

**Bepaling van vochtspanning en vochtgehalte van gronden
door middel van dampspanningsevenwichten**

Verslagen van Landbouwkundige Onderzoeken 693

W. P. Stakman

*Instituut voor Cultuurtechniek en Waterhuishouding,
Wageningen*

Bepaling van vochtspanning en vochtgehalte van gronden door middel van dampspanningsevenwichten

with a summary

Determination of moisture tension and moisture content of
soils under controlled vapour pressure conditions



1968 *Centrum voor landbouwpublikaties en landbouwdocumentatie*
Wageningen

Deze publikatie verschijnt tevens als Mededeling nr. 111 van het Instituut voor Cultuurtechniek en Waterhuishouding, Wageningen.

© Centrum voor Landbouwpublicaties en Landbouwdocumentatie, Wageningen, 1968.

Niets uit deze uitgave mag worden veeleelvoudigd en/of openbaar gemaakt door middel van druk, fotocopie, microfilm of op welke andere wijze ook zonder voorafgaande toestemming van de uitgever.

No part of this book may be reproduced and/or published in any form, by print, photoprint, microfilm or by any other means without written permission from the publishers.

Inhoud

1 INLEIDING	2
2 HISTORISCH OVERZICHT VAN HYGROSCOPICITEITSBEPALINGEN	4
3 SAMENHANG TUSSEN pF, RELATIEVE VOCHTIGHEID EN TEMPERATUUR	7
3.1 Invloed van de temperatuur op de verzadigde dampspanning van water	9
3.2 Te stellen temperatuureisen in afhankelijkheid van de toelaatbare fluctuatie in pF-eenheden	13
3.3 Verandering van het vochtgehalte van het monster in afhankelijkheid van de verandering van de relatieve vochtigheid	16
4 RELATIEVE DAMPSpanNING VAN VLOEISTOFMENGSELS EN ZOUTOPLOSSINGEN	19
5 BEPALINGSMETHODIEKEN	27
5.1 Bepaling van het vochtgehalte in evenwicht met de aangelegde dampspanning	27
5.2 Directe bepaling van de dampspanning in een monster	28
5.3 Meting van de dampspanning in een afgesloten ruimte	30
6 HET HYSTERESEFFECT	32
7 INVLOED VAN COLLOÏDEN EN KATIONEN	34
8 NABESCHOUWING	36
SUMMARY	39
LITERATUUR	42

1 Inleiding

Bij het onderzoek naar de relatie tussen vochtspanning en vochtgehalte van gronden wordt meestal gebruikt gemaakt van onderdruk- en overdrukmethoden, waarbij het water in een grondmonster via een met water verzadigd membraan aan een bepaalde reeks van onder- en overdrukken wordt onderworpen. Van de andere, veel minder vaak toegepaste methoden als de centrifuge-, de vriespuntdalings- en de adsorptiemethode, zal de laatste hier nader worden beschouwd.

De adsorptiemethode vond weinig toepassing, omdat instelling en meting van relatieve vochtigheden slechts mogelijk bleek beneden ca. 98% (pF 4,5). Het voor de plant beschikbare water bevindt zich echter in het traject tussen 98,85% relatieve vochtigheid (pF 4,2 = verwelkingspunt) en vrijwel 100% relatieve vochtigheid, zodat voor de praktijk de adsorptiemethode van weinig waarde werd geacht. Aan de eisen die in dit nauwe traject aan de constantheid van temperatuur en aan de meettechniek werden gesteld, kon vroeger niet worden voldaan.

De laatste jaren is het handhaven van constante temperaturen goed te realiseren en staat een instrumentarium voor het meten en registreren van zeer kleine temperatuur- en dampspanningsfluctuaties ter beschikking.

In deze publikatie is nagegaan in hoeverre de adsorptiemethode ook in het gebied van lagere vochtspanningen, waarbij de dampspanning dicht tot zijn verzadigingswaarde nadert, kan worden toegepast.

De adsorptiemethode verdient verder nadere aandacht om de volgende redenen:

- De onderdrukmethode, met de gebruikelijke ongestoorde monsters van 5 cm hoogte, is vooral bij zware gronden tijdrovend. Bij de adsorptiemethode, waarbij monsters van geringe dikte worden gebruikt, zal het opwekken van turbulentie van de omringende atmosfeer een snellere evenwichtsinstelling mogelijk maken.
- Bij de onder- of overdrukmethode wordt alleen de relatie vochtgehalte-vocht-potentiaal (matric suction, soil moisture tension) bepaald. Bij de dampadsorptiemethode is er echter sprake van de totale zuigspanning (total suction, total soil moisture stress) dus met inbegrip van de osmotische potentiaal van het bodemvocht.
- De hysteresis van de vochtspanningscurve kan met de adsorptiemethode snel worden nagegaan, bijv. door dezelfde monsters zowel van de natte- als van de droge kant met een bepaalde dampspanning in evenwicht te laten komen.
- Omdat de te onderzoeken monsters een klein volume innemen zal gelijktijdig een groot aantal monsters kunnen worden onderzocht zonder dat beslag wordt gelegd op veel laboratoriumruimte.

Aangezien de waarden voor de dampspanningen boven de voor de adsorptie-

methode in aanmerking komende zoutoplossingen veelal niet gelijkloidend zijn en zeer verspreid in de literatuur voorkomen, zijn deze zoveel mogelijk in tabellen bijeengebracht.

2 Historisch overzicht van hygroscopiciteitsbepalingen

In 1874 werd door HILGARD het begrip hygroscopiciteitscoëfficiënt naar voren gebracht. Hieronder werd verstaan het vochtpercentage dat een droge grond bevat in een ruimte met een verzadigde atmosfeer en met constante temperatuur na in evenwicht te zijn gekomen met die verzadigde atmosfeer. De hygroscopiciteitscoëfficiënt zou een maat zijn voor de fijnheid van de grond. De maximale hoeveelheid water die beschikbaar is voor de groei van gewassen werd uitgedrukt als het verschil tussen de totale hoeveelheid water, die de grond kan bevatten en de hygroscopiciteitscoëfficiënt.

