9	4,56	35,5	87,1	12,9
P.B. 1	Idem . . . . .	79,2	3,4	23,2	0,59	31,0	5,33	36,3	85,3	14,7
P.B. 12	Idem . . . . .	76,7	3,4	22,6	0,48	30,9	5,44	36,3	85,0	15,0
P.B. 141	Idem . . . . .	70,5	4,2	21,8	0	20,9	5,28	26,2	79,8	20,2
			Gem.	22,2						

aan koolzure kalk zijn. Voor de vergelijking der gehalten van den grond aan uitwisselbaar calcium resp. magnesium bij de onderzochte monsters is het daarom ook juist om deze cijfers te betrekken op den drogen en koolzure kalkvrijen grond. Verder kan men nog een correctie aanbrenge voor de verschillen, welke tusschen de onderzochte monsters in klei- en humusgehalte aanwezig zijn. De resultaten werden daartoe betrokken op een gemiddeld klei-humusgehalte van 22,2 % (hierbij wordt aangenomen, dat het basenbindend vermogen van klei een vierde gedeelte bedraagt van het basenbindend vermogen van dezelfde gewichtshoeveelheid humus).

De cijfers van kolom 5-b van Tabel 11 geven aan, dat het gehalte van den grond aan uitwisselbaar magnesium in millival per 100 g drogen en CaCO<sub>3</sub>-vrijen grond bij de monsters met hooge gehalten aan carbonaten lager is dan bij de monsters, waarvan het gehalte aan carbonaten laag is. Dit gehalte aan uitwisselbaar magnesium gaat stijgen wanneer het carbonaatgehalte beneden ongeveer 2 % is gekomen. Dit treedt ook duidelijk aan den dag, wanneer het gehalte aan uitwisselbaar magnesium in procenten van de som van calcium en magnesium wordt aangegeven. Dit relatieve gehalte aan uitwisselbaar magnesium stijgt nog belangrijk, wanneer de laatste tienden van procenten aan carbonaten uit den grond verdwijnen; bij P.B. 141, welk monster geen carbonaten meer bevat, bestaat 20 % van de som van uitwisselbaar calcium en magnesium uit uitwisselbaar magnesium, terwijl dit bij gronden met een

carbonaatgehalte boven 2 % slechts voor 8 % het geval is. Men moet bij deze beschouwingen natuurlijk niet uit het oog verliezen, dat er tusschen de verschillende monsters met ongeveer eenzelfde gehalte aan carbonaten wel kleine schommelingen in het gehalte aan uitwisselbaar magnesium kunnen optreden.

HISSINK wijst ook reeds op de stijging van het gehalte van den grond aan uitwisselbaar magnesium, wanneer de grond practisch zijn carbonaten heeft verloren, n.l. in zijn studie over de bodemkundige gesteldheid van de achtereenvolgens ingedijkte Dollardpolders <sup>1)</sup>. Er wordt echter niet de aandacht op gevestigd, dat deze stijging reeds optreedt, wanneer het gehalte aan carbonaten beneden 2 % gaat dalen. HISSINK neemt als hypothese ter verklaring van het door hem gevonden verschijnsel aan, dat er een overgang van in sterk zoutzuur oplosbaar magnesium naar uitwisselbaar magnesium zou plaats grijpen, wanneer de grond te ver ontkalkt zou geraken. Het bestaan van magnesiumcarbonaten in den grond was echter aan HISSINK onbekend. Wij staan op het standpunt, dat de stijging in het gehalte van den grond aan uitwisselbaar magnesium juist moet worden toegeschreven aan de wijze, waarop de carbonaten in den grond langzamerhand ontleden.

HISSINK wijst in genoemde publicatie verder op het verschijnsel, dat de som der uitwisselbare basen nog geenszins gaat dalen, zelfs eerder een stijging vertoont, wanneer het gehalte van den grond aan carbonaten reeds zeer laag is geworden. Bij de cijfers van kolom 5-c treedt eveneens pas een belangrijke daling in de som van uitwisselbaar calcium en magnesium op, wanneer de grond geen carbonaten meer bevat; hierbij moet niet uit het oog worden verloren, dat de sprong van 0,5 % aan carbonaten tot 0% nogal groot is. Er is echter geen sprake van een stijging van de som van uitwisselbaar calcium en magnesium. MASCHHAUPT en TEN HAVE vinden, dat de verzadigingsgraad der Dollardgronden aan basen (het V-cijfer) beneden 100 % gaat dalen, wanneer het carbonaatgehalte (oplosbaar in zoutzuur) beneden 1,5 % daalt <sup>2)</sup>; ook in deze publicatie wordt naar voren gebracht, dat alle moeilijkheden ten opzichte van dit punt nog niet zijn opgelost.

