

BODEMKUNDIG INSTITUUT GRONINGEN.

DE METHODIEK VAN DE HUMUSBEPALINGEN,

DOOR

IR. C. SPITHOST.

(Ingezonden 28 Juli 1932.)

§ 1. Overzicht van de verschillende methoden ter bepaling van het gehalte aan organische stof (humus) in den grond.

In het voorgaande artikel ⁴⁾ werd er reeds op gewezen, dat al de methoden ter bepaling van het totale gehalte aan organische stof neerkomen op een oxydatie van dit bestanddeel. Het verschil tusschen de methoden van onderzoek is de wijze, waarop de oxydatie wordt uitgevoerd.

Er bestaat nog een ander punt van verschil tusschen de gebruikelijke methoden van humusbepaling. Terwijl met sommige methoden het koolstofgehalte van den grond bepaald wordt en men hieruit het humusgehalte berekent, trachten andere methoden het gehalte aan organische stof als zoodanig vast te stellen. Bij de laatstgenoemde groep van methoden is het totale gewichtsverlies na oxydatie een maat voor het humusgehalte. Een derde groep van methoden gaat na, hoeveel zuurstof er voor de oxydatie van de humus noodig is. Nemen we aan, dat deze zuurstof equivalent is met de zuurstof, noodig voor de oxydatie van de koolstof van den grond tot koolzuur, dan komt deze derde groep van methoden dus eigenlijk neer op een indirecte bepaling van het koolstofgehalte van den grond.

De verschillende methoden zijn in onderstaand schema vereenigd.

I. „droge” oxydatie (verbranding)	a. koolstofbepaling	elementairanalyse	1
		methode-JENSEN	2
	b. directe humusbepaling uit het gloeiverlies.....		3
II. „natte” oxydatie (oxydatie)	c. waterstofperoxyde	directe humusbepaling uit het gewichtsverlies.....	4
		koolzuur (koolstof) be- paling	5
	d. kaliumperman- ganaat	koolzuur (koolstof) be- paling	6
		zuurstof (koolstof) be- paling	7
		koolzuur (koolstof) bepaling...	8
	e. chroomzuur	zuurstof (koolstof) bepaling.....	9

100/59

Al naar gelang de oxydatie langs de natte of langs de droge weg gebeurt, kunnen we de verschillende methoden van onderzoek in twee groepen splitsen.

I. „Droge” oxydatie kan eigenlijk beter verbranding genoemd worden. De verschillende methoden, die tot deze groep behooren, laten zich weer in twee ondergroepen splitsen. Bij groep *a.* wordt tijdens de verbranding de hoeveelheid koolstof, die als koolzuur ontwijkt, bepaald. Dit koolzuur wordt op een tweetal afwijkende wijzen uit de humus ontwikkeld en wel:

1. volgens de elementairanalyse en
2. volgens de methode-JENSEN (zie onder).

Groep *b.* heeft maar één vertegenwoordiger. De bepaling van het humusgehalte uit het gloeiverlies is één van de meest directe methoden van humusbepalingen die we kennen.

II. De „natte” oxydatie zou men waarschijnlijk beter oxydatie zonder meer kunnen noemen. Bij het humusonderzoek worden een drietal oxydatiemiddelen gebruikt:

- c.* waterstofperoxyde;
- d.* kaliumpermanganaat en zwavelzuur;
- e.* kaliumbichromaat (of een ander bichromaat) en zwavelzuur.

Voeren we de oxydatie uit met waterstofperoxyde, dan is het gewichtsverlies een maat voor de hoeveelheid geoxydeerde humus (methode 4). Echter dienen we niet uit het oog te verliezen, dat waterstofperoxyde altijd een droogrest (conserveeringsmiddel?) bevat. Hiermee dient men dus rekening te houden. Daarnaast kunnen we de hoeveelheid koolzuur bepalen, die zich tijdens de oxydatie ontwikkelt en hieruit het humusgehalte berekenen. Deze methode is aangegeven onder 5.

Ook indien we de organische stof gaan oxydeeren met kaliumpermanganaat en zwavelzuur, kunnen we de humus op twee wijzen bepalen. Evenals bij de oxydatie met waterstofperoxyde, kunnen we ook hier de hoeveelheid koolzuur bepalen, die zich uit de organische stof ontwikkelt (methode 6). Echter is het ook mogelijk de hoeveelheid kaliumpermanganaat te bepalen, die voor de oxydatie van de organische stof verbruikt is (methode 7). Deze methode komt dan dus neer op een bepaling van de zuurstof, noodig voor de oxydatie. In den regel wordt hierbij aangenomen, dat deze zuurstof even groot is als de

hoeveelheid, noodig voor de oxydatie van de koolstof tot koolzuur. Zooals reeds werd opgemerkt, komt deze methode dan dus eigenlijk neer op een indirecte koolstofbepaling.

Soortgelijke humusbepalingen zijn mogelijk, indien we de organische stof gaan oxydeeren met chroomzuur. De bepaling van het humusgehalte uit de hoeveelheid koolzuur, die zich bij oxydatie met chroomzuur uit de organische stof vormt, wordt meestal aangeduid met de humusbepaling volgens KNOP (methode 8).

Eenzoo zouden we de laatste methode (methode 9), waarbij de hoeveelheid chroomzuur bepaald wordt, die tijdens de oxydatie van de humus ontleeft, de methode SCHOLLENBERGER ¹³⁾ kunnen noemen.

Van de in bovenstaand schema genoemde methoden, zullen uitvoerig een drietal besproken worden en wel de methoden genoemd onder 1, 3 en 7. Deze drie humusbepalingen zijn op het Bodemkundig Instituut onderling uitvoerig met elkander vergeleken. Toch lijkt het mij gewenscht, methode 2 hier kort nader aan te geven.

JENSEN ⁶⁾ brengt den te onderzoeken grond (gemengd met zwavel) in een bombe, die gevuld is met gecompriëerde zuurstof. Door middel van een electrische vonk wordt de organische stof aangestoken. De hitte, die door de verbranding ontstaat, is volgens JENSEN voldoende om de organische stof volledig over te voeren in koolzuur. Dit koolzuur wordt in de loog, die zich in de bombe bevindt, opgevangen en daarna bepaald. De werkwijze van JENSEN komt dus eigenlijk neer op een koolstofbepaling.

De methode van JENSEN lijkt uiterst eenvoudig in uitvoering, maar vereischt een nogal kostbare apparatuur. Beschouwt men de gepubliceerde cijfers in verband met de resultaten, die in het eerste artikel ⁴⁾ vermeld zijn, dan krijgt men den indruk, dat de organische stof van den grond in de bombe niet volledig tot koolzuur geoxydeerd wordt. De humuscijfers, bepaald volgens de methode-JENSEN, zijn namelijk practisch gelijk aan de gehalten aan humus, die met de methode-HISSINK (gloeiverlies-humus) verkregen zijn. In den regel zijn de cijfers van JENSEN zelfs iets lager. Uit de resultaten, die vermeld zijn in het eerste artikel, blijkt evenwel, dat de gloei-humus-cijfers (bepaald volgens de methode-HISSINK), iets lager zijn dan de humusgehalten, berekend uit het koolstofgehalte van de elementairanalyse. Te verwachten is dus, dat volgens de methode-JENSEN lagere koolstof-cijfers gevonden worden dan volgens de elementairanalyse. In overeenstemming hiermee is het feit, dat de koolstofbepaling volgens methode-JENSEN even hoge cijfers geeft, als de koolstofbepaling volgens methode-KNOP. Talrijk immers zijn de onderzoeken, waarbij aangetoond is, dat met chroomzuur de organische stof van den grond niet volledig in koolzuur wordt overgevoerd.

§ 2. Humusbepaling met behulp van de elementairanalyse.

(Methode n°. 1.)

Algemeen zijn de verschillende onderzoekers het er over eens, dat de meest-nauwkeurige methode ter bepaling van het koolstofgehalte van den grond, de elementairanalyse is. Onlangs is dit nog aangetoond door WAKSMAN en STEVENS¹⁵⁾. Toch wordt de methode zeer weinig gebruikt. Dit vindt waarschijnlijk zijn verklaring in het feit, dat de verschillende wijzen, waarop de elementairanalyse tot dusver bij het grondonderzoek wordt toegepast, tamelijk lastig zijn in uitvoering. Herhaaldelijk komt het voor, dat analyses mislukken door gebrek aan routine.

Vaak wordt in de literatuur aangegeven, dat de methode-KNOP (oxydatie met chroomzuur) sneller in uitvoering is dan de elementairanalyse en dit wordt dan als motief aangenomen, waarom de elementairanalyse niet is toegepast, terwijl in den regel wel erkend wordt, dat de resultaten, die met de methode-KNOP verkregen worden, meestal te laag zijn. Evenwel duurt de oxydatie met chroomzuur niet korter dan de verbranding in de verbrandingsbuis bij de elementairanalyse. Daarenboven is het gebruik van een verbrandingsbuis met zuurstof overdragende contactmassa bij de methode-KNOP noodzakelijk, indien we de zekerheid willen hebben, dat alle koolstof in koolzuur overgevoerd wordt, zooals onder meer blijkt uit de onderzoekingen van GEHRING³⁾. Ten slotte gebeurt de bepaling van de hoeveelheid koolzuur bij de methode-KNOP precies op dezelfde wijze als bij de elementairanalyse, zoodat het moeilijk is in te zien, dat de elementairanalyse meer tijd vraagt dan de methode-KNOP.

In principe komen de verschillende methoden van elementair-analyse hierop neer, dat de te onderzoeken stof verbrand wordt in een gasstroom. De verbrandingsgassen worden geleid over een zuurstofoverdragende contact-massa, waardoor de organische verbindingen volledig geoxydeerd worden tot koolzuur; het koolzuur wordt daarna gewichtsanalytisch of maatanalytisch bepaald.

Oorspronkelijk werd als zuurstofoverdrager koperoxyd gebruikt. Als gasstroom werd zoowel lucht als zuurstof toegepast. Al deze modificaties hebben gemeen, dat ze uiterst lastig zijn in uitvoering, vooral door het feit, dat de koolstof dikwijls niet kwantitief geoxydeerd wordt tot koolzuur. DENNSTEDT²⁾ gebruikte platina als zuurstofoverdragende contactmassa, terwijl over de te verbranden stof zuurstof geleid werd. Toch blijkt ook bij deze methode, dat de oxydatie van CO tot CO₂ nog zeer gebrekkig verloopt. Herhaaldelijk komt het voor, dat het waschfleschje met palladiumchloruur troebel wordt door koolmoonoxyde. Dan is dus niet alle koolstof in koolzuur over-

gevoerd en de analyse onbetrouwbaar. Dit kan reeds veroorzaakt worden door kleine fouten in de snelheid van verbranding of van toevoer van de zuurstofstroom. DENNSTEDT tracht deze laatste bron van fouten te voorkomen, door een ingewikkeld systeem van zuurstoftoevoer te gebruiken. Dit geeft inderdaad verbetering, maar ondanks deze voorzorgen eischt de methode zeer veel routine, terwijl de verbranding langzaam en gelijkmatig moet gebeuren.

Veel eenvoudiger wordt de koolstofbepaling, indien we gebruik maken van mangaanperoxyde (MnO_2) als zuurstofoverdragende contactmassa. Het is de methode van elementairanalyse, zooals die is uitgewerkt door TER MEULEN en HESLINGA ⁹⁾.

De methode-Ter Meulen.

Hoewel de methode, zooals TER MEULEN die beschrijft, zonder meer is te gebruiken ter bepaling van het gehalte aan koolstof van den grond, zijn enkele kleine wijzigingen bij toepassing op het grondonderzoek wenschelijk gebleken. In onderstaande beschrijving wordt aangegeven, hoe de methode op het Bodemkundig Instituut wordt toegepast.

Als gasstroom werd een luchtstroom gebruikt. Dit is volgens de opgaven van TER MEULEN ook heel goed mogelijk en op zijn laboratorium wordt het dan ook in den regel gedaan. Wel wordt aangegeven, dat bij gebruik maken van een zuurstofstroom de katalysator langer mee kan. Op het Bodemkundig Instituut bleek echter, dat het voorkwam, dat er meer dan vijftig bepalingen gedaan konden worden, zonder dat het noodig was de katalysator te vernieuwen. Daarom heeft de verbranding in een luchtstroom plaats gehad.

De methode laat zich het gemakkelijkst bespreken aan de hand van figuur 1. Door een drietal pijlen is de richting aangegeven van den gasstroom in het toestel. De lucht wordt in het waschfleschje met kaliloog (*a*) grootendeels van koolzuur bevrijd. De laatste sporen koolzuur worden in den chloorcalciumtoren (*b*) vastgelegd. Van dezen toren is het onderste deel gevuld met kaliloog. Daarna moet de luchtstroom nog door een kolom natronkalk en chloorcalcium strijken. Eigenlijk behoeft de toren geen chloorcalcium te bevatten. Immers, we bepalen alleen de koolstof als koolzuur. Het hindert voor de bepaling dus niet of de lucht, waarmee gewerkt wordt, niet volkomen droog in de verbrandingsbuis binnentreedt. Toch is het wel wenschelijk om ook chloorcalcium in den toren te hebben. Dan zijn we er zeker van, dat de lucht, die door het toestel gestuurd wordt, droog is en we loopen minder kans, dat de zuurstofoverdragende contactmassa hare werkzaamheid door vochtig worden verliest.