De methode van het plaatsen van grond in een met waterdamp verzadigde atmosfeer werd al sinds 1830 toegepast door SCHUEBLER. Deze gebruikte echter een te dikke laag grond om betrouwbare resultaten te verkrijgen. HILGARD verfijnde in 1859 de methode Schuebler, onder andere door te werken met een dunne laag grond, het handhaven van een hoge verzadigingsgraad van de atmosfeer en het vermijden van temperatuurschommelingen, welke laatste aanleiding kunnen geven tot condensatieverschijnselen.

Van 1830 tot 1880 werd deze methode veelvuldig toegepast; hoe hoger de gevonden waarde, des te vruchtbaarder zou de grond zijn. Deze opvatting werd na 1875 echter weerlegd door SACHS en MAYER en anderen, wat tot gevolg had, dat aan de bepaling van de hygroscopiciteitscoëfficiënt weinig waarde meer werd gehecht. Later werd alleen door HILGARD en LOUGHRIDGE nog vastgehouden aan deze betekenis van de hygroscopiciteitscoëfficiënt. HILGARD plaatste zijn monsters in een laag van 1 mm dikte in een doos, waarin hij door de wanden te bedekken met steeds natgehouden vloeipapier, de atmosfeer verzadigd hield; de temperatuur van de omgevende ruimte was 60° F (circa 15° C). Na 8 à 12 uur werden de monsters gedroogd in een droge luchtstroom van 110° C. De 'instel'-tijd van 8 à 12 uur voor luchtdroge grond werd ook door een onderzoek van LIPMAN en SHARP (1911) als voldoende gekenschetst en later nog eens door proeven van ALWAY, KLINE en McDOLLE (1917) bevestigd. Latere proeven van PURI (1925) wezen echter uit dat het vochtevenwicht pas na veel langere tijd of in het geheel niet werd bereikt.

In Europa werd in het begin van de 20ste eeuw door RODEWALD de zogenaamde bevochtigingswarmte van gronden bepaald, dit is de warmte die bij bevochtiging van een droge grond met water vrijkomt door verdichting van de watermoleculen aan het oppervlak. De bevochtigingswarmte was een maat voor de grootte van het adsorptieve oppervlak van de bodemdeeltjes. Door MITSCHERLICH werd nu de hygroscopiciteit gedefinieerd als dat vochtgehalte, waarbij geen verdere warmte-ontwikkeling meer optreedt. Eenzelfde vochtgehalte werd bereikt wanneer een monster in een

exsiccator boven een 10% zwavelzuur-watmengsel werd geplaatst (relatieve vochtigheid 94,3% bij 25° C). Deze methode sluit bij voldoende constantheid van de temperatuur condensatieverschijnselen uit.

Aan de beschouwingen van MITSCHERLICH en RODEWALD werd buiten Duitsland in het begin weinig aandacht besteed. Toch won het inzicht veld, dat de hoeveelheid geadsorbeerd water bij een bepaalde dampspanning een maat moest zijn voor de totale actieve oppervlakte van de beschouwde materie.

Behalve het 10% zwavelzuurmengsel dat MITSCHERLICH en zijn medewerkers gebruikten, werd door ROBINSON (1911) de geadsorbeerde hoeveelheid water boven 3,3% zwavelzuur bepaald, terwijl ANDERSON en MATTSON (1926) in Amerika 30% zwavelzuur gebruikten, hetgeen overeenkwam met relatieve luchtvochtigheden van respectievelijk 99,8% en 74,9%. PURI, GROWTHER en KEEN (1925) stelden het gebruik van een 50% zwavelzuurmengsel voor. Later is in het laboratorium van het Rothamsted Experimental Station in Engeland gebruik gemaakt van een 47% zwavelzuurmengsel om zo een relatieve vochtigheid van 50% te realiseren.

Het bezwaar van het gebruik van zwavelzuur lag, behalve in het lastig hanteren van deze bijtende vloeistof, vooral in het feit dat door het opnemen uit of afstaan van water aan het object van onderzoek, de concentratie van het zwavelzuur en de daarmee corresponderende dampspanning zich wijzigde. Bij de zich veelal langzaam instellende evenwichten tussen de dampspanning van het water in grondmonsters en dat van het zwavelzuur-watmengsel moest het zwavelzuur dientengevolge één- of meermalen gedurende de bepaling worden vernieuwd. Door het gebruik van oververzadigde zoutoplossingen, waar onder andere door BEUTELSPACHER (1954) en DAVIDSON en SCHOFIELD (1942) op werd gewezen, kon steeds eenzelfde dampspanning boven de vloeistof gehandhaafd blijven, zolang zich daarin nog onopgeloste zoutkristallen bevonden.

Pas na 1920 kwam men er toe meer aandacht te besteden aan het verband tussen dampspanning en vochtgehalte van verschillende materialen. In 1925 kwam PURI, die onder andere bij vier temperaturen en drie grondsoorten proeven nam ter bepaling van de hygroscopiciteitscoëfficiënt boven water (niet te verwarren met de hygroscopiciteit van MITSCHERLICH boven zwavelzuur) tot de volgende kritische conclusie:

"One is driven inevitably to the conclusion that the determination of the 'Hygroscopic Coefficient' as defined by earlier workers is not possible in any rigid or quantitative sense."

Over de temperatuursinvloed op de vochtadsorptie vermelden PURI, GROWTHER en KEEN (1925), dat bij proeven boven zwavelzuur-watmengsels bij hoge relatieve vochtigheden de vochtadsorptie in het traject van 20° tot 40° C onafhankelijk is van de temperatuur, doch dat bij lage relatieve vochtigheden bij stijgende temperatuur een afname in de adsorptie valt te constateren. Dit laatste wordt geïllustreerd door tabel 1, ontleend aan PURI (1949).