### SAMENVATTING

De carbonaten, welke van nature in zee- en rivierkleigronden aanwezig zijn, zijn voor een gedeelte uiterst moeilijk in azijnzuur (20—25 %) oplosbaar; de koolzuurgasontwikkeling, die reeds na één kwartier schudden nog slechts

<sup>1)</sup> HISSINK, D. J. De bodemkundige gesteldheid van de achtereenvolgens ingedijkte Dollardpolders. Bijdrage tot de kennis van het verouderingsproces van de zware zeekleigronden. *Versl. v. Landbk. Ond.* 41 (1935) blz. 47 (zie blz. 105 e.v.).

<sup>2)</sup> Zie noot <sup>1)</sup> van blz. 694.

langzaam plaats grijpt (zie fig. 5), is na ongeveer 1 à 2 uur schudden zóó gering geworden, dat men zeer goed kan spreken van het gehalte van den grond aan in azijnzuur oplosbare carbonaten. In zoutzuur (6 tot 8 %) zijn alle carbonaten van den grond na een schudtijd van ongeveer 2 uur in oplossing gegaan. Op het Bedrijfslaboratorium voor Grondonderzoek werd tot nog toe bij de volumetrische carbonaatbepaling volgens SCHEIBLER azijnzuur gebruikt; per 1 Sept. 1938 wordt azijnzuur door zoutzuur vervangen.

Het verschil in carbonaatgehalte van den grond volgens de zoutzuur-methode en volgens de azijnzuurmethode is afhankelijk van het carbonaatgehalte en ook van het kleigebied, vanwaar de grondmonsters afkomstig zijn. Bij hoge carbonaatgehalten kan dit verschil in sommige kleigebieden wel tot 2 à 3 % bedragen. Tabel I en fig. 4 geven hiervan een overzicht. Het genoemde verschil wordt geleidelijk minder, naarmate het carbonaatgehalte van den grond daalt. Deze vermindering gaat plotseling sneller, wanneer het totale carbonaatgehalte van den grond minder dan ongeveer 2 % gaat bedragen. Wanneer er volgens de azijnzuurmethode geen carbonaten meer in den grond aanwezig zijn, worden er ook volgens de zoutzuurmethode geen koolzure zouten meer gevonden. Het verloop van het ontledingsproces is dus zoo, dat allereerst voornamelijk de gemakkelijk aantastbare carbonaten door de zuren in den bodem worden aangetast, terwijl de moeilijk aantastbare rest slechts in geringe mate wordt ontleed; bij lage carbonaatgehalten echter wordt ook de moeilijk oplosbare rest in sterkere mate opgelost, wanneer de beschuttende werking der gemakkelijk aantastbare carbonaten is verdwenen.

Er wordt geen verschil in carbonaatgehalte van den grond gevonden tusschen de zoutzuur- en azijnzuurmethode bij eenige grondmonsters, die van lössgronden afkomstig waren. Bij humusarme duinzandgronden rondom Lisse is het verschil tusschen beide methoden wel aanwezig, maar veel kleiner dan bij de zee- en rivierkleigronden het geval is.

Bij de meeste proeven wordt onder „moeilijk aantastbare rest” verstaan het gedeelte der carbonaten, dat na een schudtijd van 1 kwartier nog niet door azijnzuur is ontleed. De ontledingssnelheid van deze moeilijk aantastbare rest door azijnzuur (uitgedrukt in procenten van de moeilijk aantastbare rest) is voor een tiental monsters uit elk van een vijftal kleigebieden bepaald. Deze tien monsters uit elk kleigebied hadden een uiteenlopend gehalte aan carbonaten. Er is geen correlatie gevonden tusschen het carbonaatgehalte van den grond en de ontledingssnelheid van de moeilijk aantastbare rest. Er worden wel verschillen gevonden in ontledingssnelheid tusschen de carbonaten der verschillende kleigebieden (zie Fig. 7). Men zal voor de verklaring van deze feiten zoowel georiënteerd moeten zijn omtrent de chemische samenstelling der carbonaten in de kleigronden als omtrent de granulaire samenstelling

daarvan. Een onderzoek naar de granulaire samenstelling der carbonaten is tot nog toe bij de onderzochte monsters niet verricht.

Het is gelukt om de adsorptief aan klei en humus gebonden basische kationen te scheiden van de koolzure zouden door behandeling van den grond met een oplossing van  $\text{BaCl}_2$  (1 n). Hoewel het oplosbaarheidsproduct van  $\text{BaCO}_3$  kleiner is dan het oplosbaarheidsproduct der carbonaten in den grond, worden deze laatste tijdens de behandeling met  $\text{BaCl}_2$  over het algemeen slechts voor een gering gedeelte in  $\text{BaCO}_3$  ongezet, zeer waarschijnlijk, omdat deze deeltjes, hoe fijn dan ook, toch nog te grof zijn om aan een snelle omzetting onderhevig te zijn. Na de behandeling van den grond met de  $\text{BaCl}_2$ -oplossing kunnen de carbonaten met zuren worden ontleed; in het zure extract kunnen de opgelost bestanddeelen worden bepaald. De gehalten van den grond aan uitwisselbaren basen (adsorptief aan klei en humus gebonden) kunnen in de  $\text{BaCl}_2$ -oplossing worden bepaald.