Bevrijd van koolzuur en water treedt daarna de lucht in de verbrandingsbuis (*c*), waarin bij *e*. het porcelein schuitje met de te verbranden stof geplaatst is. Deze verbrandingsbuis steekt voor de helft in een oventje. Bij verhitting wordt de koolstof in deze verbrandingsbuis volledig overgevoerd in koolzuur, terwijl de eventueel aanwezige zwavel-, halogeen- en stikstofverbindingen worden vastgelegd. Uit de verbrandingsbuis treedt dus alleen, behalve de overmaat van de ingevoerde lucht, waterdamp en koolzuur, ontstaan door verbranding van de te onderzoeken stof. Het water wordt vastgehouden door de U-buisjes *j*. en *k*., die gevuld zijn met calciumchloride. Het koolzuur wordt in *l*. en *m*. gebonden. Van elk der beide laatstgenoemde buisjes is het linkerbeen gevuld met natronkalk, om het koolzuur te binden, terwijl het hierbij ontstane water wordt vastgehouden door de chloorcalcium, dat een gedeelte van het rechterbeen vult. Om de snelheid van den luchtstroom te controleren is ten slotte nog een verklikker (*n*) ingeschakeld.

Beschrijving van de gebruikte toestellen.

Het waschfleschje (*a*) is van gewone constructie. Elk klein fleschje met een iets wijde hals kan hiervoor geschikt gemaakt worden. Natuurlijk kan ook een meer hoog model waschflesch gebruikt worden. Dan wordt evenwel de verbinding met de chloorcalciumtoren tamelijk lang, waardoor meer kans op lekkage ontstaat. Vooral indien met een aspirator (dus zuiglucht) gewerkt wordt, is het wenschelijk, om weinig kaliloog in het waschfleschje te brengen, zoodat de onderdruk in het toestel maar zeer gering behoeft te zijn. Hetzelfde geldt voor de chloorcalciumtoren; ook hier dus weinig kaliloog, zoodat de lucht den tegendruk hiervan gemakkelijk kan overwinnen. De kaliloog, die gebruikt werd, bevatte op 100 cm³ gedestilleerd water ongeveer 150 gram KOH. De vulling van den droogtoren blijkt verder uit de figuur. Het spreekt vanzelf, dat de natronkalk onder komt en door een laag calciumchloride wordt afgedekt.

In den regel worden bij de andere koolstofbepalingen volgens de elementairanalyse soortgelijke maatregelen toegepast om de lucht vrij van koolzuur en droog te maken. Het groote verschil dat er is tusschen de tot dusver gebruikelijke methoden en de koolstofbepaling volgens TER MEULEN schuilt evenwel in de verbrandingsbuis. Meestal vindt men aangegeven een verbrandingsbuis van moeilijk smeltbaar glas te gebruiken. TER MEULEN verkiest doorzichtig kwarts. Natuurlijk is een glazen buis ook wel te gebruiken; evenwel heeft dit nadeelen. In de eerste plaats moet er, in verband met de plaatselijke verhitting van de buis, zeer voorzichtig mee worden omgegaan. Ook onder in acht nemen van alle mogelijke voorzorgen kan heel vaak toch nog niet voorkomen worden,

dat de buis springt. Daarbij komt nog, dat een glasbuis tamelijk spoedig zoodanig gaat aanslaan, dat de buis vrijwel ondoorzichtig wordt. Een kwartsbuis daarentegen heeft een vrijwel onbeperkte levensduur. Wel slaat de buis op den duur iets aan, maar deze aanslag is in den regel wel in die mate te verwijderen, dat de buis voldoende doorzichtig blijft. Ten slotte is de apparatuur in fig. 1 ingesteld op het gebruik van een kwartsbuis. Indien een glazen verbrandingsbuis genomen wordt, moet de verbrandingsinstallatie eenige uitbreiding ondergaan. Terwijl DENNSTEDT een verbrandingsbuis voorschrijft van ± 80 cm lengte is bij de methode-TER MEULEN een buis met een lengte van 32 cm voldoende. De diameter van de buis is overal even groot en genomen op 1,5 cm. Een buis van een diameter van 1 cm is intusschen ook wel te gebruiken. Een nauwere buis heeft evenwel het bezwaar, dat er kleinere hoeveelheden grond in bewerking kunnen worden genomen. Hoewel het bij het onderzoek van zuivere chemicaliën niet noodig is veel materiaal in onderzoek te nemen en in vele gevallen zelfs niet wenschelijk, is het bij het grondonderzoek eenigszins anders gesteld. Grond is in den regel zeer ongelijkmatig van samenstelling. Bovendien kan bij verschillende gedroogde gronden vrij gemakkelijk ontmenging optreden. Om deze redenen is het wenschelijk bij grondonderzoek niet te weinig materiaal in bewerking te nemen. Nemen we nu een verbrandingsbuis met een diameter van 1 cm, dan kan van zandgronden in den regel niet meer in bewerking worden genomen dan 1,5 gram. Bij klei- en veengronden is de hoeveelheid, die in een buis van 1 cm diameter gebracht kan worden, evenwel aanmerkelijk kleiner. Een verbrandingsbuis van 1,5 cm maakt het intusschen mogelijk, dat er in den regel voor één verbranding meer dan 1 gram van klei- en veengronden gebruikt kan worden. Een wijde buis heeft bovendien nog het voordeel, dat deze een grootere hoeveelheid katalysator (MnO_2) kan bevatten. De vulling hoeft dan dus minder vaak vernieuwd te worden.

De te verbranden stof wordt afgewogen in een porceleinen schuitje van 7 à 8 cm lengte. Het schuitje wordt tot op ongeveer 1 cm afstand van het oventje in de buis geschoven.

Het is mogelijk, dat bij gebruik van platinaschuitjes, die bij dezelfde uitwendige grootte een grootere inhoud kunnen hebben, volstaan kan worden met een buis van een middellijn van 1 cm. Wat we nu op den prijs van de verbrandingsbuis besparen, moeten we dan evenwel weer besteden aan de platina gloeischuitjes. Daarenboven laten porceleinen schuitjes zich veel gemakkelijker reinigen dan schuitjes van platina.

Voor zoover de buis in het oventje steekt bevat deze de stoffen, die de koolstof volledig moeten oxydeeren tot koolzuur en de hinderlijk vluchtige bestanddeelen zooals chloor, stikstof en zwavel vast moeten leggen. Deze

vulling is opgenomen tusschen twee proppen uitgegloeid asbest en bestaat uit een mengsel van ongeveer gelijke volumina (mangaandioxyde (Mn O_2) en loodperoxyde (Pb O_2). Het nadeel van de asbestproppen, dat ze moeilijk water-vrij te maken zijn, vervalt bij het grondonderzoek, omdat het water bij dit onderzoek toch niet bepaald wordt. Worden wel waterbepalingen gedaan, dan kunnen in plaats van asbestvezels beter proppen van zilverdraad genomen worden. Deze zijn gemakkelijker watervrij te krijgen. Men kan er dus sneller en zuiverder mee werken.

Het cardinale punt is het mangaandioxyde (Mn O_2). Vooral uit de onderzoekingen van PIETERS¹¹⁾ blijkt, dat deze stof in staat is reeds bij kamertemperatuur een niet te snelle stroom koolmoonoxyde kwantitatief over te voeren in kooldioxyde. Echter zien we uit dit onderzoek ook de groote verschillen, die optreden als we MnO_2 gebruiken, dat op verschillende manieren bereid is. Het zijn niet alleen de chemische eigenschappen, die hierbij een rol spelen, maar ook de physische. De beste resultaten verkreeg PIETERS met MnO_2 , dat bereid was op de wijze, zooals aangegeven wordt door SAUERBIER¹²⁾. Een soortgelijke bereidingswijze vinden we bij WHITESELL en FRAZER¹³⁾.

Het MnO_2 , dat voor dit onderzoek gebruikt is, werd op dezelfde manier bereid. Aan een bepaalde hoeveelheid mangaansulfaat wordt een equivalente hoeveelheid kaliumpermanganaat toegevoegd, nadat de oplossing van mangaansulfaat met salpeterzuur is aangezuurd. Het kaliumpermanganaat kan worden toegevoegd in den vorm van fijn verdeeld poeder, maar ook als geconcentreerde oplossing. Er ontstaat nu een neerslag van MnO_2 volgens de formule



De sulfaten moeten worden uitgewasschen. Dit gaat het beste door herhaald decanteeren met heet gedestilleerd water. Doordat we in den regel een groote hoeveelheid tegelijk maken, kost filtreren en uitwasschen veel meer werk. Het uitwasschen van de sulfaten gelukt eerst na herhaaldelijk decanteeren. Zijn de sulfaten verdwenen, dan duurt het tamelijk lang, voordat het neerslag bezinkt en de bovenstaande vloeistof volkomen helder is. Het MnO_2 wordt nu tot droog ingedampt en gedurende een half uur op een zandbad gedroogd bij 300° . Het mangaanperoxyd is nu gedroogd tot een zeer poreuzen koek. Het is wenschelijk dezen koek in zoo groot-mogelijke stukken te verkruielen. De brokken op zichzelf zijn voldoende poreus en maken het mogelijk de buis vrijwel geheel te vullen, terwijl de vulling toch gemakkelijk een gasstroom met voldoende snelheid doorlaat.

Het loodperoxyd (PbO_2) kan betrokken worden van MERCK. Indien men

er bij vermeldt, dat het moet dienen voor de elementairanalyse, krijgt men een preparaat, dat voldoende zuiver is.

Voor het onderzoek naar het koolstofgehalte van den grond moeten we de verbrandingsgassen bij die temperatuur in aanraking brengen met MnO_2 , waarbij de katalytische eigenschappen zoo groot mogelijk zijn. Wel is door PIETERS aangetoond, dat MnO_2 reeds bij kamertemperatuur in staat is een niet te snelle stroom CO kwantitatief tot koolzuur te oxydeeren, doch deze onderzoeker geeft ook aan, evenals WHITESELL en FRAZER, dat vocht de katalysator onwerkzaam maakt. We dienen dus in ieder geval de katalysator te verhitten tot boven 100° , om zoodoende het water geen gelegenheid te geven op het MnO_2 te condenseeren. Echter moeten we ook niet uit het oog verliezen, dat bij 450° het MnO_2 begint te ontleden en overgaat in het helgele Mn_2O_4 . Hierbij gaan zijn zuurstof overdragende eigenschappen verloren. Het beste kunnen wij de katalysator brengen op een temperatuur van ongeveer 400° .

Bij het onderzoek van grond bestaat de mogelijkheid, dat er bij verhitting naast koolstof ook nog chloor, zwavel en stikstof ontwijkt. De halogenen worden vastgelegd door PbO_2 bij $\pm 400^\circ$. Door onze katalysator met loodperoxyde te mengen, zijn we deze verbindingen dus kwijt. Dit is evenwel niet het geval met zwavel. Wel wordt een groot deel van de zwavel door PbO_2 gebonden; kwantitatief wordt deze stof echter door MnO_2 van een lagere temperatuur vastgelegd. Stikstof wordt gedeeltelijk door PbO_2 bij 400° gebonden. Volledig wordt de stikstof evenwel vastgehouden door PbO_2 van $\pm 100^\circ$. De verbrandingsgassen moeten dus in aanraking gebracht worden met een mengsel van MnO_2 en PbO_2 bij 400° en bij 100° . Ik heb deze kwestie technisch opgelost, door een oventje te vervaardigen zooals dat is aangegeven onder f. in figuur 1. Dit oventje is gemaakt van asbest, heeft een totale lengte van 15 cm, een breedte en een hoogte van 6 cm en is verdeeld in twee kamers: één van 11 cm en één van 4 cm lengte. In den bodem van de grootste kamer is een rond gat gemaakt van 2 cm diameter, waar een brander onder gezet kan worden. Deze afdeeling wordt op een temperatuur gebracht van $\pm 400^\circ$. In het deksel zitten 2 ronde gaten van ieder 1 cm diameter: één voor de afvoer van de verbrandingsgassen, terwijl in de tweede een stikstofthermometer gestoken kan worden, voor het aflezen van de temperatuur. De directe verwarming van de vlam op de verbrandingsbuis is afgeschermd door een stukje asbest, dat dakvormig gebogen is. Het kleine kamertje wordt door uitstralen en ventileeren op een temperatuur van ongeveer 100° gebracht. Voor dit doel is in den bodem een gat gemaakt van twee centimeter diameter waarin een buisje hangt van ongeveer 5 cm lengte. Hierdoor treedt onder in deze afdeeling zeer weinig van de sterk verwarmde lucht, die zich vlak onder het oventje bevindt, terwijl

bovendien de trek in dit kamertje bevorderd wordt. In het deksel is een gat gemaakt van 1 cm diameter, dienende voor de ventilatie. Dit laatste gat maakt het bovendien mogelijk de temperatuur in deze afdeeling van het oventje te meten.