BAVER en WINTERKORN (1935) constateerden, dat bij een dampspanning van 30 mm kwik (94% relatieve vochtigheid bij 30° C) tengevolge van een temperatuurstijging van 30° tot 40° C de geadsorbeerde waterhoeveelheid aan verschillende aluminium-

Tabel 1. Vergelijkende vochtgehalten van enige gronden bij bepaalde luchtvochtigheden bij 16° en 96° C (directe vacuum-exsiccatorbepaling) (PURI, 1949)

Relatieve vochtigheid (%)	Zand		Zware zavel		Zware klei	
	16°	96°	16°	96°	16°	96°
74	1,3	0,3	3,1	1,1	11,2	6,7
49	—	—	2,1	0,9	8,9	6,5
27	0,7	0,2	1,4	0,6	6,7	4,3
16	—	—	1,1	0,5	5,0	3,0
4	0,3	0,1	0,5	0,3	2,5	1,1
<i>Relative</i>	<i>16°</i>	<i>96°</i>	<i>16°</i>	<i>96°</i>	<i>16°</i>	<i>96°</i>
<i>humidity (%)</i>	<i>Light sand</i>		<i>Heavy loam</i>		<i>Heavy clay</i>	

Table 1. Comparison of water contents of some soils for various air humidities at 16° and 96° C (direct determinations in vacuum-desiccators) (PURI, 1949)

silicaten tot de helft afnam; bij 80° C was deze hoeveelheid slechts 10% van die bij 30° C. De dampspanning van 30 mm werd bij hogere temperaturen constant gehouden door de concentratie van het zwavelzuur te verhogen.

LIPMAN en SHARP (1911) vonden echter als algemene regel, dat grond meer water adsorbeerde naarmate de temperatuur hoger was. Ook WADSWORTH (1944) constateerde dat bij een lage relatieve vochtigheid meer water werd gebonden bij 32,7° C dan bij 17,2° C, welk verschil echter minder werd bij hogere relatieve vochtigheden.

Meer voorbeelden van niet-gelijklopende resultaten zijn aan te halen. Ze zijn over het algemeen toe te schrijven aan verschillen in toegepaste techniek en aan het onvolledig in de hand hebben van de vereiste condities betreffende temperatuur en relatieve vochtigheid.

3 Samenhang tussen pF, relatieve vochtigheid en temperatuur

De relatie tussen zuigspanning, relatieve vochtigheid en temperatuur kan als volgt worden aangegeven:

$$h = -\frac{R\Theta}{gM} \ln \frac{H}{100} \quad (1)$$

waarin: h = zuigspanning (cm waterkolom); H = relatieve vochtigheid (%); R = universele gasconstante ($8,315 \times 10^7$ ergs per mol per graad Celsius); M = molecuulair gewicht van water (18,0); Θ = absolute temperatuur ($^{\circ}$ Kelvin); g = versnelling van de zwaartekracht (981 cm/sec^2).

Indien nu de zuigspanning wordt uitgedrukt als pF, dat wil zeggen als de logaritme van de zuigspanning in centimeters waterkolom, dan is:

$$pF = \log \left(2,3026 \frac{R\Theta}{gM} \right) + \log (2 - \log H) \quad (2)$$

Substitueren we hierin de bovengenoemde waarden van R , M en g , dan volgt hieruit:

$$pF = 6,502 + \log (2 - \log H) \quad \text{voor } t = 20^{\circ} \text{ C} \quad (3)$$

Dit verband wordt in figuur 1 nader aangegeven (CRONEY, COLEMAN en BRIDGE, 1952). Uit deze figuur blijkt, dat het verband in het traject $H = 10\%$ en $H = 75\%$ vrijwel rechtlijnig is en steil verloopt, dat wil zeggen dat een afwijking van een bepaalde

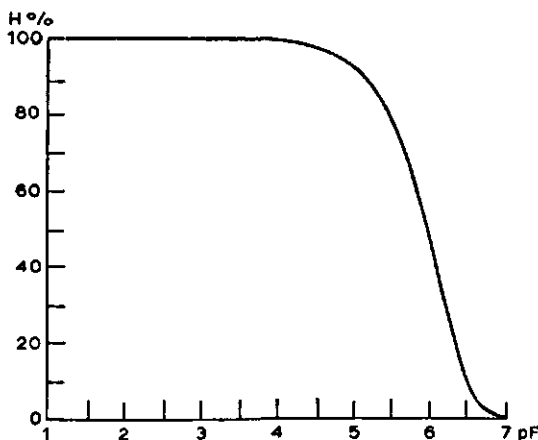


Fig. 1. Verband tussen pF en relatieve vochtigheid (H) bij 20° C (CRONEY, COLEMAN en BRIDGE, 1952)

Fig. 1. Relation between pF and relative humidity (H) at 20° C (CRONEY, COLEMAN and BRIDGE, 1952)

relatieve vochtigheid in dat traject een relatief geringe verandering in pF ten gevolge heeft. Dit geldt dus slechts voor het traject tussen pF 6,5 en pF 5,5. Het voor de plant belangrijke traject tussen verwelkingspunt (pF 4,2, relatieve vochtigheid circa 98,85%) en veldcapaciteit (pF 2,0, relatieve vochtigheid circa 99,99%), omvat dus het asymptotisch tot een horizontale lijn naderende bovenste gedeelte van de curve. Een zeer geringe verandering in relatieve vochtigheid zal hier een relatief grote verandering in vochtspanning (pF) geven. Bij hygroscopiciteitsbepalingen in dit traject zullen strenge temperatuurcondities moeten gelden.

Teneinde een nauwkeurige aflezing van de pF-waarden bij hoge relatieve luchtvochtigheden mogelijk te maken, is figuur 1 getransformeerd tot figuur 2, waarbij de indeling van de abscis dezelfde is gebleven en de ordinaat dubbel logarithmisch is ingedeeld.