Er is gevonden, dat de carbonaten, welke gemakkelijk in azijnzuur oplosbaar zijn, practisch geheel uit calciumcarbonaat bestaan. In de moeilijk aantastbare rest komt naast calciumcarbonaat ook magnesiumcarbonaat voor. Het feit, dat magnesiumcarbonaat ten opzichte van calciumcarbonaat in een bepaalde verhouding voorkomt en verder ook het feit, dat de ontledingssnelheid van de moeilijk aantastbare rest der carbonaten door azijnzuur van dezelfde grootte-orde is als de ontledingssnelheid van gemalen dolomietgesteente maken het zeer waarschijnlijk, dat wij in zee- en rivierkleigronden met een calciummagnesiumcarbonaatverbinding te maken hebben, welke van dolomitischen aard is.

Het voorkomen van magnesiumcarbonaat in den grond is van sommige zijden betwist, door andere onderzoekers weer als een voldongen feit te kennen gegeven; door dit onderzoek is de aanwezigheid van magnesiumcarbonaat kwantitatief komen vast te staan.

Het gehalte van den grond aan magnesiumcarbonaat, uitgedrukt in milligramaequivalenten per 100 g grond, bedraagt practisch de helft van het gehalte aan moeilijk aantastbare rest (zie Fig. 9). Toch is de verhouding van calciumcarbonaat tot magnesiumcarbonaat in de moeilijk aantastbare rest grooter dan 1 (er wordt zelfs wel 2 gevonden); in azijnzuur gaat ook  $\text{MgCO}_3$  in oplossing. De genoemde verhouding nadert steeds meer tot 1, naar mate het carbonaatgehalte van den grond lager wordt (zie Fig. 10). Verder bestaan er in dit opzicht ook verschillen tusschen de verschillende kleigebieden. Er is een aanwijzing gevonden, dat de chemische samenstelling van de moeilijk aantastbare rest van invloed is op de aantastbaarheid daarvan. Een bewijs hiervoor en tevens een bewijs voor de veronderstelling, dat de verhouding van calciumcarbonaat tot magnesiumcarbonaat in de moeilijk aantastbare

rest van I afwijkt, kan slechts worden gegeven, wanneer men nader georiënteerd zal zijn omtrent de granulaire samenstelling der carbonaatdeeltjes en omtrent den invloed daarvan op de snelheid der ontleding.

Het gehalte van den grond aan uitwisselbaar magnesium gaat stijgen, wanneer het carbonaatgehalte gedaald is tot beneden ongeveer 2 %, dus, wanneer de moeilijk aantastbare rest in sterkere mate wordt aangetast. Dit komt vooral tot uiting in de verhouding tusschen uitwisselbaar magnesium en uitwisselbaar calcium. Bij Dollardkleigronden stijgt het gehalte van den grond aan uitwisselbaar magnesium, uitgedrukt in procenten van de som van uitwisselbaar calcium en magnesium, bij dalend carbonaatgehalte van ongeveer 8 % tot ongeveer 20 % (dit hoogste gehalte wordt gevonden in een monster, dat geen carbonaten meer bevat). Deze stijging in gehalte aan uitwisselbaar magnesium zal veroorzaakt worden, doordat de verhouding der concentraties van de bodemoplossing aan calcium en magnesium zich ten gunste van magnesium verschuift, naar mate het carbonaatgehalte gaat dalen.

## DIE ANWESENHEIT VON KALZIUM-MAGNESIUM-KARBONAT NEBEN KALZIUMKARBONAT IN TONBÖDEN UND DIE ZERSETZUNG DIESER KARBONATE UNTER DEM EINFLUSS VON SALZSÄURE, ESSIGSÄURE UND DEN BODENSÄUREN

VON

P. BRUIN

### ZUSAMMENFASSUNG

Die Frage, ob Tonböden Magnesiumkarbonat enthalten, wurde bis heute nicht entscheidend gelöst. Einige Bodenforscher nehmen ohne weiteres an, dass neben Kalziumkarbonat vielfach auch Magnesiumkarbonat im Boden vorkommt <sup>1)</sup> andere Untersucher führen dagegen Gründe dafür an, dass in den Tonböden des humiden Klima kein Magnesiumkarbonat vorkommen würde <sup>2)</sup>. Es ist uns nun gelungen um den Gehalt des Bodens an Magnesiumkarbonat neben Kalziumkarbonat kwantitativ zu bestimmen und damit den Beweis herbeizuführen, dass Meeres- und Flusstonböden tatsächlich Magnesiumkarbonat enthalten; dieser Gehalt ist ausser vom Gehalte des Bodens an Karbonaten, auch abhängig vom Tongebiete, dem die Bodenproben entnommen sind, und kann sogar 1 % betragen (siehe Abb. 8).