Hoe het oventje gemaakt kan worden, is gemakkelijk na te gaan aan de hand van figuur 2. De stukken asbest worden geknipt in den vorm, zooals op de teekening is aangegeven. Nadat het stuk *a*. flink in water geweekt is, wordt het omgebogen volgens de stippellijn (.....), zoodat een doos gevormd wordt. In de doos, bij de (— · — · — ·) komt het tusschenschot *b*. te staan, waardoor de doos in twee afdeelingen gesplitst wordt. Over het gat in de grootste afdeeling wordt een stuk asbest gezet, dat dakvormig gebogen is, terwijl in het gat van de kleinste kamer een buisje van ongeveer 5 cm lengte wordt gehangen. Het deksel is aangegeven in figuur 2 door de teekening *c*. Het geheel kan het best geplaatst worden op een statief, dat gemaakt is van hoekijzer en waarin het oventje precies past. De hoogte van dit statief moet 15 à 20 cm zijn, al naar de hoogte van de branders, die voor de analyse zullen worden gebruikt.

Met deze installatie zijn zeer gemakkelijk de gewenschte temperaturen te bereiken en voldoende constant te houden. Het verdient aanbeveling om voor de verwarming van het oventje gebruik te maken van een klein model bunsenbrander. Er is slechts een kleine vlam noodig om de gewenschte temperatuur te bereiken. Bij gebruik van een normale brander moet deze zoo laag gesteld worden, dat de kans op inslaan van de vlam tamelijk groot kan worden.

Bij de uitvoering van de analyse moet er voor gezorgd worden, dat de adsorbtieapparaten dezelfde temperatuur houden. Het beste is het daarom, dat de balans in hetzelfde vertrek is opgesteld als de verbrandingsinstallatie. In het werkvertrek moet dan de temperatuur zoo constant mogelijk gehouden worden. Het is daarom wenschelijk bij de balans een thermometer neer te hangen. Bovendien moet vermeden worden dat door de uitstraling van het oventje de natronkalkbuisjes verwarmd worden. Het gedeelte van de oven, dat naar de adsorbtieapparaten is toegekeerd, krijgt geen hoogere temperatuur dan 100°. De lucht direct onder het oventje wordt evenwel veel hooger verhit. Het is daarom noodzakelijk om tegen het oventje een scherm van asbest of carton te plaatsen, zooals in figuur 1 is aangegeven door *g*.

In den regel bepalen we alleen het koolstofgehalte van den grond. Omdat de waterbepaling achterwege blijft is het wenschelijk hiervan zoo weinig mogelijk in de chloorcalciumbuisjes op te vangen. Hoe minder water hierin wordt vastgehouden, des te langer is de levensduur van de buisjes. Nu zijn er U-buisjes in den handel, waarvan één der zijbuisjes tot een bolletje is verwijfd. In dit

bolletje kunnen vrij groote hoeveelheden water worden opgevangen. Tamelijk lastig is het evenwel dit water hieruit te verwijderen. Veel gemakkelijker wordt één en ander indien we het buisje dat de verbinding vormt tusschen de verbrandingsbuis en het eerste chloorcalciumbuisje bolvormig gaan verwijderen (figuur 1, letter *h*). Gaan we van deze bolbuisjes met stop eenige in reserve houden, dan kunnen we na elke analyse het bolbuisje door een droge vervangen. Het gebruikte bolbuisje heeft, onder de verbrandingsbuis op de werktafel gelegd, prachtig de gelegenheid te drogen. Door deze toepassing blijft het aantal verbindingen in het toestel evengroot, hebben we maar één model U-buisjes noodig, zoodat deze willekeurig verwisseld kunnen worden en gaan de chloorcalciumbuisjes langer mee.

De U-buisjes met chloorcalcium zijn van een gewoon model. Alleen in het rechter been hoeft de calciumchloride met een wattenprop afgesloten te worden. Deze watten dienen immers om te verhinderen dat fijne chloorcalciumdeeltjes met den gasstroom meegaan. Bij een eventueel verwisselen van de buisjes is nu altijd te zien hoe de buisjes ten opzichte van den gasstroom in het toestel verbonden zijn geweest.

Ook voor de binding van de koolzuur kunnen gewone U-buisjes gebruikt worden. Aangezien alleen deze buisjes gewogen worden, moeten hier echter hogere eischen aan gesteld worden. Gemakkelijk is in te zien, dat gewichtsverschillen zich het meest nauwkeurig vast laten stellen bij buisjes, die zelf weinig wegen. Evenwel gaat een klein gewicht samen met een kleinen inhoud: de buisjes kunnen dus weinig natronkalk bevatten, weinig koolzuur binden en moeten dus dikwijls vervangen worden. Bij het onderzoek naar het koolstofgehalte van den grond bleek mij evenwel, dat zonder bezwaar gewerkt kan worden met natronkalkbuisjes, die gevuld 150 à 175 gram wegen. Gebruikt zijn de zoogenaamde „Stempels” van DENNSTEDT, echter werd de gasstroom in precies de tegengestelde richting doorgeleid als DENNSTEDT aangeeft! Het been van de „Stempel” dat bijna tot aan den bodem doorloopt werd met chloorcalcium gevuld. In de overblijvende ruimte kwam de natronkalk. De gasstroom moest nu dus loopen in de richting zooals die door de pijltjes wordt aangegeven in figuur 3a. DENNSTEDT wil de „Stempels” alleen met natronkalk vullen en dan den gasstroom in precies de tegengestelde richting laten doorgaan. De koolzuur zou volgens DENNSTEDT beter worden geadsorbeerd indien men den gasstroom door de „Stempels” laat gaan in de richting, zooals hij die aan geeft. Het is moeilijk in te zien, waarom dit het geval moet zijn.

Zooals reeds werd opgemerkt kunnen we, voor de adsorbtie van de koolzuur ook heel goed gewone U-buisjes gebruiken. Hiervan wordt één been dan gedeeltelijk gevuld met chloorkalk en de rest met natronkalk in verhoudingen

van ongeveer 1 op 4 à 5. Het gewicht van dergelijke buisjes varieert al naar de grootte tusschen 50 en 90 gram. Ze zijn dus aanmerkelijk lichter en leggen dus minder koolzuur vast dan de „Stempels”. Als men evenwel bedenkt, dat een dergelijk U-buisje heel vaak in staat blijkt totaal meer dan 5 gram koolzuur vast te leggen, dan is het gemakkelijk in te zien, dat we bij het grondonderzoek in den regel wel gewone U-buisjes kunnen gebruiken.

Volledigheidshalve wil ik er nog even op wijzen, dat natronkalk, tijdens het binden van de koolzuur, uitzet. We dienen daarom de buisjes niet al te dicht te vullen. Vooral indien „Stempels” gebruikt worden is het wenschelijk voor de vulling natronkalk te gebruiken, die uit tamelijk groote brokjes bestaat, zoodat er behoorlijke ruimte overblijft voor het uitzetten.

Een derde type van adsorbtie-apparaten voor koolzuur is aangegeven in figuur 3b. Het principe hiervan is reeds vermeld bij TER MEULEN op pagina 27, zij het dan voor een ander doel. Het geheel komt neer op een U-buisje, waarvan de basis verwijd is en op een dusdanige manier uitgevoerd, dat het geheel kan staan. Dit horizontale deel wordt met sterke kaliloog gevuld en moet 15 à 20 cm³ kunnen bevatten. Het rechterbeen bevat chloorcalcium om het water vast te leggen, dat door den luchtstroom uit de KOH wordt meegenomen. De richting van den gasstroom is aangegeven door een paar pijltjes. Verder spreekt de figuur voor zichzelf. Een dergelijk adsorbtiebuisje laat zich iets gemakkelijker schoonmaken en vullen als de eerstgenoemde modellen. Daar de kaliloog eerder uitgewerkt is dan de chloorcalcium hoeft de laatstgenoemde stof niet zoo dikwijls vervangen te worden.

In den regel worden in den verklikker (fig. 1, letter n) eenige druppels sterk zwavelzuur gedaan. Het is gemakkelijk in te zien, dat zwavelzuur als zoodanig in den verklikker geen rol speelt en dat elke andere vloeistof ook gebruikt kan worden. Bij mijn onderzoek verving ik de gebruikelijke zwavelzuur door eenige druppels van een ammoniakale zilvernitraatoplossing. Gebruikt werd van een oplossing van zilvernitraat (10 %), waaraan 20 cm³ ammoniak (10 %) per 100 cm³ zilvernitraat was toegevoegd. Sporen koolmoonoxyde veroorzaken in deze oplossing een zwarte troebeling van zilver. Door dezen maatregel hebben we, naast een contrôle op de snelheid van den gasstroom tevens een contrôle op onze katalysator. Zoodra de ammoniakale zilvernitraat troebel wordt, weten we dat er koolmoonoxyde ontwijkt. De katalysator is dan dus niet meer in staat om de koolmoonoxyde kwantitatief over te voeren in CO₂ en moet vervangen worden. TER MEULEN schrijft voor, dat men de katalysator moet vernieuwen, indien deze voor ongeveer 2/3 is omgezet in het helgele Mn₃O₄. Deze kleursverandering is evenwel zeer lastig waar te nemen, als we een mengsel van MnO₂ en PbO₂ gebruiken, doordat PbO₂ bij verhitting overgaat in Pb₃O₄. Het gevolg is, dat in den regel de vulling van de buis vervangen wordt, terwijl

bij leeg schudden er van blijkt, dat het eigenlijk nog niet noodig is. Dit wordt voorkomen door het gebruik van een verklikker, die gevuld is met een oplossing van ammoniakale zilvernitraat. In den regel zal nu pas tot vervanging van de vulling worden overgegaan, als de kwartsbuis aangeslagen is en mindergoed doorzichtig begint te worden. De katalysator werkt dan evenwel nog uitstekend, zooals onder meer blijkt uit het helder blijven van de ammoniakale zilvernitraat in den verklikker.

Verloop van de analyse.

Voordat er met de analyse begonnen wordt, is het noodig, dat de verbrandingsbuis goed wordt uitgegloeid. Het snelst kan dit gebeuren met behulp van een spleetbrander. Intusschen wordt het oventje op de gewenschte temperatuur gebracht, zonder dat het toestel gesloten is. De vulling van de buis kan namelijk nog belangrijke hoeveelheden vocht bevatten. Gaan we nu het oventje verwarmen, dan krijgt dit water de gelegenheid te ontwijken. Hadden we het toestel reeds gesloten, dan zou ontwijkende waterdamp door de chloorcalciumbuisjes worden opgevangen. Door deze werkwijze kunnen we de levensduur van de droogbuisjes verlengen.

Is de grootste hoeveelheid water uit de katalysator verdwenen en de buis voldoende afgekoeld, dan wordt een afgewogen hoeveelheid van de te analyseren stof in een porceleinen schuitje in de verbrandingsbuis geschoven. Daarna wordt het toestel gesloten.

De stop tusschen de chloorcalciumtoren en de verbrandingsbuis is een gewone kurk. Aan het andere einde van de verbrandingsbuis kan geschikt een gummistop gebruikt worden. Het bleek, dat een rubberstop niet zoo goed tegen hogere temperaturen bestand was. Voor de bescherming van de kurken stop tegen de hitte wordt over de verbrandingsbuis een asbestruiter gehangen, zooals in figuur 1 is aangegeven met de letter *d*.

Na gecontroleerd te hebben of de verschillende verbindingen in het toestel niet lekken, wordt er een luchtstroom door gezogen of geperst met een snelheid van $1\frac{1}{2}$ à 2 liter per uur. Het heeft voordeelen om met perslucht te werken. We hebben ten slotte te maken met een toestel, dat veel verbindingen heeft en de kans op lekken is dus steeds aanwezig. Vooral de kurk in de verbrandingsbuis aan de kant van de chloorcalciumtoren gaat heel gauw lekken. Werken we nu met perslucht, dan heeft deze lekkende stop geen invloed op de resultaten, zooals gemakkelijk is in te zien. Bij gebruik van zuiglucht, wordt evenwel op deze plaats lucht naar binnen gezogen, die niet van koolzuur bevrijd is. Hierdoor vallen de analyseresultaten dan dus te hoog uit. Nog een ander voordeel is er aan het gebruik van perslucht verbonden. Tijdens de verbranding is

de hoeveelheid lucht (zuurstof), die in het toestel geperst wordt, vrijwel constant. Bij het gebruik van een aspirator evenwel zal, op momenten dat er veel verbrandingsgassen ontstaan en er dus eigenlijk veel zuurstof noodig is, weinig lucht (dus ook weinig zuurstof) in het toestel gezogen worden. Tegenover dit voordeel, dat de perslucht heeft boven de zuiglucht staat het nadeel, dat er bij gebruik van perslucht bij een sterke gasvorming een snellere gasstroom in het toestel zal ontstaan, waardoor er dus hogere eischen gesteld worden aan katalysator en adsorbeerende stoffen. Ten slotte zij nog opgemerkt, dat men zich in den regel gemakkelijker zuiglucht (een aspirator is voldoende) kan verschaffen, dan perslucht. Op het Bodemkundig Instituut werkte ik voortdurend met zuiglucht.