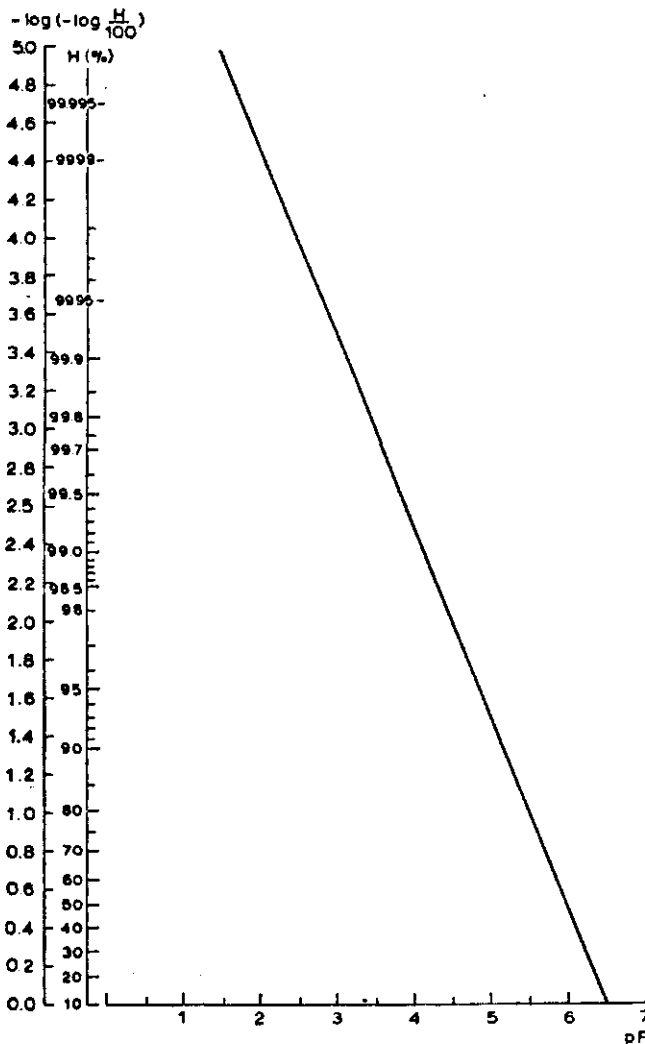


Fig. 2. Verband tussen pF en relatieve vochtigheid (H) bij 20° C

Fig. 2. Relation between pF and relative humidity (H) at 20° C

3.1 Invloed van de temperatuur op de verzadigde dampspanning van water

Aangezien de relatieve vochtigheid wordt bepaald als het in procenten uitgedrukte quotiënt van de gemeten dampspanning en de verzadigde dampspanning, beide bij eenzelfde temperatuur, is het van belang de relatie tussen verzadigde dampspanning en temperatuur te kennen.

Het verband tussen de verzadigde dampspanning van water en de temperatuur wordt weergegeven door een kromme (figuur 3); bij een logarithmische verdeling van de dampspanningsschaal kan bij benadering worden gesteld, dat dit verband tussen 15° en 25° C rechtlijnig is, zoals figuur 4 aangeeft. Deze lijn voldoet aan de vergelijking:

$$\log P_s = 0,026 t_x + 0,72 \quad (4)$$

waarin P_s = verzadigde dampspanning van water in mm kwik en t_x = temperatuur in ° C.

Fig. 3. Invloed van de temperatuur op de verzadigde dampspanning van water (P_s)

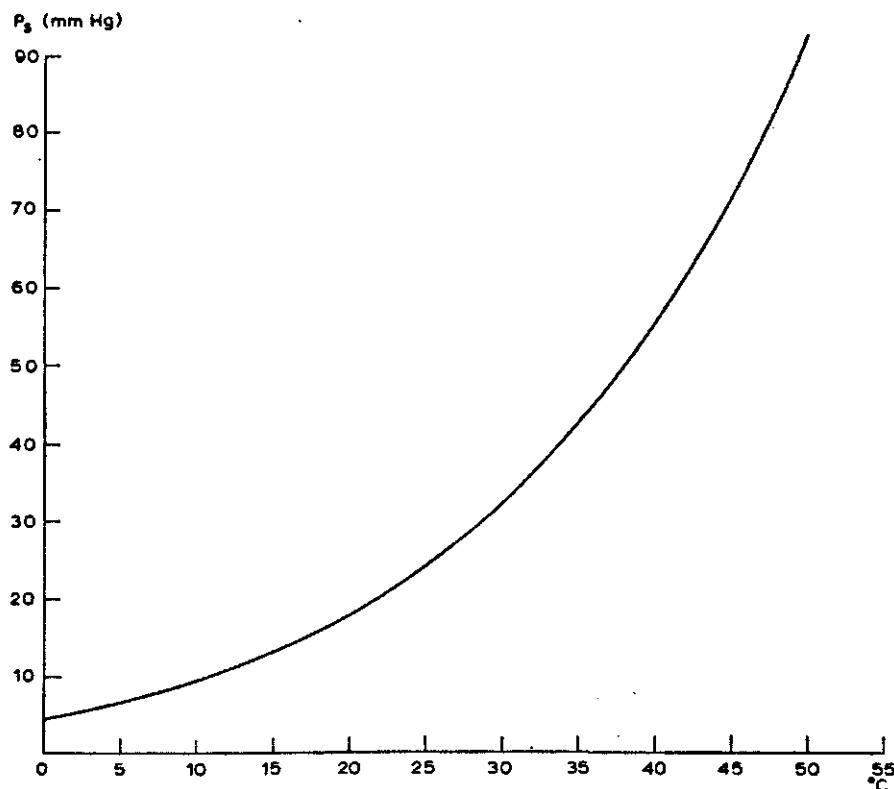


Fig. 3. Influence of temperature on the saturated vapour pressure of water (P_s)

Is de dampspanning bij t_x niet verzadigd, maar heerst er een relatieve vochtigheid van $H\%$, dan is:

$$P = \frac{H}{100} P_s \quad (5)$$

waarin P de dampspanning is bij temperatuur t_x en relatieve vochtigheid H en tevens de verzadigde dampspanning bij een temperatuur t_y ($t_y < t_x$).