<sup>1)</sup> Siehe die Fussnoten 1—4 von Seite 697.

<sup>2)</sup> Siehe die Fussnoten 1—2 von Seite 698.

Es hat sich ergeben, dass die austauschfähigen Basen Kalzium und Magnesium, welche von dem Ton und dem Humus des Bodens adsorptiv festgelegt werden, gegen das Barium-Ion einer  $\text{BaCl}_2$ -Lösung ausgetauscht werden können ohne dass die Kalzium- und Magnesiumkarbonate des Bodens sich erheblich in Bariumkarbonat umwandeln, obgleich das Löslichkeitsprodukt des Bariumkarbonates kleiner ist als dasjenige der Kalzium- und Magnesiumkarbonate. Eine schnelle Umwandlung dieser Karbonate findet sehr wahrscheinlich nicht statt wegen der physikalischen und zum Teil auch chemischen Beschaffenheit dieser Verbindungen im Boden. Die Karbonate können nach der Behandlung des Bodens mit der  $\text{BaCl}_2$ -Lösung mittels Säuren zersetzt werden; der Gehalt des sauren Extraktes an Kalzium und Magnesium kann dann bestimmt werden (eine kleine Korrektion soll angebracht werden für die gelösten Mengen silikatisches Kalzium und Magnesium, wofür die Analyse auch ausgeführt wird mit einem karbonatfreien Boden).

Die Karbonate unserer Tonböden sind nur zum Teil in Essigsäure leicht löslich; ein anderer Teil ist sehr schwer in Essigsäure von 20 bis 25 % löslich und kann praktisch unlöslich in Essigsäure genannt werden.

Alle Karbonate dieser Böden werden nach einer Schüttelzeit von etwa 2 Stunden in Salzsäure von 6 bis 8 % gelöst. Wir nannten den Teil der Karbonate, welcher nach einem Schütteln während einer Viertelstunde nicht von Essigsäure gelöst wurde, den schwer angreifbaren Rest (siehe Abb. 5). Es hat sich nun ergeben, dass das in Essigsäure lösliche Karbonat nahezu ganz aus Kalziumkarbonat besteht und dass der schwer angreifbare Rest neben Kalziumkarbonat auch Magnesiumkarbonat enthält. Wir sind der Meinung, dass in unseren Tonböden eine Magnesium-Kalziumkarbonatverbindung von dolomitischer Art vorkommt, weil Kalziumkarbonat und Magnesiumkarbonat in einem bestimmten Verhältnis im schwer angreifbaren Reste vorkommen, und weiter, weil es sich ergibt, dass die Geschwindigkeit der Zersetzung dieses schwer angreifbaren Restes von Essigsäure von derselben Grösseordnung ist wie diejenige des gemahlene Dolomits (siehe Abb. 7); diese Geschwindigkeit der Zersetzung lässt sich bei der volumetrischen Kohlensäurebestimmung nach dem Verfahren von SCHEIBLER sehr leicht bestimmen. Das Verhältnis zwischen Kalziumkarbonat und Magnesiumkarbonat in dieser Verbindung kann nicht mit Sicherheit festgestellt werden ohne eine Untersuchung an zu stellen über den Feinheitsgrad der Karbonate im Boden und dessen Einfluss auf die Geschwindigkeit der Zersetzung; es ist nämlich möglich, dass der schwer angreifbare Rest neben dieser Verbindung auch noch Kalziumkarbonat enthält. Das Verhältnis zwischen Kalziumkarbonat und Magnesiumkarbonat im schwer angreifbaren Reste ist bei Tonböden mit einem hohen Gehalte an Karbonaten etwa 2 und nähert sich 1 bei Böden mit einem

niedrigen Karbonatgehalte (siehe Abb. 10). Es gibt in dieser Hinsicht Unterschiede zwischen den Bodenproben, welche den verschiedenen Tongebieten entnommen sind. Es ist noch unsicher, ob dieses Verhältnis die Geschwindigkeit der Zersetzung des schwer angreifbaren Restes beeinflusst: der Vergleich der Ergebnisse von den verschiedenen Tongebieten gibt dafür eine Hinweisung (vergleiche Abb. 7 mit Abb. 10), aber es gibt andererseits keinen Zusammenhang zwischen dieser Geschwindigkeit und dem Gehalte des Bodens an Karbonaten bzw. schwer angreifbarem Reste (siehe Abb. 6).