Heeft de luchtstroom ongeveer 20 minuten door de toestellen gestreken, dan is het geheel in den regel wel vrij van koolzuur. Wordt nu een buisje met natronkalk ingeschakeld en neemt het gewicht hiervan, nadat de lucht nog 10 minuten is doorgeleid niet meer dan 1 milligram toe, dan mag worden aangenomen, dat alle koolzuur uit de toestellen verdreven is. In den regel verandert het gewicht van het natronkalkbuisje niet. Achter het eerste buisje wordt nu een tweede gehangen, waarvan eveneens het gewicht bekend is en met de verbranding kan begonnen worden.

De verbranding moet langzaam en vooral gelijkmatig gebeuren. De sublimatieproducten mogen geen gelegenheid krijgen zich tusschen de vlam en de chloorealciumtoren in de verbrandingsbuis af te zetten. Is dit het geval, dan moet in den regel de analyse als mislukt worden beschouwd. Het hindert evenwel niets, of er zich iets afzet in de verbrandingsbuis tusschen de vlam en het oventje. Dit wordt bij een voortgezette verbranding wel weer verwijderd. Heel geschikt voor de verbranding is een spleetbrander. In het begin wordt de spleet loodrecht op de richting van de verbrandingsbuis gezet op een dusdanige wijze, dat de vlam de kwartsbuis verhit tusschen de asbestruiter en het porceleinen schuitje. Langzaam wordt nu de brander in de richting van het oventje verschoven. De snelheid waarmee dit verschuiven kan gebeuren hangt geheel af van de hoeveelheid organische stof, die verbrand wordt. Hoe meer organische stof de grond bevat, des te langer duurt de verbranding. Doordat we werken met een doorzichtige kwartsbuis is de snelheid van de verbranding zeer goed te zien en dus ook heel goed te regelen. Is uit 1 à 2 cm van de te onderzoeken stof het organische bestanddeel verdwenen, dan wordt de spleetbrander 90° gedraaid. Meestal moet daarna de brander nog een paar keer in de richting van het oventje verschoven worden, om de organische stof te verbranden, die zich in het gedeelte van het schuitje bevindt, dat naar het oventje is toegekeerd. Na ongeveer 20 minuten is in den regel alle zichtbare organische stof verbrand. Bij humusrijke gronden zal het iets langer duren,

bij humusarme gronden is het sneller afgelopen. Om zeker te zijn, dat alle organische stof verbrandt, is het wenschelijk de spleetbrander nog 15 minuten onder het schuutje te laten staan op een zoodanige wijze, dat het schuutje er in zijn geheel door verhit wordt. Daarna kan de vlam worden weggenomen en nadat nog 10 à 15 minuten lucht is doorgeleid kunnen de natronkalkbuisjes worden afgenomen en gewogen worden. De apparatuur is nu zonder meer geschikt voor een volgende bepaling.

Het komt voor, dat de natronkalkbuisjes, door sterke opname van koolzuur, warm zijn geworden. Om eventuele weegfouten te vermijden is het dan noodzakelijk, ze voldoende tijd te geven voor het afkoelen. Drukverschillen moeten genivelleerd worden, door een der kranen van de natronkalkbuisjes, vlak voor het wegen, even te openen. Ook is het heel goed mogelijk de buisjes te wegen met één geopende kraan. Dan moet er natuurlijk snel gewerkt worden. De laatste weging van de eerste bepaling is de eerste weging van de tweede analyse. Voor twee opeenvolgende bepalingen behoeven de natronkalkbuisjes dus slechts drie keer gewogen te worden.

Bij de uitvoering van de analyse blijkt, dat in den regel het eerste natronkalkbuisje in staat is de koolzuur kwantitatief vast te leggen. Worden stoffen verbrand, die veel koolzuur ontwikkelen, dan neemt ook het tweede buisje wel iets in gewicht toe. De moeilijkheid is nu wanneer het eerste buisje vervangen moet worden; met andere woorden: wanneer neemt dit buisje niet voldoende koolzuur meer op. Als maatstaf gebruikte ik het tweede natronkalkbuisje. Neemt dit buisje tijdens één verbranding meer toe als 10 à 15 mg, dan komt bij een volgende verbranding het tweede buisje te hangen op de plaats van het eerste, terwijl een nieuw-gevuld buisje op de tweede plaats komt. Van te voren is zeer moeilijk te zeggen, wanneer een buisje precies uitgewerkt zal zijn. De adsorbtiecapaciteit van de natronkalk wordt in hooge mate beïnvloed door vocht. Droge natronkalk legt veel minder koolzuur vast dan iets vochtige. De calciumchloride in hetzelfde U-buisje kan dus de hoeveelheid koolzuur, die door de natronkalk wordt vastgelegd, sterk beïnvloeden. Goede resultaten bereikt men, indien men de natronkalk van de calciumchloride scheidt door middel van een wattenprop.

Algemeen wordt als bezwaar tegen de koolstofbepaling volgens de elementairanalyse aangevoerd, dat de bepaling te veel tijd kost en veel routine vereischt. Dit is inderdaad het geval indien koperoxyde of platina als zuurstof-overdragende contactmassa gebruikt wordt. Met de methode-TER MEULEN bleek het mij evenwel mogelijk, dat één persoon twee verbrandingstoestellen bediende. Per toestel kunnen per dag vijf bepalingen gedaan worden, zoodat één persoon per dag 10 koolstofbepalingen kan doen. Van deze koolstofbepaling kan dan moeilijk gezegd worden dat het een methode is, die veel tijd in beslag neemt.

Bij de uitvoering werd aldus te werk gegaan. Terwijl in het eerste toestel monster A werd onderzocht, werd gelijktijdig in het tweede apparaat monster B verbrand. Waren de analyses afgelopen, dan werd B in het eerste en A in het tweede toestel verbrand. Zoodoende werd van elk monster een parallelbepaling gemaakt. Aangezien de bepalingen in hetzelfde monster in verschillende toestellen en op verschillende tijden gebeuren, hebben we een voortdurende controle op de toestellen. Bovendien worden systematische fouten door deze werkwijze uitgeschakeld. Zoo kan het voorkomen, dat een der toestellen constant iets hogere cijfers levert dan de andere. Zijn deze verschillen niet grooter dan 0,1 % dan hebben ze geen merkbaren invloed op het eindresultaat. Toch geeft het verschijnsel een aanwijzing voor een fout, die in een der toestellen zit. In den regel kan deze fout dan hersteld worden, zonder dat een extra bepaling hoeft te gebeuren.

Toepassingen.

Ten overvloede zij er hierbij nog op gewezen, dat we bij in gebruik nemen van een toestel allereerst eenige stoffen moeten onderzoeken, waarvan het koolstofgehalte bekend is. Immers de mogelijkheid bestaat, dat er fouten in het toestel zitten. Rietsuiker is voor dit doel uiterst geschikt. Deze stof is zonder veel moeite voldoende zuiver te krijgen, verbrandt uiterst gemakkelijk, terwijl het verloop van de verbranding zonder moeite te vervolgen is. In onderstaande tabel zijn eenige resultaten aangegeven, die verkregen werden bij het onderzoek van verschillende chemicaliën.

TABEL 1.

*Resultaten verkregen met de elementairanalyse volgens de methode-
Ter Meulen—Heslinga.*

Onderzochte verbinding.	Gevonden percentage koolstof.	Berekende percentage koolstof.	Aantal milligrammen, dat voor elke ver- branding gebruikt is.
Rietsuiker	42,10	42,11	59,5
	42,17		34,6
Oxaalzuur	19,10	19,03	76,2
	19,03		378,4
CaCO ₃ : gefällt „Kahlbaum”	12,03	12,00	268,2
	11,98		481,0

We zien uit de tabel dat met deze methode resultaten verkregen kunnen worden die uitstekend overeenstemmen met de theoretische waarden, die in de derde kolom zijn vermeld. Maar er blijkt nog meer uit deze tabel. De methode geeft zoowel bij het in onderzoek nemen van zeer kleine hoeveelheden materiaal (34,6 mg in het tweede geval) als bij het verbranden van grootere hoeveelheden stof (laatste geval: 481,0 mg) betrouwbare uitkomsten. Zooals reeds eerder werd opgemerkt, kunnen we bij het onderzoek van grond moeilijk werken met methoden, waarbij het noodzakelijk is, dat slechts enkele tienden van grammen in bewerking worden genomen. Beter is het, indien we eenige grammen voor elke bepaling kunnen gebruiken. Bij de methode-TER MEULEN is de hoeveelheid te onderzoeken stof gelimiteerd door de grootte van het verbrandingsschuitje en door de hoeveelheid koolzuur, die de stof bij verbranding levert. Bij grondonderzoek zal de hoeveelheid grond, die voor een bepaling in bewerking kan worden genomen in den regel gelimiteerd worden door de grootte van het schuitje.

In tabel 1 zijn tevens nog vermeld de resultaten, die verkregen werden bij de verbranding van „gefälltes Calciumkarbonat” van „KAHLBAUM”. Dit is koolzure kalk, dat uiterst fijn is van korrel, zoo fijn zelfs, dat het afwegen van een bepaalde hoeveelheid er van lastig gaat. Aangezien we bij de elementair-analyse niet uit behoeven te gaan van een bepaalde hoeveelheid, hindert dit laatste ons niets. Vergelijken we kolom 2 en 3 met elkaar, dan zien we, dat de gevonden waarden schitterend overeenstemmen met de theoretische berekende. Hieruit volgt dus, dat de methode-TER MEULEN—HESLINGA het mogelijk maakt „gefälltes Calciumkarbonat” van „KAHLBAUM” volledig te ontleden in calciumoxyde en koolzuur.

De analyseresultaten, die met de chemicaliën verkregen zijn (tabel 1) wijzen er op, dat een koolstofbepaling van den grond geen moeilijkheden zal geven.

In tabel 2 zijn de resultaten opgenomen van een drietal grondmonsters van zeer sterk uiteenlopende samenstelling. Alle drie monsters hebben gemeen, dat ze geen koolzure kalk bevatten. De monsters lopen onderling echter sterk in mechanische samenstelling uiteen. B 803 is een kleigrond, afkomstig uit Warffum, die weinig humus bevat. Daarentegen is B 1601 een monster dalgrond uit Sappemeer. Wat humusgehalte betreft staat hier B 2061 ongeveer tusschen in.

Uit tabel 2 zien we, dat elk monster in triplo onderzocht werd. In de derde kolom is telkens aangegeven de hoeveelheid luchtdroge grond, die voor elke bepaling in bewerking genomen is. De vierde kolom vermeldt het percentage koolstof, dat bij de verschillende analyses gevonden werd. Hieruit blijkt, dat de verschillende parallelbepalingen onderling goed overeenstemmen. De

TABEL 2.

Resultaten van het onderzoek naar het koolstofgehalte van een drietal monsters en de humusgehalten, die hieruit berekend zijn.

N°. B.	Herkomst en omschrijving.	Grammen luchtdroge grond in bewerking.	Percentage koolstof op droge stof.	Gemiddelde percentage koolstof.	% Humus = % C x 1,724
803	Kleigrond uit Warffum	1,8608	1,56	1,56	2,7
		1,5831	1,55		
		1,7117	1,56		
1601	Dalgrond uit Sappe-meer	1,1778	14,29	14,36	24,8
		1,0039	14,48		
		1,1097	14,32		
2061	Zandgrond Yhorst	0,3111	4,50	4,55	7,9
		0,6967	4,62		
		0,8449	4,54		

minder goede cijferreeks, die bij het monster B 1601 verkregen werd, moet waarschijnlijk worden toegeschreven aan het hooge vochtgehalte van 14,1 %, dat dit monster in luchtdrogen toestand nog bevatte. Door vochtverlies tijdens het wegen liet het monster zich moeilijk nauwkeurig afwegen.

In kolom 6 van tabel 2 is ten slotte opgenomen het percentage humus, dat zich uit het koolstofgehalte laat berekenen door dit laatste cijfer te vermenigvuldigen met 1,724. Deze factor is verkregen door aan te nemen, dat het koolstofgehalte van de humus constant is en 58 % bedraagt. Dit is het zwakke punt van de bepaling. Immers, het is zeer onwaarschijnlijk, dat het koolstofgehalte van de organische stof in den grond constant is. De mogelijkheid bestaat evenwel, dat voor gronden van een bepaald type en uit een bepaald klimaat geen groote fout gemaakt wordt, indien een constant koolstofgehalte van de humus aangenomen wordt.