Door substitutie van $\log P_s$ uit (4) in (5) wordt:

$$t_y = 38,46 \log \frac{H}{100} + t_x \quad (6)$$

Nemen we nu als voorbeeld $t_x = 20^\circ \text{C}$, dan kan t_y voor verschillende relatieve vochtigheden H worden berekend, zoals in tabel 2 staat aangegeven.

In figuur 5 is de temperatuurdaling $(t_x - t_y) = \Delta t$ logarithmisch uitgezet tegen de relatieve vochtigheid H , waarbij ook de uit formule (3) berekende pF -waarden staan aangegeven (20°C).

Voor het gevonden rechtlijnig verband geldt:

Fig. 4. Invloed van de temperatuur op de verzadigde dampspanning van water (-----)

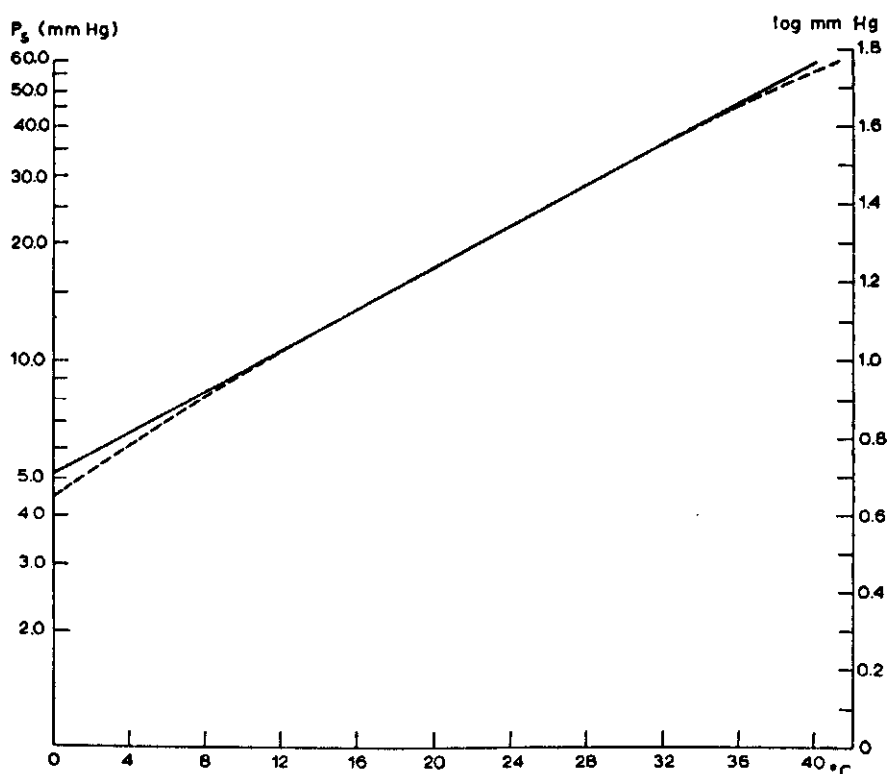


Fig. 4. Influence of temperature on the saturated vapour pressure of water (-----)

$$\log \Delta t = \log \left(-\log \frac{H}{100} \right) + 1,585$$

$$\text{of} \quad \Delta t = 10^{pF-4,9} \quad (7)$$

Uit tabel 2 en uit figuur 5 blijkt, dat bij pF 5,0 condensatie van waterdamp optreedt bij een temperatuurdaling van 1,2° C onder 20° C, doch dat dit bij pF 3,9 en pF 2,0 al bij een daling van 0,1° C, respectievelijk 0,001° C het geval is.

Hetzelfde rechtlijnige verband geldt ook voor bijvoorbeeld 15° en 25° C met dien verstande dat bij eenzelfde relatieve vochtigheid een andere pF-waarde behoort; uit formule (2) valt te berekenen dat voor 15° C geldt:

$$pF = 6,495 + \log (2 - \log H) \quad (3a)$$

en voor 25° C:

$$pF = 6,509 + \log (2 - \log H) \quad (3b)$$

De temperatuurverandering waarbij condensatie optreedt, zal echter niet als criterium

Tabel 2. Verband tussen relatieve vochtigheid (H) en pF bij $t_x = 20^\circ \text{C}$ en de temperatuur (t_y) waarbij condensatie van waterdamp optreedt

pF	Relatieve vochtigheid H (%)	t_y (° C)	pF	Relatieve vochtigheid H (%)	t_y (° C)
— ∞	100	20,0	3,79	99,55	19,92
1,80	99,995	19,999	3,84	99,50	19,92
2,10	99,99	19,998	3,92	99,40	19,90
2,46	99,98	19,997	3,99	99,30	19,88
2,62	99,97	19,995	4,04	99,20	19,87
2,73	99,96	19,993	4,10	99,10	19,95
2,84	99,95	19,992	4,14	99,00	19,83
2,92	99,94	19,990	4,18	98,90	19,82
2,98	99,93	19,988	4,20	98,85	19,81
3,05	99,92	19,987	4,32	98,50	19,75
3,09	99,91	19,985	4,45	98,00	19,66
3,14	99,90	19,983	4,54	97,50	19,58
3,31	99,85	19,975	4,85	95,00	19,14
3,44	99,80	19,967	5,03	92,50	18,70
3,54	99,75	18,958	5,16	90,00	18,24
3,62	99,70	18,950	5,35	85,00	17,29
3,68	99,65	19,94	5,49	80,00	16,27
3,74	99,60	19,93	5,60	75,00	15,19
pF	Relative humidity H (%)	t_y (° C)	pF	Relative humidity H (%)	t_y (° C)

Table 2. Relation between relative humidity (H) and pF at $t_x = 20^\circ \text{C}$ and the temperature (t_y) at which condensation occurs

voor de te realiseren en te handhaven temperatuurcondities kunnen gelden, daar voor het bereiken van het condensatiepunt al een verandering in relatieve vochtigheid (pF) zal optreden (fig. 5).