Der Unterschied zwischen dem Gehalte des Bodens an Karbonaten nach der Salzsäure- und der Essigsäuremethode (ein Mass für den Gehalt des Bodens an Magnesiumkarbonat) ist abhängig vom Karbonatgehalte und ist weiter auch sehr verschieden bei den verschiedenen Tongebieten (siehe Abb. 4). Dieser Unterschied wird allmählich geringer wenn der Karbonatgehalt des Bodens sich herabsetzt. Die Herabsetzung des genannten Unterschiedes nimmt aber stark zu, wenn der Karbonatgehalt unterhalb etwa 2 % gesunken ist. Die Magnesium-Kalziumkarbonatverbindung wird also in hohem Masse von den Bodensäuren zersetzt unter einem Karbonatgehalte des Bodens von etwa. 2 %. Es gibt auch in dieser Hinsicht Unterschiede zwischen den verschiedenen Tongebieten. Es lässt sich erwarten, dass der Gehalt der Bodenlösung an Magnesium relativ um so mehr zunimmt, desto stärker die Magnesium-Kalziumkarbonatverbindung zersetzt wird. Es ist weiter eine bekannte Tatsache, dass das Verhältnis zwischen den austauschfähigen Basen des Sorptionskomplexes des Bodens eine Funktion ist vom Verhältnisse der Kationenkonzentrationen in der Bodenlösung. Es hat sich denn auch bei der Untersuchung von einigen Bodenproben aus dem Dollard-Tongebiete ergeben, dass der Gehalt des Bodens an austauschfähigem Magnesium zunimmt, wenn der Karbonatgehalt unter 2 % herabgesetzt ist; dieser Magnesiumgehalt, umgerechnet in Prozenten der Summe von Kalzium und Magnesium, erhöht sich unter diesen Umständen von etwa 8 bis etwa 20 % (bei 20 % sind alle Karbonate von den Bodensäuren zersetzt).

TABEL 4

## IJsselmonde

N <sup>o</sup> .	pH	CaCO <sub>3</sub> -az	CaCO <sub>3</sub> -HCl	Humus	Zand			Klei	(b)ovengr. (c)ndergr.	Herkomst
					Grof	Fijn	Totaal			
29492	7,10	0,36	0,79	4,3	—	—	20	75	o	Smeetsland
29521	7,95	0,90	2,41	2,2	1	27	28	68	b	Sandelingen Ambacht
29495	7,75	1,40	2,96	3,1	1	20	21	73	b	Smeetsland
29420	7,85	1,40	3,34	3,0	2	30	32	62	b	Deyffelsche polder
29438	7,80	2,03	4,15	2,0	4	48	52	42	b	Zwaardijk
29479	7,75	2,40	6,07	2,9	2	35	37	54	b	Zuidenwijdsche polder
29513	7,65	4,51	7,09	2,8	2	27	29	61	b	Polder Woude
29430	7,90	5,83	8,62	2,9	1	27	28	60	b	Jan Wals buitenland
29505	7,80	6,45	9,05	2,4	1	38	39	50	b	Oost IJsselmonde
29462	7,90	8,52	10,82	1,7	4	43	47	40	o	Zuidpolder
29476	7,95	10,4	13,62	2,0	—	—	46	38	o	Zuidpolder

## Waard en Groet

97713	7,50	0,46	1,47	3,0	1	59	60	36	b	Groetpolder
97730	7,55	0,90	1,84	3,0	2	52	54	41	b	Groetpolder
97731	7,50	1,40	2,34	2,7	3	61	64	31	b	Groetpolder
97746	7,70	1,45	2,69	3,9	2	25	27	66	b	Groetpolder
96563	7,65	2,72	3,90	2,8	15	36	51	43	b	Waardpolder
96579	7,45	2,42	3,76	2,6	6	76	82	11	b	Waardpolder
97702	7,75	2,68	3,83	3,3	1	40	41	52	b	Groetpolder
97741	7,70	4,45	5,58	3,6	1	24	25	65	b	Groetpolder
96505	7,70	3,81	5,59	3,2	2	43	45	46	b	Waardpolder
96577	7,55	4,79	6,73	3,7	17	51	68	21	b	Waardpolder

## Dollard

P.B. 9	7,25	0,35	0,74	3,7	—	—	22	73	b	Proefboerderij te Nieuw-Beerta
P.B. 13	7,45	0,50	1,08	3,3	—	—	21	75	o	Idem
P.B. 2	7,65	1,1	1,81	2,8	—	—	16	79	o	Idem
O.N. 5	—	0,82	2,04	2,9	—	—	28	67	o	Oud-Nieuwland
G.O. 79	7,60	1,24	2,23	2,8	—	—	17	78	b	Nieuwland
O.N. 2	7,55	2,0	3,41	2,1	—	—	27	68	o	Oud-Nieuwland
O.N. 6	7,65	2,29	3,81	2,2	—	—	19	75	o	Oud-Nieuwland
P.B. 3	7,95	4,46	5,71	2,1	—	—	19	73	o	Proefboerderij te Nieuw-Beerta
G.O. 81	7,55	7,9	9,43	2,7	—	—	24	64	o	Reiderwolderpolder