Momenteel wordt algemeen aangenomen, dat de organische stof in den grond 58 % koolstof bevat. Wel vinden verschillende onderzoekers dit cijfer iets hoog, maar, voor zoover ik na heb kunnen gaan, heeft geen enkele met zekerheid aan kunnen toonen, dat het noodig is een ander gemiddeld koolstofgehalte aan te nemen. Hoe men aan het genoemde cijfer komt heb ik niet precies kun-

nen vinden. Wel vond ik reeds bij SCHULZE ¹⁴⁾ vermeld, dat de organische stof in den grond 58 % en de humus 60 % koolstof bevat. Deze onderzoeker onderscheidt dus nog de organische stof en de humus. Hoe hij deze scheiding precies tot stand brengt heb ik niet na kunnen gaan. De waarschijnlijkheid is intusschen vrij groot, dat het constante koolstofcijfer van de organische stof afkomstig is van SCHULZE. Vooral omdat dit onderzoek vrij oud is en we tegenwoordig technisch beter zijn uitgerust zal het zeer wenschelijk zijn dit koolstofcijfer voor de verschillende humussoorten nauwkeurig te bepalen. Aangezien we momenteel wel in kunnen zien dat de mogelijkheid bestaat, dat onze omrekeningsfactor voor koolstof op humus niet in alle opzichten juist is, verdient het aanbeveling om bij elke humusbepaling eveneens te vermelden of dit humuscijfer berekend onder aanname van een constant koolstofgehalte en welk constant gehalte bij deze berekening is aangenomen.

Zooals we reeds zagen, wordt bij de elementairanalyse de koolstof bepaald als CO_2 . In de literatuur vinden we dikwijls opgegeven, dat we het humusgehalte ook kunnen berekenen uit de hoeveelheid CO_2 , door vermenigvuldigen met 0,471. Dit is evenwel niet identiek met de factor 1,724 voor koolstof. Nemen we als voorbeeld, dat er bij een analyse gevonden is 440 mgr CO_2 . Deze hoeveelheid koolzuur is dus ontstaan uit $440 \times 0,471 = 206,2$ mgr humus. Nu is 440 mgr CO_2 evenwel equivalent met 120 mgr C. dat dus ontstaan is uit $120 \times 1,724 = 206,9$ mgr humus. Is de genoemde hoeveelheid koolzuur gevormd uit 1 gram grond, dan vinden we, al naar de berekeningswijze een humusgehalte van 20,6 respectievelijk 20,7 %. In den regel zal het weinig uitmaken, welke berekening gevolgd wordt. Principieel is de laatstgenoemde berekeningswijze de juiste.

Bij het bepalen van het gehalte aan organische stof van den grond uit het koolstofgehalte dienen we niet uit het oog te verliezen, dat er in den grond koolzure kalk voor kan komen. Dit kunnen we op twee wijzen in rekening brengen.

In de literatuur vinden we veelal aangegeven, dat het wenschelijk is de carbonaten te destrueeren en daarna het gehalte aan organische koolstof te bepalen. Veel eenvoudiger leek mij naast elkaar te bepalen het gehalte aan totaal-koolstof en dat aan carbonaat-koolstof. Uit het verschil is dan dus het gehalte aan organische koolstof te berekenen. Vooral indien we bedenken dat de elementairanalyse in staat is koolzure kalk in fijn verdeelden vorm kwantitatief over te voeren in calciumoxyde en koolzuur, zooals duidelijk gebleken is uit de resultaten van tabel 1. Immers, we mogen wel aannemen, dat in de meeste kultuurgronden de koolzure kalk voor zal komen in een uiterst fijn-verdeelden vorm. De gevolgde werkwijze komt nu hierop neer. Met behulp van eenige geijkte toestellen van PASSON werd, zooals dit op bladzijde 92

van „Mededeeling I” 7) vermeld is, het gehalte aan carbonaat bepaald. Er werd toen reeds aangegeven, dat de toevallige fout hoogstens 0,4 % CaCO_3 bedraagt. In de humusbepaling geeft dit een fout van ten hoogste $0,4 \times \frac{1,724 \times 12}{100} = 0,08$ % humus. De grootte van deze fout is dus te verwaarloozen.

Daarnaast wordt in hetzelfde monster een bepaling van het totaal koolstofgehalte gedaan. Het verschil van deze twee geeft het gehalte aan koolstof, dat afkomstig is van de organische stof in den bodem.

Bovenstaande werkwijze leverde betrouwbare resultaten bij normale kultuurgronden. Er rezen evenwel moeilijkheden, toen in het onderzoek ook monsters van de Zuiderzee betrokken werden, die een zeer hoog gehalte aan koolzure kalk kunnen bezitten en waarin dit bestanddeel gedeeltelijk voorkomt in den vorm van schelpgruis. Dikwijls zijn de stukjes schelp met het bloote oog in het gedroogde en gezeefde monster waar te nemen. Bij het verbranden van dergelijke gronden bleek het mij, dat het uiterst lastig is de koolzure kalk kwantitatief te ontleden. Dikwijls was de koolzuurontwikkeling nog te hooren, indien na het verbranden wat verdund zoutzuur in de schuitjes gedaan werd. Voor een kwantitatieve bepaling was het noodzakelijk een aantal gloeiresten bij elkaar te voegen. Deze gloeirest bleek gemiddeld nog ongeveer 0,4 % koolzure kalk (bepaald met PASSON) te bezitten. In absolute waarde is deze fout gemiddeld even groot als de fout, die hoogstens met de methode van PASSON gemaakt kan worden. Echter dienen we niet uit het oog te verliezen, dat wij bij de elementairanalyse, door de onvolledige ontleding van de koolzure kalk een systematische fout maken, terwijl de fout, die met de toestellen van PASSON gemaakt wordt, van toevalligen aard is. In dit geval maakt de systematische fout, dat het gevonden humusgehalte altijd 0,08 % te laag is, terwijl door de toevallige fout, die aan de toestellen van PASSON kleefte het humuscijfer hoogstens 0,08 % te hoog of te laag gevonden kan worden. De gemiddelde afwijking bedraagt hier $0,06 \times \frac{1,724 \times 12}{100} = 0,01$ % humus 7).

Aan de hand van het bovenstaande is gemakkelijk in te zien, dat men systematische fouten zooveel mogelijk moet voorkomen. Ik meen hierin geslaagd te zijn, door bij de te verbranden grond wat bloem van zwavel te voegen. De werkwijze wordt dan aldus. Eerst wordt een bepaalde hoeveelheid bloem van zwavel verbrand om na te gaan in hoeverre hierin nog organische verbindingen voorkomen. Hierbij bleek, dat indien ongeveer 350 mg bloem van zwavel verbrand werd, de natronkalkbuisjes 1,5 mg in gewicht toenamen. Voordat nu de grond in de schuitjes wordt afgewogen wordt eerst 20 à 30 mg bloem van zwavel regelmatig over den bodem van het schuitje uitgestrooid en het ge-

heel getarreed. De eventuele gewichtsvermeerdering, die ten gevolge van deze hoeveelheid zwavel op zou kunnen treden, valt binnen de weegfouten. Daarna wordt boven op de zwavel een hoeveelheid grond in het schuitje gedaan. Het geheel wordt nu op de gewone manier verbrand. De resultaten, die met deze werkwijze verkregen zijn, zijn vermeld in onderstaande tabel.

TABEL 3.

Inloed van het gebruik van bloem van zwavel op de resultaten, verkregen met de elementairanalyse bij gronden met een hoog gehalte aan koolzure kalk, dat in een grofkorreligen vorm voorkomt.

N°. Wm.	Totaal koolzuur in procenten op droge stof.		Percentage koolzuur, dat afkomstig is van de carbonaten.
	Zonder zwavel verbrand.	Met zwavel verbrand.	
1036	10,72	11,47	4,20
1042	10,58	11,14	6,24
1043	12,03	12,34	6,07
1049	8,93	9,27	5,76
1050	9,90	10,44	6,57
1062	10,45	10,43	5,81
1074	10,20	10,35	5,47

Zoo werd bij Wm 1036 gevonden, dat de grond zonder toevoeging van zwavel, bij verbranding 10,72 % CO_2 leverde. Werde aan den grond wat zwavel toegevoegd, dan ontweek er 11,47 % CO_2 . Van deze koolzuur is 4,20 % afkomstig van de carbonaten. Uit deze cijfers zien we dat de hoeveelheid koolzuur, die tijdens de verbranding ontwijkt indien bloem van zwavel aan den grond wordt toegevoegd, meestal grooter wordt. Tevens bleek uit een onderzoek van de gloeirest, dat hierin geen koolzuur kwalitatief was aan te toonen. Bij een kwantitatief onderzoek kwam aan het licht, dat de hoeveelheid koolzure kalk, die na het verbranden nog in de gloeirest was achtergebleven altijd minder was dan 0,1 %. Dit is dus te verwaarloozen aangezien het overeenkomt met ten hoogste 0,02 % humus.

We kunnen ons afvragen wat de werking is van de toegevoegde bloem van zwavel. Moeilijk is in te zien, dat door de verbranding van de bloem van zwavel een hoogere temperatuur in de buis gaat heerschen, waardoor het mogelijk zou zijn, dat de koolzure kalk beter ontleedde. Wel is te begrijpen, dat door de

ontwijkende zwaveldamp gangen in den grond gevormd worden. Tijdens de verbranding heb ik namelijk heel vaak waargenomen, dat tengevolge van de ontwijkende zwaveldamp de grond in het schuittje gedeeltelijk wordt opgelicht. Hierdoor kan de gascirculatie in den grond gemakkelijker plaats vinden, waardoor de ontleding van de koolzure kalk bevorderd wordt. Ten slotte kan nog geconstateerd worden, dat bij verbranding van zuivere koolzure kalk onder toevoeging van bloem van zwavel een gedeelte van de zwavel overgaat in sulfaten. Zoo werd na de verbranding van 380 mg koolzure kalk onder toevoeging van 26 mg zwavel in de gloeirest een hoeveelheid sulfaat aangetroffen, die overeenkwam met 42 mg bariumsulfaat. Ook werd 448 mg koolzure kalk verbrand, waaraan naast 29 mg zwavel nog eenige druppels water waren toegevoegd. In de gloeirest hiervan werd een hoeveelheid sulfaat aangetroffen, overeenkomende met 90,5 mg bariumsulfaat. Hieruit valt met zekerheid te concludeeren, dat een gedeelte van de bloem van zwavel omgezet is in sulfaten. Bovendien krijgen we uit deze cijfers den indruk, dat de hoeveelheid sulfaat, die gevormd wordt grooter is, indien er meer vocht aanwezig is. Op grond van bovenstaande cijfers is het niet onwaarschijnlijk dat er tijdens de verbranding van grond, waaraan bloem van zwavel is toegevoegd, geringe hoeveelheden zwavelzuur uit de bloem van zwavel ontstaan. Dit zwavelzuur zal dan in gaan werken op de koolzure kalk van den bodem onder vorming van calciumsulfaat en koolzuur.

§ 3. De bepaling van het gehalte aan organische stof uit het gloeiverlies.

(Methode n°. 3.)

De methode ter bepaling van het gehalte aan organische stof uit het gloeiverlies wordt zeer veel toegepast. Zeer dikwijls vinden we in de literatuur alleen het gloeiverlies opgegeven, zonder dat hieruit het humusgehalte berekend is. Vaak ook wordt het humusgehalte gelijk gerekend aan het gloeiverlies.

Hoe op het Bodemkundig Instituut het gloeiverlies bepaald en hoe hieruit het gehalte aan organische stof berekend wordt, is aangegeven in „Mededeeling I” op blz. 93—96 7). Volledigheidshalve wordt de methodiek en berekeningswijze hier herhaald.

Bij gronden, die geen koolzure kalk bevatten, en verder geen keukenzout en geen deeltjes kleiner dan 16 micron, wordt aangenomen, dat het humusgehalte gelijk is aan het gloeiverlies. Dit is feitelijk alleen het geval, als oxydeerbare minerale verbindingen (als ferro) ontbreken.

Bevatten de gronden koolzure kalk, dan wordt de hoeveelheid koolzuur,

die hieruit ontwijkt, in rekening gebracht. Is het gehalte aan dit bestanddeel minder dan 0,5 %, dan wordt aangenomen, dat dit tijdens het gloeien in den moffel verdwijnt. Gronden met meer dan 0,5 % koolzure kalk worden vooraf met 50 cm³ salpeterzuur van 10 % op een waterbad drooggedampt. Hierdoor wordt de koolzure kalk ontleed en kunnen de monsters verder zonder bezwaar gegloeid worden.