Het is daarom in de eerste plaats van belang de verandering in pF-eenheden per graad temperatuurverandering te kennen, daar enerzijds bij een bepaalde pF de nog toelaatbaar geachte verandering in pF-eenheden, eventueel gekoppeld aan de nog aanvaardbare verandering in vochtgehalte van het monster, de vereiste mate van constantheid in temperatuur bepaalt, anderzijds bepaalde voorwaarden inzake pF- en temperatuurveranderingen de minimum pF-waarde waarbij nog aan deze voorwaarden wordt voldaan, bepalen.

Fig. 5. Verband tussen relatieve vochtigheid (H) of pF bij 20° C en de temperatuurdaling ($\Delta t^{\circ}C$) die condensatie van waterdamp veroorzaakt

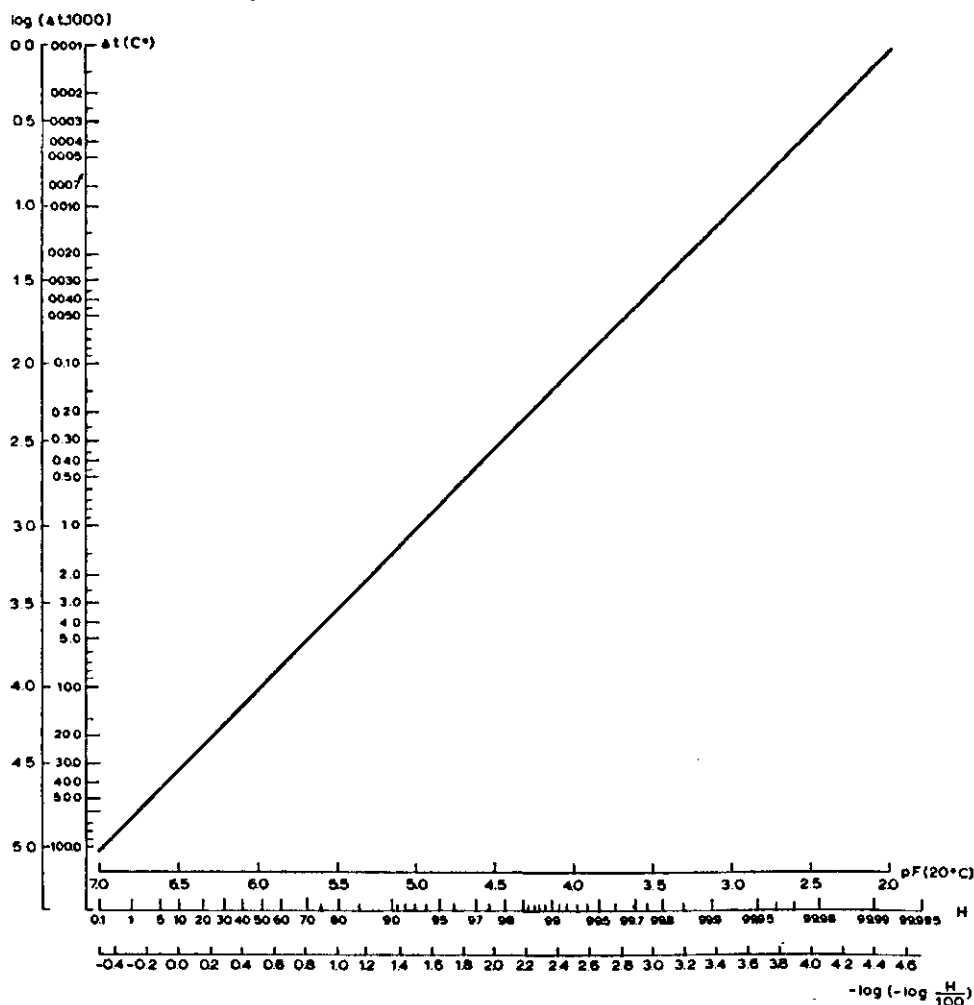


Fig. 5. Relation between relative humidity (H) or pF at 20° C and the decrease in temperature ($\Delta t^{\circ}C$) leading to condensation of water vapour

3.2 Te stellen temperatuureisen in afhankelijkheid van de toelaatbare fluctuatie in pF-eenheden

De reeds eerder genoemde formule

$$h = -\frac{R\Theta}{gM} \ln \frac{H}{100} \quad (1)$$

is ontleend aan de basisformule uit de thermodynamica:

$$h = -\frac{R\Theta}{gM} \ln \frac{P}{P_s} \quad (8)$$

waarin P de heersende dampspanning bij een bepaalde temperatuur en P_s de verzadigde dampspanning bij die temperatuur is. De verandering in zuigspanning met de temperatuur wordt gevonden door differentiëring:

$$\frac{dh}{d\Theta} = -\frac{R\Theta}{gM} \frac{1}{P} \frac{dP}{d\Theta} - \frac{R}{gM} \ln P + \frac{R\Theta}{gM} \frac{1}{P_s} \frac{dP_s}{d\Theta} + \frac{R}{gM} \ln P_s \quad (9)$$

Volgens CRONEY, COLEMAN en BRIDGE dient bij het onderzoek naar de invloed van de temperatuur op de zuigspanning bij toepassing van de vacuum-exsiccatormethode een tweetal invloeden te worden onderscheiden, namelijk:

- De invloed van temperatuurverschillen tussen het monster en de vloeistof die wordt gebruikt om een bepaalde dampspanning te realiseren;
- De invloed van temperatuurschommelingen die de gehele apparatuur beïnvloeden, doch geen temperatuurgradiënt tussen monster en vloeistof opwekken.

Deze laatste invloed is te verwaarlozen klein: tussen pF 4,0 en pF 6,8 is de verandering in zuigspanning slechts 0,002 pF-eenheden per graad temperatuurverandering.