TABEL 4 (Vervolg)

## Zeeuwsch-Vlaanderen

N <sup>o</sup> .	pH	CaCO <sub>3</sub> -az	CaCO <sub>3</sub> -HCl	Humus	Zand			Klei	(b)ovengr. (c)ndergr.	Herkomst
					Grof	Fijn	Totaal			
71306	7,70	0,55	0,83	1,6	15	52	67	31	b	Aardenburg
71637	8,12	0,66	1,74	1,6	5	61	66	31	b	Zaamslag
71653	8,02	1,52	2,55	1,8	6	47	53	43	b	Zaamslag
71651	7,85	2,64	3,34	1,2	34	46	80	16	b	Zaamslag
71621	7,88	5,87	6,37	0,7	30	43	73	20	b	Zaamslag
71646	7,95	7,92	9,80	1,2	8	56	64	25	b	Axel
71321	7,90	9,91	11,28	1,2	6	59	65	23	b	Schoondijke
69961	8,15	13,03	13,70	1,4	12	29	41	44	b	Oostburg

## Beemster

68371	7,45	0,36	0,50	4,1	0,4	34,4	35	61	b	Midden-Beemster
68390	7,60	0,87	1,23	3,4	0,4	19,5	20	76	b	Oost-Beemster
68367	7,55	1,59	1,94	4,5	0,7	34,8	36	58	b	West-Beemster
68376	7,75	2,71	3,16	3,9	0,6	30,9	32	61	b	Midden-Beemster
68366	7,80	4,28	4,41	2,8	1,0	29,6	31	62	b	Noord-Beemster
68365	7,80	5,37	6,47	3,1	0,5	27,4	28	63	b	Noord-Beemster
68364	7,95	7,11	8,43	2,4	0,6	34,4	35	55	b	Noord-Beemster
68363	7,95	8,39	10,22	2,3	0,4	29,8	30	56	b	Noord-Beemster

TABEL 5

## Lijsselmonde

N <sup>o</sup> .	Moelijk aantestb. rest in proc. CaCO <sub>3</sub>	Schudtijd in ¼ uren												CaCO <sub>3</sub> —HCl in proc. van den grond		
		1		3		6		9		12		18			21	
		a	b	a	b	a	b	a	b	a	b	a	b		a	b
		Opgelost gedeelte der carbonaten (a) resp. opgelost gedeelte van de moelijk aantastbare rest (b)														
		% t.o.v. grond	% t.o.v. aant. rest	% t.o.v. grond	% t.o.v. aant. rest	% t.o.v. grond	% t.o.v. aant. rest	% t.o.v. grond	% t.o.v. aant. rest	% t.o.v. grond	% t.o.v. aant. rest	% t.o.v. grond	% t.o.v. aant. rest	% t.o.v. grond	% t.o.v. aant. rest	
29492	0,45	0,34	0	0,36	4,4	0,39	11,1	0,41	16,5	0,44	22,2	0,48	31,1	0,49	33,3	0,79
29521	1,61	0,80	0	0,90	6,2	0,98	11,2	1,08	17,4	1,14	21,1	1,30	31,1	1,35	34,2	2,41
29495	1,68	1,28	0	1,38	6,0	1,45	10,1	1,53	14,9	1,56	16,7	1,75	28,0	1,81	31,5	2,96
29420	1,82	1,52	0	1,61	4,9	1,69	9,3	1,77	13,7	1,93	18,0	1,97	24,7	2,04	28,6	3,34
29438	2,26	1,89	0	2,03	6,2	2,11	9,7	2,20	13,7	2,26	16,4	2,42	28,5	2,47	25,2	4,15
29479	2,46	3,62	0	3,72	4,1	3,85	9,4	4,00	15,5	4,08	19,2	4,33	29,0	4,40	31,8	6,07
29513	2,70	4,39	0	4,53	5,2	4,62	8,5	4,74	13,0	4,79	14,8	5,02	23,3	5,09	25,9	7,09
29430	3,10	5,52	0	5,70	9,9	5,89	20,3	6,11	32,4	6,48	43,7	6,57	57,7	6,72	65,9	8,62
29505	2,85	6,20	0	6,29	3,2	6,38	6,3	6,54	11,9	6,59	13,7	6,79	20,4	6,86	23,2	9,05
29462	2,52	8,30	0	8,39	3,6	8,48	7,1	8,67	14,7	8,69	15,5	8,89	23,4	8,92	24,6	10,82
29476	1,71	11,91	0	12,17	15,2	12,28	21,6	12,49	33,9	12,52	35,7	12,73	47,9	12,82	53,2	13,62
Gemidd.			0		6,3		11,3		17,9		21,5		30,9		34,3	