Groter worden de moeilijkheden, indien de grond keukenzout bevat. De meest juiste resultaten kunnen we verwachten, indien het keukenzout eerst wordt uitgeloozd en daarna van den uitgeloozden grond het gloeiverlies wordt bepaald. Deze werkwijze is echter zeer omslachtig. Bij het onderzoek van een groot aantal monsters is gebleken, dat ongeveer 55 % van de oorspronkelijke aanwezige hoeveelheid keukenzout tijdens het gloeien, zooals dit op het Bodemkundig Instituut plaats vindt, verdwijnt. De tegenwoordig gevolgde werkwijze bij zoute gronden komt nu hierop neer, dat de grond behandeld wordt op dezelfde wijze als een monster, dat geen keukenzout bevat. Bij het berekenen van het humusgehalte uit het gloeiverlies wordt nu aangenomen, dat 55 % van de oorspronkelijk aanwezige hoeveelheid keukenzout tijdens het gloeien verdwenen is. Op het eerste gezicht maakt deze werkwijze misschien den indruk van tamelijk onnauwkeurig te zijn. Evenwel dient niet uit het oog te worden verloren, dat de Nederlandsche zoute gronden, waarvan met eenige nauwkeurigheid het humusgehalte uit het gloeiverlies berekend kan worden, minder dan 0,5 % keukenzout bevatten. Bij aanwezigheid van meer keukenzout geeft de gloeiverliesmethode te lage cijfers, omdat gebleken is, dat dan tevens oxydeerbare minerale verbindingen voorkomen ⁴⁾. Veronderstellen we nu, dat tijdens het gloeien al het keukenzout verdwijnt, dan maken we, bij aanwezigheid van 0,4 % NaCl of minder, hoogstens een fout van 0,2 % in het humuscijfer. Gemakkelijk is in te zien, dat in den regel de fout aanmerkelijk kleiner zal zijn en zelden meer dan 0,1 % zal bedragen.

Kleigronden bevatten het zoogenaamde vastgebonden water; dat wil zeggen, dat een kleigrond, ook indien deze tot constant gewicht bij 105° gedroogd is, tijdens het gloeien nog water afstaat. Er zijn onderzoekingen, die er op wijzen, dat dit afstaan van water zeer geleidelijk plaats heeft. Reeds bij een iets hoogere temperatuur (bijv. 150°) zou een gedeelte van het vastgebonden water verdwijnen ¹⁾.

Indertijd is door Dr. D. J. HISSINK getracht vast te stellen, hoe groot de hoeveelheid water was, die door den kleigrond (na drogen bij 105°) werd vastgehouden. Voor dit onderzoek, dat tot nu toe niet gepubliceerd is, zijn een vijftal monsters kleigrond uitgekozen, die vrij waren van koolzure kalk. Bovendien werd aangenomen, dat de grond geen humus bevatte, omdat de monsters, die in het onderzoek betrokken werden, afkomstig waren van

diepere lagen. Eenige bijzonderheden omtrent de onderzochte monsters zijn opgenomen in tabel 4.

TABEL 4.

*De resultaten van het onderzoek naar vastgebonden water
in de klei-substantie.*

N°. B.	Herkomst.	Diepte in cm.	% klei (fractie I + II).	Gloeiverlies.	Grammen vast- gebonden water op 100 gr klei.
459	Uitwierda	53—78	79,0	5,27	6,67
826	Warffum	70—85	49,5	3,23	6,53
827	Warffum	85—95	55,5	3,41	6,15
833	Bedum	39—66	80,2	5,32	6,63
1458	Delfzijl	90—100	82,7	4,79	5,79

Het gehalte aan vastgebonden water in de kleisubstantie zou in deze gronden dus gelijk zijn aan het gloeiverlies. Zoo bedroeg het gloeiverlies van den bij 105° Celsius gedroogden grond n°. B 459 (ondergrond Uitwierda, zonder humus en zonder koolzure kalk) 5,27 %. Aangezien 100 gram grond 79,0 gram klei bevatten, is het gehalte aan vastgebonden water in procenten klei dus $100 \times 5,27 : 79,0 = 6,67 \%$ (zie kolom 6 van tabel 4). De gronden van Warffum (B 826 en 827) moeten nog gerekend worden tot de zware kleigronden. De drie overige monsters hebben een zeer hoog gehalte aan klei en behoren tot de zeer zware kleigronden.

Uit de tabel zien we verder dat gemiddeld per 100 gram klei 6,3 gram vastgebonden water werd aangetroffen. Toegegeven moet worden, dat een gering aantal monsters in het onderzoek betrokken zijn. Daar staat evenwel tegenover, dat de monsters afkomstig zijn van verschillende plaatsen uit de provincie Groningen, terwijl de uiterste waarden niet zoo heel sterk uiteenloopen. Er zij hier nog nadrukkelijk op gewezen, dat onder klei de som van fractie I en II, dus de deeltjes kleiner dan 0,016 mm diameter verstaan wordt en dat natuurlijk de methode van het Bodemkundig Instituut voor het bepalen van het gehalte aan klei gevolgd dient te worden ⁷⁾.

Zooals reeds eerder werd opgemerkt is bij dit onderzoek aangenomen, dat de monsters vrij waren van organische stoffen, dat dus het gloeiverlies alleen werd veroorzaakt door het vastgebonden water. Tegen deze aanname kunnen bezwaren worden aangevoerd. Het is wel waarschijnlijk, dat het gehalte aan

organische stof van een kleigrond afneemt met de diepte. Of de in tabel 4 onderzochte monsters evenwel geen humus meer bevatten, is een open vraag. Het feit, dat bij het monster, dat het diepst genomen werd (B 1458) het laagste gehalte aan vastgebonden water gevonden werd, wijst wel eenigszins in de richting, dat de onderzochte monsters niet geheel vrij geweest zijn van humus, maar dat het monster B 1458 van dit bestanddeel het minst bevat. Beschouwen we de monsters, die afkomstig zijn van hetzelfde profiel, dan zien we ook hierbij, dat het monster, dat op de grootste diepte genomen is, het laagste gehalte aan vastgebonden water heeft. Immers, B 826 is afkomstig van de laag van 70—85 cm en bevat per 100 gram klei 6,53 gram vastgebonden water, terwijl bij B 827, afkomstig van de laag van 85—95 cm, per 100 gram klei 6,15 gram vastgebonden water werd aangetroffen. Een kleine afwijking treffen we aan bij de onderlinge vergelijking van de monsters B 459 en B 833. Hier heeft het monster, dat het minst-diep genomen is (B 833) het laagste gehalte aan vastgebonden water. Echter dienen we niet uit het oog te verliezen, dat de monsters niet veel in diepte uiteenloopen, terwijl de gehalten aan vastgebonden water ook practisch gelijk zijn. Strikt genomen is het dus lang niet zeker, of deze monsters wel een uitzondering vormen, mede door het feit, dat de monsters afkomstig zijn van twee verschillende plaatsen uit de provincie. Het is dus zeer goed mogelijk, dat de onderzochte monsters niet heelemaal vrij zijn van organische stof. Is dit inderdaad het geval geweest, dan zou dus het cijfer 6,3 te hoog zijn. Dit is in overeenstemming met de resultaten, die vermeld werden in een vorige publicatie ⁴⁾, waar, met behulp van het uit het koolstofcijfer berekende humusgehalte, gevonden werd, dat per 100 gram klei (fractie I en II) 5,5 gram vastgebonden water voorkwam.

Uit onderstaand getallenvoorbeeld moge blijken hoe het humusgehalte in een bepaald geval berekend wordt. Veronderstel dat er gevonden is, dat een grond bevat:

26,90 % zand (uit de slibanalyse).

8,00 % koolzure kalk (Passon).

0,10 % keukenzout (titratie van het chloor).

35,00 %

Het gehalte aan klei plus humus is dan dus $100 - 35,00 = 65,00$ %.
 Als gloeiverlies is gevonden 10,00 %. Dit gloeiverlies is ontstaan, doordat van het keukenzout verdwenen is $0,55 \times 0,10 = 0,06$ %
 van de koolzure kalk $0,44 \times 8,00 = 3,52$ %

3,58 %

Tengevolge van het verbranden van de humus en het verdwijnen van het vastgebonden water is dus een gewichtsvermindering ontstaan van $10,00 - 3,58 = 6,42$ %. Het gehalte aan klei minus het vastgebonden water is dan dus $65,00 - 6,42 = 58,58$, waaruit we een kleigehalte vinden van $100 \times 58,58 : (100 - 6,3) = 62,52$ %.

Het humusgehalte van dezen grond is dan dus $65,00 - 62,52 = 2,48$ %.

§ 4. Bepaling van het humusgehalte van den grond uit de hoeveelheid kaliumpermanganaat, die tijdens de oxydatie ontleedt.

(Methode n°. 7.)

In 1904 werd door ISCHTSCHEREKOW ⁵⁾ een uitgewerkte methode gepubliceerd, waarmee het mogelijk was het humusgehalte te berekenen uit de hoeveelheid kaliumpermanganaat, die tijdens de oxydatie ontleedde. De methode komt hierop neer, dat van een afgewogen hoeveelheid grond de organische stof geoxydeerd wordt door middel van kaliumpermanganaat en zwavelzuur bij verhoogde temperatuur. Na afloop van de oxydatie wordt de overmaat kaliumpermanganaat teruggetitreerd. Nu is dus bekend de hoeveelheid kaliumpermanganaat, die tijdens de oxydatie ontleed is. Dit is een maat voor de hoeveelheid organische stof in den grond.

De afgewogen hoeveelheid grond (0,1 tot 0,5 gram) wordt in een kolf van 250 — 300 cm³ gebracht. Het gewicht van de hoeveelheid grond, die in onderzoek wordt genomen, hangt af van het humusgehalte. Bij gronden met minder dan 5 % humus wordt tot 0,5 gram afgewogen. Bevatten de monsters 10 — 15 % organische stof, dan wordt 0,1 à 0,2 gram voor elke bepaling gebruikt. Nu wordt een bekende hoeveelheid kaliumpermanganaat toegevoegd, die 2 tot 2½ maal zoo groot is als de kaliumpermanganaat, die noodig is voor het oxydeeren van de humus. Daarna verdunt ISCHTSCHEREKOW met een evengroot volume water, voegt 2 — 4 cm³ zwavelzuur (1 : 5) toe en kookt langzaam gedurende 40—50 minuten. De vloeistof wordt nu ontkleurd door het toevoegen van een bekende hoeveelheid oxaalzuur in overmaat, waarna deze overmaat wordt teruggetitreerd, zoodat bekend is de hoeveelheid kaliumpermanganaat, die tijdens de oxydatie ontleed is.

In zijn oorspronkelijken vorm worden met de methode van ISCHTSCHEREKOW parallel bepalingen verkregen, die onderling slecht overeenstemmen. Ten deele wordt dit veroorzaakt, doordat er tijdens het koken kaliumpermanganaat ontleedt, zonder dat er organische stof geoxydeerd wordt. Dit ontleeden is niet in alle gevallen even sterk.

ROLLOW ¹⁰⁾ tracht hierin tegemoet te komen, door de oxydatie uit te voeren

in de damp van een kokend waterbad, bij een temperatuur van 92 à 94°. Bovendien neemt hij iets meer grond in bewerking (1 à 2 gram), een constante hoeveelheid kaliumpermanganaat (50 cm³ 0,2 n) en veel meer zwavelzuur (10 cm³ van 20 %). Ook wordt rekening gehouden met het feit, dat er tijdens de oxydatie kaliumpermanganaat ontleedt, zonder dat er organische stof geoxydeerd wordt.

MIECZYNSKI⁸⁾ bepaalde de hoeveelheid koolzuur, die zich tijdens de oxydatie ontwikkelde en vond dat deze telkens veel kleiner was, dan overeenkwam met de hoeveelheid kaliumpermanganaat, die tijdens de oxydatie ontleed was. Dit kan veroorzaakt worden doordat:

1. de voor de oxydatie van de organische stof benodigde zuurstof grooter is dan de hoeveelheid zuurstof, die nodig is om de koolstof tot koolzuur te oxydeeren;
2. een gedeelte van de door ontleding van de kaliumpermanganaat ontstane zuurstof dient voor de oxydatie van anorganische verbindingen (ferro-verbindingen bijvoorbeeld) of
3. er kaliumpermanganaat ontleedt zonder dat hierbij oxydatie optreedt.

1. Voor de berekening van de hoeveelheid humus uit de verbruikte kaliumpermanganaat wordt aangenomen, dat de voor de oxydatie benodigde zuurstof gelijk is aan die hoeveelheid, die nodig is om de in de organische stof aanwezige koolstof over te voeren in koolzuur. Voor zoover mij bekend, heeft echter geen enkele onderzoeker dit bewezen. Het is heel goed mogelijk, dat deze aanname onjuist is.

2. De verschijnselen, die MIECZYNSKI aantoonde, komen voor bij alle gronden. Het is zeer onwaarschijnlijk, dat we in kultuurgronden anorganische verbindingen aantreffen, die door kaliumpermanganaat geoxydeerd worden.

3. Dat kaliumpermanganaat ontleedt, zonder dat hierbij oxydatie optreedt, kan gemakkelijk aangetoond worden door een hoeveelheid kaliumpermanganaat en zwavelzuur precies zoo te behandelen als bij de oxydatie van de humus. Door in elke analysereeks een blinde bepaling op te nemen (dus zonder grond) kunnen we deze ontleding in rekening brengen.

Een ander nadeel van deze methode van humusbepaling is, dat door de kaliumpermanganaat de organische stof niet volledig geoxydeerd wordt. GEDROIZ vindt dit punt van zooveel gewicht, dat hij de methode als humusbepaling ongeschikt acht. Hij zegt, dat de methode ons alleen een maat voor de oxydeerbaarheid van de humus geeft.