Betreffende de eerstgenoemde temperatuurinvloed kan worden gesteld dat de heersende dampspanning (P) van het water in het monster steeds gelijk blijft aan de dampspanning van de vloeistof, waarvan het volume dat van het monster vele malen overtreft. Een afwijking $d\Theta$ in de temperatuur van het monster ten opzichte van de vloeistof gaat gepaard met een vochtuitwisseling tussen monster en vloeistof, waarbij $dP = 0$. Uit formule (9) volgt dan:

$$\frac{dh}{d\Theta} = -\frac{R}{gM} (\ln P - \ln P_s) + \frac{R\Theta}{gM} \frac{1}{P_s} \frac{dP_s}{d\Theta} \quad (10)$$

Uit formule (8) en (10) kan nu worden afgeleid:

$$\frac{dh}{d\Theta} = \frac{h}{\Theta} + \frac{R\Theta}{gM} \frac{1}{P_s} \frac{dP_s}{d\Theta} \quad (11)$$

Uit $\log h = \frac{\ln h}{2,303}$ volgt dat $\frac{d(\log h)}{dh} = \frac{1}{2,303 h}$ dus:

$$dh = 2,303 h d(\log h) = 2,303 h d(pF) \quad (12)$$

Invullen van (12) in (11) geeft:

$$\frac{d(pF)}{d\Theta} = \frac{1}{2,303 \Theta} + \frac{R\Theta}{gM} \frac{1}{2,303 P_s} \frac{dP_s}{d\Theta} \frac{1}{h} \quad (13)$$

of

$$\frac{d(pF)}{d\Theta} = \frac{1}{2,303 \Theta} - \frac{1}{2,303 P_s \ln \frac{H}{100}} \frac{dP_s}{d\Theta} \quad (14)$$

(zie ook CRONEY, COLEMAN en BRIDGE, 1952).

In tabel 3 is de waarde van $d(pF)/d\Theta$ nader uitgewerkt voor verschillende temperaturen en relatieve vochtigheden; de cijfers in de derde kolom hebben betrekking op respectievelijk de eerste en tweede term van het tweede lid van formule (13) of (14). Uit deze cijfers blijkt dat voor relatieve vochtigheden boven $H = 10$ de eerste term van het tweede lid in de formules (13) en (14) verwaarloosbaar klein is ten opzichte van de tweede term. Voor formule (13) mag dus worden geschreven:

Tabel 3. Verandering in pF-eenheden per graad ($d(pF)/d\Theta$) bij verschillende temperaturen ($t^\circ \text{C}$) en relatieve luchtvochtigheden H (%)

t ($^\circ \text{C}$)	Relatieve vochtigheid H (%)	$\frac{d(pF)}{d\Theta}$	pF
0	1	0,00159 + 0,00686	
20	1	0,00148 + 0,00584	6,80
40	1	0,00139 + 0,00504	
0	10	0,00159 + 0,01372	
20	10	0,00148 + 0,01168	6,50
40	10	0,00139 + 0,01007	
0	50	0,00159 + 0,04560	
20	50	0,00148 + 0,03882	5,98
40	50	0,00139 + 0,03348	
0	90	0,00159 + 0,30095	
20	90	0,00148 + 0,25619	5,16
40	90	0,00139 + 0,22095	
0	99	0,00159 + 3,16000	
20	99	0,00148 + 2,69000	4,14
40	99	0,00139 + 2,32000	
t ($^\circ \text{C}$)	Relative humidity H (%)	$\frac{d(pF)}{d\Theta}$	pF

Table 3. Change in pF units per degree change in temperature ($d(pF)/d\Theta$) at various temperatures ($t^\circ \text{C}$) and relative humidities H (%)

$$\frac{d(pF)}{d\Theta} = \frac{R\Theta}{gM} \frac{1}{2,303 P_s} \frac{dP_s}{d\Theta} \frac{1}{h} \quad (15)$$

Nu is

$$\log \frac{d(pF)}{d\Theta} = \log \left(\frac{R\Theta}{gM} \frac{1}{2,303 P_s} \frac{dP_s}{d\Theta} \right) - pF \quad (16)$$

Voor verschillende temperaturen kunnen nu de volgende vergelijkingen worden opgesteld:

$$t = 10^\circ \text{ C} \quad \log \frac{d(pF)}{d\Theta} = 4,588 - pF$$

Fig. 6. Verband tussen relatieve vochtigheid (H) of pF bij 20° C en de verandering in pF-eenheden per graad temperatuurverandering ($d(pF)/d\Theta$)