TABEL 5 (Vervolg)

N <sup>o</sup> .	Moelijk aantastb. rest in proc. CaCO <sub>3</sub>	Schudtijd in ¼ uren												CaCO <sub>3</sub> -HCl in proc. van den grond		
		1		3		6		9		16		19			22	
		a	b	a	b	a	b	a	b	a	b	a	b		a	b
		% t.o.v. grond	% t.o.v. moelijk aant. rest	% t.o.v. grond	% t.o.v. moelijk aant. rest	% t.o.v. grond	% t.o.v. moelijk aant. rest	% t.o.v. grond	% t.o.v. moelijk aant. rest	% t.o.v. grond	% t.o.v. moelijk aant. rest	% t.o.v. grond	% t.o.v. moelijk aant. rest	% t.o.v. grond	% t.o.v. moelijk aant. rest	
97713	1,25	0,22	0	0,32	8,0	0,41	15,2	0,48	20,8	0,58	28,8	0,62	32,0	0,65	34,4	1,47
97730	1,35	0,49	0	0,59	7,4	0,71	16,3	0,81	23,7	0,92	31,8	0,96	34,8	0,99	37,0	1,84
97731	1,45	0,89	0	1,05	11,0	1,14	17,2	1,22	22,8	1,34	31,0	1,39	34,5	1,43	37,3	2,34
97746	1,41	1,28	0	1,42	9,9	1,51	16,3	1,59	22,0	1,70	29,8	1,73	31,9	1,77	34,7	2,69
96563	1,17	1,70	0	1,88	15,4	1,97	23,1	2,06	30,8	2,16	39,3	2,22	44,4	2,26	47,9	2,87
96579	1,48	2,28	0	2,41	8,8	2,53	16,9	2,66	25,7	2,78	33,8	2,83	37,2	2,87	39,9	3,76
97702	1,32	2,51	0	2,88	28,0	3,05	40,9	3,16	49,2	3,27	57,6	3,34	62,9	3,38	65,9	3,83
97741	1,77	3,81	0	3,99	10,2	4,14	18,6	4,25	24,9	4,42	34,5	4,47	37,3	4,51	39,5	5,58
96505	2,18	3,41	0	3,76	16,1	3,93	23,9	4,06	29,8	4,20	36,2	4,26	39,0	4,32	41,7	5,59
96577	2,92	3,81	0	4,18	12,7	4,32	17,5	4,41	20,5	4,50	23,6	4,55	25,3	4,57	26,0	6,73
Gemidd.		0	12,8		20,6		27,0		34,6		37,9		40,4			

TABEL 5 (Vervolg)

Dollard

N <sup>o</sup> .	Moelijk aantastb. aantastb. in proc. CaCO <sub>3</sub>	Schudtijd in ¼ uren												CaCO <sub>3</sub> -HCl in proc. van den grond
		1		3		6		10		21		25		
		a	b	a	b	a	b	a	b	a	b	a	b	
		Opgelost gedeelte der carbonaten (a) resp. opgelost gedeelte van de moelijk aantastbare rest (b)												
		% t.o.v. grond	% t.o.v. moelijk aant. rest	% t.o.v. grond	% t.o.v. moelijk aant. rest	% t.o.v. grond	% t.o.v. moelijk aant. rest	% t.o.v. grond	% t.o.v. moelijk aant. rest	% t.o.v. grond	% t.o.v. moelijk aant. rest	% t.o.v. grond	% t.o.v. moelijk aant. rest	
P.B. 9	0,53	0,21	0	0,24	5,7	0,28	13,2	0,30	17,0	0,38	32,1	0,40	35,8	0,74
P.B. 13	0,68	0,40	0	0,46	8,8	0,51	16,2	0,55	22,1	0,66	38,2	0,68	41,2	1,08
P.B. 2	0,92	0,89	0	0,94	5,4	1,00	12,0	1,05	17,4	1,18	31,5	1,21	34,8	1,81
O.N. 5	1,32	0,72	0	0,81	6,8	0,89	12,9	0,95	17,4	1,09	27,3	1,14	31,8	2,04
G.O. 79	1,10	1,13	0	1,19	5,5	1,24	10,0	1,28	13,6	1,39	23,6	1,43	27,3	2,23
O.N. 2	1,47	1,94	0	2,02	5,4	2,09	10,2	2,14	13,6	2,32	25,9	2,38	29,9	3,41
O.N. 6	1,40	2,41	0	2,52	7,9	2,59	12,9	2,66	17,9	2,81	28,6	2,88	33,6	3,81
P.B. 3	1,36	4,35	0	4,44	6,6	4,53	13,2	4,63	20,6	4,85	36,8	4,92	41,9	5,71
G.O. 81	2,03	7,40	0	7,49	4,4	7,61	10,3	7,71	14,3	8,01	30,0	8,11	35,0	9,43
Gemidd.			0		6,3		12,3		17,1		30,4		34,6	