We zien dat de besproken verschijnselen: *a.* kaliumpermanganaat ontleedt zonder daarbij organische stof te oxydeeren en *b.* de humus wordt niet volledig geoxydeerd, in tegengestelde richting op het eindresultaat werken. De fouten,

die hiermee gemaakt worden, kunnen elkaar dus gedeeltelijk opheffen. Echter wordt nog door een heel anderen factor het eindresultaat beïnvloed.

Uit de onderzoeken van Dr. VAN DER SPEK bleek namelijk, dat zoowel de hoeveelheid kaliumpermanganaat als de hoeveelheid zwavelzuur, die voor de oxydatie gebruikt worden, invloed hebben op het humuscijfer, dat met deze methode gevonden wordt. Voor het onderzoek werd telkens 0,5 gram grond afgewogen, overal werd 50 cm³ water toegevoegd. De gebruikte hoeveelheden kaliumpermanganaat en zwavelzuur wisselden. Zoo werden achtereenvolgens aangewend 25,50 en 75 cm³ kaliumpermanganaat (0,2 normaal) gecombineerd met 2 en 4 cm³ zwavelzuur (10 %). De oxydatie werd uitgevoerd in een kokend waterbad gedurende 50 minuten. Bij elke reeks bepalingen werd minstens één bepaling zonder grond (blinde) ingelascht. Hierdoor kon de invloed van het ontleden der kaliumpermanganaat, zonder dat oxydatie optrad, genivelleerd worden. Na afloop van de oxydatie werd een bekende hoeveelheid oxaalzuur in overmaat toegevoegd. Door terugtitratie van deze overmaat kon de hoeveelheid KMnO₄, die tijdens de oxydatie ontleed was, bepaald worden. Hieruit is de hoeveelheid humus berekend (na aftrek van de blinde) door aan te nemen, dat 9,72 cm³ KMnO₄ (0,2 normaal) equivalent is met 10 milligram humus. Dit is dezelfde factor, die ISCHTSCHEREKOW in zijn oorspronkelijke publicatie opgeeft. De resultaten zijn opgenomen in tabel 5, blz. 93. Zoo werd bij B 2017 een humusgehalte van 1,75 % gevonden, indien voor de oxydatie gebruikt werd 2 cm³ zwavelzuur (10 %) en 25 cm³ kaliumpermanganaat (0,2 n.). Wordt voor de oxydatie 4 cm³ zwavelzuur (10 %) en 25 cm³ KMnO₄ (0,2 n.) gebruikt, dan was het humusgehalte 1,93 %. Berekend uit het gloeiverlies werd bij dit monster een humusgehalte gevonden van 3,0 %.

Uit tabel 5 zien we, dat we bij gebruik van meer kaliumpermanganaat een hooger humusgehalte vinden. Zooals reeds werd opgemerkt, schrijft ISCHTSCHEREKOW voor, dat de hoeveelheid kaliumpermanganaat, die toegevoegd wordt, ongeveer 2 tot 2,5 maal zoo groot moet zijn als de hoeveelheid die voor de oxydatie van de organische stof noodig is. Indien we de resultaten van tabel 5 onder oogen krijgen, zijn we licht geneigd te denken, dat er te geringe overmaat kaliumpermanganaat is toegevoegd. Nemen we het monster B 2017, dan werd hierbij gevonden dat er 3,0 % humus in voorkwam, berekend uit het gloeiverlies. Is dit cijfer juist, dan is voor de oxydatie van 15 m.gr. (dit is de hoeveelheid humus, die in 0,5 gram voorkomt) dus noodig, $1,5 \times 9,72 = 14,58$ cm³ KMnO₄ (0,2 normaal). De hoeveelheid kaliumpermanganaat, die toegevoegd moet worden, zou dan dus bij het monster B 2017 moeten zijn ongeveer 30—35 cm³. Bij B 2017 zou aldus verklaart kunnen worden, dat, indien 25 cm³ kaliumpermanganaat (0,2 normaal) voor de oxydatie gebruikt wordt, het humuscijfer iets te laag uitvalt. Op deze wijze kunnen we evenwel

TABEL 5.

Bepaling van het humusgehalte van den grond door middel van oxydatie met kaliumpermanganaat.

N°. B.	Gebruikte hoeveelheid zwavelzuur (10 %).	Gebruikte hoeveelheid kaliumpermanganaat (0,2 n.) in cm ³ .	% humus	
			berekend uit KMnO ₄ .	berekend uit gloeiverlies.
2017	2 (4)	25	1,75 (1,93)	3,0
	2 (4)	50	2,16 (2,40)	
	2 (4)	75	2,46 (2,62)	
2018	2 (4)	25	1,28 (1,50)	2,0
	2 (4)	50	1,60 (1,73)	
	2 (4)	75	1,79 (1,83)	
2235	2 (4)	25	1,10 (1,17)	2,0
	2 (4)	50	1,33 (1,42)	
	2 (4)	75	1,37 (1,43)	
2242	2 (4)	25	0,52 (0,59)	1,0
	2 (4)	50	0,70 (0,74)	
	2 (4)	75	0,71 (0,79)	
2968	2 (4)	25	1,93 (2,13)	4,3
	2 (4)	50	2,32 (2,53)	
	2 (4)	75	2,70 (2,91)	
3083	2 (4)	25	2,06 (2,40)	4,5
	2 (4)	50	2,60 (2,91)	
	2 (4)	75	3,11 (3,03)	

niet verklaren waarom bij gebruik van 75 cm³ kaliumpermanganaat een hooger cijfer gevonden wordt dan bij gebruik van 50 cm³. Bovendien kunnen we geen verklaring geven voor de soortgelijke verschijnselen, die optreden bij de monsters met een lager humusgehalte (B 2018, 2235 en 2242).

Opvallend is ook het feit, dat bij gebruik van meer zwavelzuur tijdens de oxydatie een hooger humuscijfer gevonden wordt.

Slechts één geval vormt een uitzondering. Zoo is bij het onderzoek van B 3083 bij gebruik van 4 cm³ zwavelzuur en 75 cm³ kalium permanganaat een humusgehalte gevonden van 3,03 %, terwijl het humusgehalte 3,11 %

bleek te zijn, indien de organische stof geoxydeerd werd door middel van 2 cm³ zwavelzuur en 75 cm³ kaliumpermanganaat.

Ten aanzien van de ontleding van de kaliumpermanganaat, zonder dat hierbij oxydatie optreedt, kan worden opgemerkt, dat hierop de temperatuur van grooten invloed is. Zooals we reeds zagen, ontleedt de kaliumpermanganaat tamelijk sterk, indien de oxydatie wordt uitgevoerd op de vrije vlam bij kookhitte. De blinde wordt kleiner, indien we de humusbepaling uitvoeren in een kokend waterbad. Hierbij kan nog worden opgemerkt, dat de ontleding grooter wordt, naarmate de kaliumpermanganaat dieper in het water staat. Het is dus van het grootste belang, dat de volumina waarmee gewerkt wordt en de vorm van de bekeerglazen altijd gelijk is, zoodat telkens ongeveer dezelfde hoeveelheid vloeistof met het kokende water in aanraking gebracht wordt. Bovendien moet de temperatuur van het waterbad gelijkmatig zijn en moet er in elke reeks bepalingen minstens één blinde bepaling opgenomen worden.

Met GEDROIZ zijn we het eens, dat door middel van de oxydatie met kaliumpermanganaat en zwavelzuur we het humusgehalte van den grond niet kunnen bepalen. Slechts een deel van de humus wordt door de kaliumpermanganaat geoxydeerd. We bepalen dus eigenlijk de oxydeerbaarheid van de humus. In verschillende gevallen komt het evenwel voor, dat het voldoende is, als we slechts bij benadering op de hoogte zijn van het humusgehalte van den grond. Gaat het daarbij ook nog om het onderzoek van een groot aantal monsters, dan kan de methode van ISCHTSCHEREKOW uitstekende diensten bewijzen. Voor massa-onderzoek is het evenwel noodig, dat de methode eenigszins genormaliseerd wordt. Hiervoor is het noodig, dat telkens van dezelfde hoeveelheid grond wordt uitgegaan, terwijl telkens, zooveel mogelijk, dezelfde hoeveelheden reagentia worden toegevoegd.

Zooals reeds eerder werd opgemerkt, laat de methode van ISCHTSCHEREKOW niet toe, dat er behoorlijke hoeveelheden grond worden in bewerking genomen. In verband met de heterogeniteit van het materiaal is het evenwel niet wenschelijk minder dan 0,5 gram voor elke bepaling te nemen.

ISCHTSCHEREKOW schrijft voor, dat de hoeveelheid kaliumpermanganaat, die toegevoegd wordt, ongeveer 2 tot 2½ maal zooveel moet bedragen als de hoeveelheid, die voor de oxydatie noodig is. Uit praktische overwegingen is het wenschelijk, deze hoeveelheid niet grooter te nemen dan 50 cm³. Bij ISCHTSCHEREKOW vinden we verder aangegeven, dat voor de oxydatie van 10 mg humus 9,72 cm³ kaliumpermanganaat (0,2 n.) noodig is. De hoeveelheid humus, die geoxydeerd moet worden, mag dan dus niet meer bedragen dan 20 à 25 milligram. Hieruit volgt, dat bij het in onderzoek nemen van 0,5 gram grond het maximum humusgehalte, waarbij de methode nog toegepast

mag worden, indien 50 cm³ kaliumpermanganaat (0,2 n.) voor de oxydatie gebruikt wordt, 5 % bedraagt.

Wat het gebruik van de hoeveelheid zwavelzuur betreft, kan worden opgemerkt, dat bij gebruik van 20 cm³ van 10 % hogere cijfers gevonden worden dan bij gebruik van 4 cm³ zwavelzuur van 10 %. Zooals reeds in het eerste artikel ⁴⁾ vermeld is, blijven, ook bij gebruik van 20 cm³ zwavelzuur, de humuscijfers beneden die, welke verkregen zijn met de elementairanalyse. Bij het onderzoek bleek bovendien, dat er bepaalde gronden voorkomen, waarbij de parallelbepalingen bij gebruik van weinig zwavelzuur sterker uiteen lopen dan bij gebruik van veel zuur.

Op grond van bovengenoemde ervaringen en beschouwingen leek het wenschelijk de humusbepaling door middel van kaliumpermanganaat als volgt uit te voeren. Telkens wordt uitgegaan van 0,5 gram grond. Aangezien het lastig is om van een op normale wijze gedroogd en gezeefd monster een goed gemiddelde af te wegen van 0,5 gram wordt een grooter gedeelte van het monster (100 à 200 gram) in een proceleinen mortier nog eens extra fijn gewreven. Dit deel wordt voor de humusbepaling gebruikt. Het spreekt vanzelf, dat na het wrijven een vochtbepaling weer noodzakelijk is. De afgewogen grond wordt in een hoog model Lorenzglas gedaan van 250 cm³ inhoud. Daarna wordt 40 cm³ water en 50 cm³ kaliumpermanganaat (0,2 n.) toegevoegd en ten slotte nog 20 cm³ zwavelzuur (10 %). Er wordt zwavelzuur van 10 % gebruikt, omdat dit voor de terugtitratie ook nodig is. Nu hoeft er dus slechts zwavelzuur gemaakt te worden van één bepaalde sterkte. De kans op het begaan van fouten wordt hierdoor kleiner. Het geheel wordt daarna gedurende 50 minuten in een kokend waterbad geplaatst. Elke 10 minuten worden de bekerglazen er even uitgenomen en geschud. Ten overvloede zij hier nog vermeld, dat bij elke reeks bepalingen minstens één bepaling zonder grond (blinde) wordt uitgevoerd. Hieraan kunnen we dus nagaan hoeveel kaliumpermanganaat er ontleedt, zonder dat er organische stof geoxydeerd wordt. Na afloop van de oxydatie wordt 15 cm³ zwavelzuur (10 %) en 50 cm³ oxaalzuur (0,2 n.) toegevoegd. Het geheel wordt nu even opgekookt en de eventueel afgescheiden mangaanperoxyde in de oxaalzuur opgelost. De overmaat oxaalzuur wordt daarna teruggetitreerd. Bij de toepassing van bovengenoemde werkwijze bleken de parallelbepalingen aan het Bodemkundig Instituut meestal niet meer uiteen te lopen als 0,2 % (in absolute grootte), zoodat de gemiddelde eindwaarde in den regel nauwkeurig is tot op ongeveer 0,1 %.

Hoe moeten we nu uit de hoeveelheid kaliumpermanganaat, die tengevolge van de oxydatie van de humus ontleed is, het humusgehalte van den onderzochten grond berekenen. In den regel wordt hiervoor aangenomen dat de voor

de oxydatie benodigde zuurstof dan dus even groot is als de hoeveelheid, die noodig is om de in de humus voorkomende koolstof in koolzuur over te voeren. Dit dient evenwel nog door een nader onderzoek te worden bevestigd. Nemen we nu aan, dat de humus een constant koolstofgehalte heeft, dan is de verdere berekening eenvoudig.

We kunnen ook nu nog twee berekeningsfactoren aantreffen. Zooals we reeds zagen correspondeert een koolstofgehalte van 58 % niet precies met den factor van 0,471, waarmee het percentage koolzuur vermenigvuldigd wordt om het humusgehalte te vinden. De factor van koolzuur levert, door de afronding, die hierbij is toegepast, iets hogere cijfers.

Gaan we nu uit van een constant koolstofgehalte van de humus van 58 %, dan moeten we elke cubieke centimeter kaliumpermanganaat (0,2 n.), die voor de oxydatie gebruikt is, vermenigvuldigen met 1,0341 om het aantal milligrammen humus te vinden. Nemen we evenwel aan, dat het percentage humus zich uit het koolzuurgehalte laat berekenen door vermenigvuldigen met 0,471, dan is 1 cm³ kaliumpermanganaat (0,2 n.) equivalent met 1,0362 milligram humus.

Een derde factor vinden we aangegeven bij ISCHTSCHEREKOW. Hij rekent elke cm³ kaliumpermanganaat (0,2 n.) equivalent met 1,029 milligram humus. Hoe deze factor is afgeleid, is mij niet precies duidelijk.

Worden in het onderzoek alleen monsters betrokken, die minder dan 5 % humus bevatten, dan zijn de verschillen, die door het toepassen van de verschillende factoren ontstaan, van ondergeschikt belang. Voor zoover ik na kan gaan is evenwel de eerstgenoemde factor het beste. Deze toch is direct afgeleid van het constante koolstofgehalte (58 %) van de humus.

Samenvatting.

1. Uitvoerig zijn drie verschillende methoden besproken, ter bepaling van het gehalte aan organische stof in den grond en wel:

- a. humusbepaling uit het koolstofgehalte van den grond, bepaald met behulp van de elementairanalyse,
- b. humusbepaling uit het gloeiverlies,
- c. oxydatie van de organische stof door middel van kaliumpermanganaat en zwavelzuur en berekening van het humusgehalte uit de hoeveelheid kaliumpermanganaat, die voor de oxydatie noodig is.

2. De elementairanalyse werd uitgevoerd volgens de modificatie-TER MEULEN—HESLINGA. Deze methode werkt sneller dan de methode-KNOP (oxydatie met chroomzuur), geeft betere resultaten, omdat zij alle C tot CO_2 oxydeert en eischt weinig routine, terwijl het instrumentarium zeer eenvoudig is.

3. Bij cultuurgronden, waar de koolzure kalk in fijn verdeelden vorm in voorkomt, levert de methode-TER MEULEN koolstofcijfers, die onaanvechtbaar zijn. Komt de koolzure kalk voor in den vorm van schelpbrokjes, dan is het wenschelijk, aan de te verbranden gronden een weinig bloem van zwavel toe te voegen. Bovendien is het dan noodzakelijk den grond vooraf uiterst fijn te wrijven.

4. Het is noodzakelijk na te gaan of het koolstofgehalte van de organische stof in den grond 58 % bedraagt. Verschillende Amerikaansche onderzoekers nemen aan, dat dit cijfer lager gesteld moet worden (± 55 %).

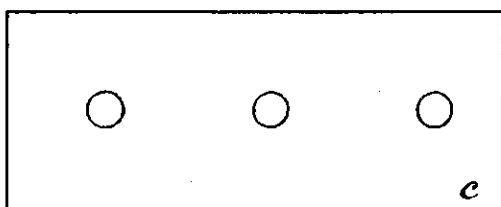
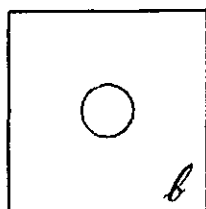
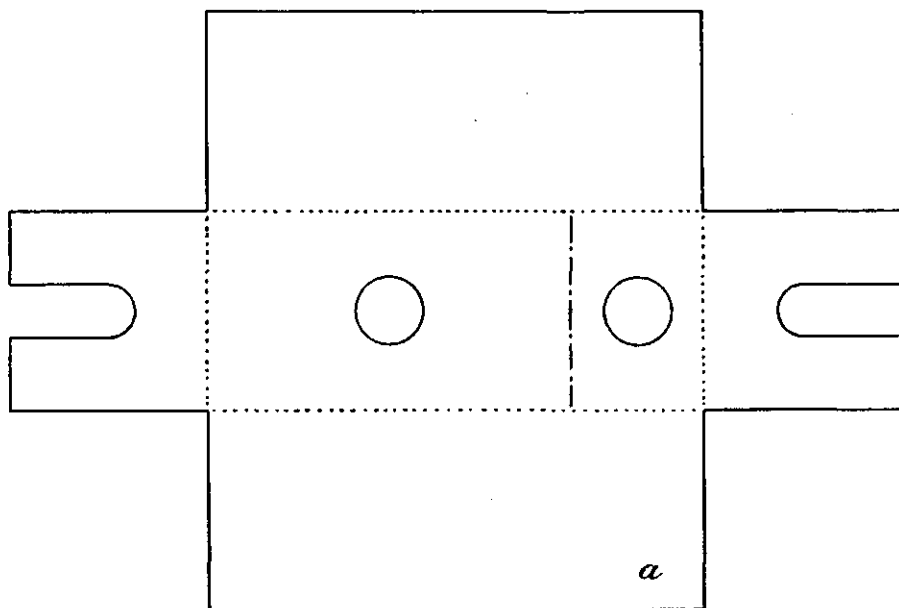
5. De mogelijkheid bestaat, dat de hoeveelheid water, die vastgebonden voorkomt aan 100 gram klei (fractie < 16 micron) kleiner is dan 6,3 gram. Een nader onderzoek zal moeten worden ingesteld om dit na te gaan.

6. De humuscijfers, die verkregen worden uit de hoeveelheid kaliumpermanganaat, die tijdens de oxydatie ontleeft, hangen af van de hoeveelheid kaliumpermanganaat en zwavelzuur, die voor de oxydatie in gebruik wordt genomen. Bij gebruik van meer kaliumpermanganaat, worden, evenals bij gebruik van meer zwavelzuur, hogere humuscijfers gevonden. De beste resultaten werden verkregen bij gebruik van $50 \text{ cm}^3 \text{ KMnO}_4$ (0,2 n.) en $20 \text{ cm}^3 \text{ H}_2\text{SO}_4$ (10 %) en telkens 0,5 gram grond.

De methode is dan toe te passen voor gronden, die minder dan 5 % humus bevatten.

Aangehaalde literatuur.

- 1) J. R. H. COUTTS. On the changes produced in a soil by oven drying. *The Journal of Agr. Science* XX, 541 (1932).
- 2) Prof. Dr. M. DENNSTEDT. Anleitung zur vereinfachten Elementaranalyse.
- 3) A. GEHRING. Ueber eine verbesserte Methode der Humusbestimmung durch Oxydation mit Chromsäure. *Zeitschr. f. Anal. Chem.* 61, 273 (1922).
- 4) Dr. D. J. HISSINK en Ir. C. SPITHOST. Deze Verslagen n^o. 38B (1932), blz. 45—65.
- 5) W. ISCHTSCHEREKOW. *Journ. f. exp. Landwirtschaft* 5, 55 (1904).
- 6) S. TOVBORG JENSEN. Ueber die Bestimmung des Kohlenstoffgehaltes des Bodens durch Verbrennung in komprimierten Sauerstoff. *Wiss. Archiv für Landw. A* 6, 299 (1931).
- 7) Mededeeling I van de Commissie van Advies omtrent de landbouwtechnische aangelegenheden betreffende den Proefpolder nabij Andijk. Rapporten met betrekking tot de bodemgesteldheid van de Wieringermeer en van den Andijker Proefpolder (1929).
- 8) T. MIECZYNSKI. Zur Maszanalytischen Humusbestimmungen. *Mémoires de l'Institut national Polonais d'économie rurale à Pulaawy* T. IV p.A. (1923).
- 9) Prof. H. TER MEULEN en Dr. J. HESLINGA. Nieuwe methoden voor elementair-analyse. 2e druk 1930. Meinema. Delft.
- 10) E. ROLLOV. *Russ. Journ. f. exper. Landwirtschaft*, 15, 451 (1914).
- 11) H. A. J. PIETERS. *Zeitschrift für Anal. Chemie* 85, 113 (1931).
- 12) Mej. J. C. M. SAUERBIER. De bereiding van den katalysator voor de elementair-analyse volgens Heslinga. *Chemisch Weekblad* 168 (1926).
- 13) C. J. SCHOLLENBERGER. A rapid approximate method for determining soil organic matter. *Soil Science* 24, 65 (1927).
- 14) F. SCHULZE. Anleitung zur Untersuchung der Ackererde auf ihre wichtigsten physikalischen Eigenschaften und Bestandteile. *J. prakt. Chem.* 46, 241 (1849).
- 15) WAKSMAN and STEVENS. A critical study of the methods of determining the nature and abundance of soil organic matter. *Soil Science* 30, 97 (1930).
- 16) WITESSELL and FRAZER. Manganese dioxide in the catalytic oxidation of carbon monoxide. *Journ. of Am. Chem. Soc.* 45, 2841 (1923).



Figuur 2.

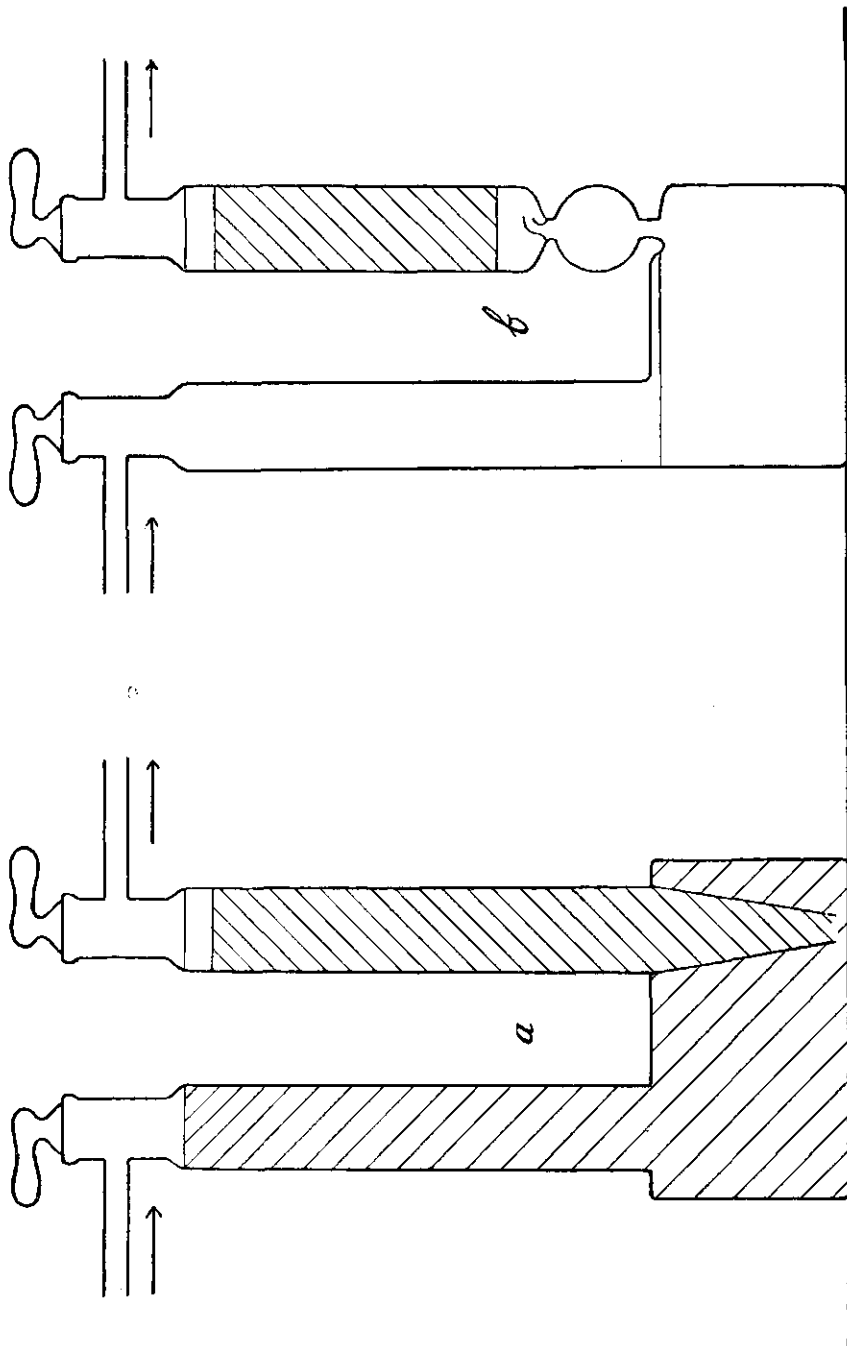


Figure 3.