TABEL 5 (Vervolg)

## Zeeuwsch-Vlaanderen

N <sup>o</sup> .	Schudtijd in ¼ uren												CaCO <sub>3</sub> — HCl in proc. van den grond		
	1		3		6		10		16		18			21	
	a	b	a	b	a	b	a	b	a	b	a	b		a	b
	Opgelost gedeelte der carbonaten (a) resp. opgelost gedeelte van de moelijk aantastbare rest (b)														
	% t.o.v. grond	% t.o.v. moelijk aant. rest	% t.o.v. grond	% t.o.v. moelijk aant. rest	% t.o.v. grond	% t.o.v. moelijk aant. rest	% t.o.v. grond	% t.o.v. moelijk aant. rest	% t.o.v. grond	% t.o.v. moelijk aant. rest	% t.o.v. grond	% t.o.v. moelijk aant. rest	% t.o.v. grond	% t.o.v. moelijk aant. rest	
71306	0,47	0	0,51	11,1	0,54	19,4	0,57	27,8	0,61	38,9	0,62	41,7	0,64	47,2	
71637	0,54	0	0,56	1,7	0,62	6,7	0,70	13,3	0,83	24,2	0,87	27,5	0,92	31,7	
71653	1,34	0	1,43	7,4	1,50	13,2	1,56	18,2	1,66	26,4	1,70	28,9	1,74	33,1	
71651	2,24	0	2,40	14,5	2,47	20,9	2,52	25,5	2,60	32,7	2,63	35,5	2,66	38,2	
71621	5,39	0	5,56	17,3	5,64	25,5	5,71	32,7	5,81	42,9	5,84	45,9	5,87	49,0	
71646	7,73	0	7,83	4,8	7,93	9,7	8,01	14,5	8,16	20,8	8,24	24,6	8,31	28,0	
71321	9,58	0	9,64	3,5	9,71	7,6	9,75	10,0	9,88	17,6	9,89	18,2	9,94	21,2	
69961	12,51	0	12,61	8,4	12,70	16,0	12,75	20,2	12,95	37,0	13,00	41,2	13,02	42,9	
Gemidd.		0		8,6		14,9		20,3		30,1		32,9		36,4	

TABEL 5 (Vervolg)

## Beemster

N <sup>o</sup> .	Moelijk aantastb. rest in proc. CaCO <sub>3</sub>	Schudtijd in ¼ uren												CaCO <sub>3</sub> —HCl in proc. van den grond		
		1		3		6		10		16		18			21	
		a	b	a	b	a	b	a	b	a	b	a	b		a	b
		Opgelost gedeelte der carbonaten (a) resp. opgelost gedeelte van de moelijk aantastbare rest (b)														
		% t.o.v. grond	% t.o.v. moelijk aant. rest	% t.o.v. grond	% t.o.v. moelijk aant. rest	% t.o.v. grond	% t.o.v. moelijk aant. rest	% t.o.v. grond	% t.o.v. moelijk aant. rest	% t.o.v. grond	% t.o.v. moelijk aant. rest	% t.o.v. grond	% t.o.v. moelijk aant. rest	% t.o.v. grond	% t.o.v. moelijk aant. rest	
68371	0,23	0,27	0	0,28	4,3	0,29	8,7	0,31	17,4	0,33	26,1	0,34	30,4	0,34	30,4	0,50
68390	0,35	0,88	0	0,91	8,6	0,95	20,0	0,99	31,4	1,05	48,6	1,07	54,3	1,08	57,1	1,23
68367	0,60	1,34	0	1,42	13,3	1,48	23,3	1,52	30,0	1,56	36,7	1,58	40,0	1,62	46,7	1,94
68376	0,79	2,37	0	2,44	8,9	2,50	16,4	2,57	25,3	2,67	38,0	2,70	41,8	2,74	46,8	3,16
68366	0,77	3,64	0	3,77	16,9	3,85	27,3	3,94	39,0	4,03	50,6	4,08	57,1	4,15	66,2	4,41
68365	1,25	5,22	0	5,34	9,6	5,46	19,2	5,56	27,2	5,69	37,6	5,76	43,2	5,84	49,6	6,47
68364	1,46	6,97	0	7,17	13,7	7,29	21,9	7,37	27,4	7,56	40,4	7,62	44,5	7,71	50,7	8,43
68363	2,16	8,06	0	8,23	7,9	8,43	17,1	8,55	22,7	8,75	31,9	8,85	36,6	8,93	40,3	10,22
Gemidd.			0		10,4		19,2		27,6		38,7		43,5		48,5	