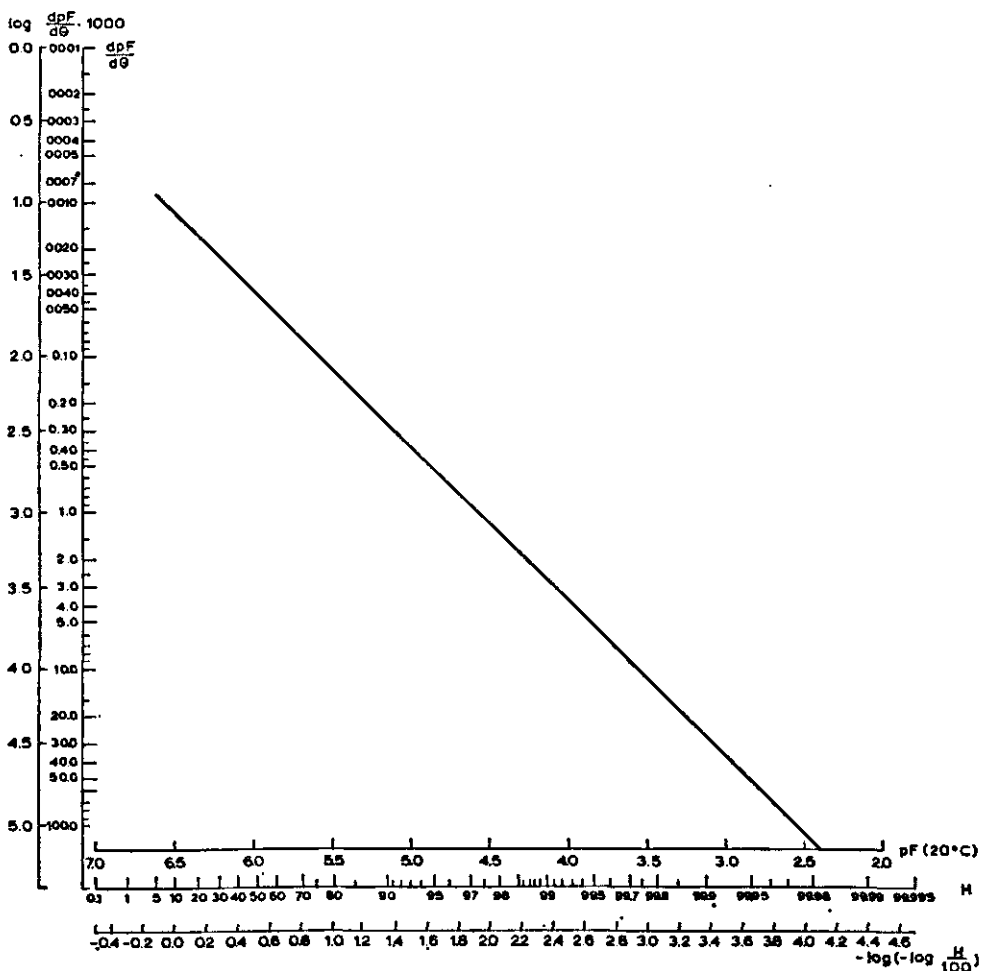


Fig. 6. Relation between relative humidity (H) or pF at 20° C and the change in pF-units per degree C ($d(pF)/d\Theta$)

$$t = 15^{\circ} \text{ C} \quad \log \frac{d(\text{pF})}{d\Theta} = 4,579 - \text{pF}$$

$$t = 20^{\circ} \text{ C} \quad \log \frac{d(\text{pF})}{d\Theta} = 4,570 - \text{pF}$$

$$t = 25^{\circ} \text{ C} \quad \log \frac{d(\text{pF})}{d\Theta} = 4,560 - \text{pF}$$

$$t = 30^{\circ} \text{ C} \quad \log \frac{d(\text{pF})}{d\Theta} = 4,551 - \text{pF}$$

Het verband tussen $\log \frac{d(\text{pF})}{d\Theta}$ en pF voor 20° C is uitgezet in figuur 6.

Tabel 4. Minimum pF-waarden bij 20° C , waarbij de toelaatbare verandering in pF-eenheden ($d(\text{pF})$) bij een gegeven temperatuurverschil ($d\Theta$) tussen monster en vloeistof, niet wordt overschreden

$d(\text{pF})$	$d\Theta (^{\circ} \text{ C})$			
	0,01	0,005	0,002	0,001
0,1	3,57	3,27	2,87	2,57
0,05	3,87	3,57	3,17	2,87
0,03	4,09	3,79	3,37	3,09
0,01	4,57	4,27	3,87	3,57
$d(\text{pF})$	0,01	0,005	0,002	0,001
$d\Theta (^{\circ} \text{ C})$				

Table 4. Minimum pF values at 20° C at which the change in pF units ($d(\text{pF})$) at a given deviation of temperature ($d\Theta$) between sample and solution is not exceeded

In tabel 4 staan de minimum pF-waarden vermeld waarbij de dampspanningsbepaling, onder gegeven voorwaarden ten aanzien van de toelaatbare pF-schommeling $\{d(\text{pF})\}$ en de verandering in temperatuur ($d\Theta$) van het monster ten opzichte van de temperatuur van de vloeistof, mag worden toegepast (temperatuur 20° C).

3.3 Verandering van het vochtgehalte van het monster in afhankelijkheid van de verandering van de relatieve vochtigheid

Het verband tussen relatieve vochtigheid en vochtgehalte van verschillende grondsoorten werd nagegaan door THOMAS (1921, 1924) en PURI, GROWTHER en KEEN (1925). Figuur 7 geeft het verband dat de laatstgenoemden vonden weer. Voor de lichtere gronden resulteert, bij relatieve vochtigheden beneden 18%, een verandering in relatieve vochtigheid slechts in een zeer geringe verandering in het vochtgehalte, bij zwaardere gronden neemt de grootte van deze verandering echter toe. Uit het bovenste

gedeelte van de curven blijkt duidelijk dat de methode, waarbij het materiaal in een door waterdamp geheel of nagenoeg verzadigde atmosfeer wordt gebracht, aan vrijwel niet te realiseren voorwaarden wat betreft de constantheid van de verzadigingsdampspanning (i.c. temperatuur) moet voldoen.

Een uiterst geringe verandering van een dicht bij verzadiging liggende relatieve vochtigheid heeft altijd een belangrijke verandering in vochtgehalte van het monster ten gevolge.

De toelaatbare fluctuatie in relatieve vochtigheid (of pF) kan ook worden gebaseerd op de al of niet toelaatbare schommeling in vochtgehalte van het monster.

Uit de pF-curven (zie figuur 8), kan uit de helling van de lijn de verandering in

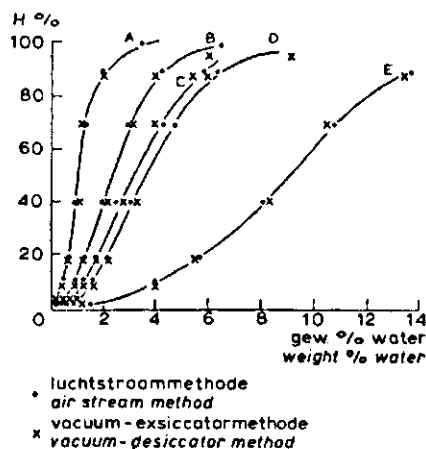


Fig. 7. Verband tussen relatieve vochtigheid (H) en vochtgehalte van light sand (A), heavy loam (B, C), heavy acid soil (D) en heavy clay (E) (PURI, GROWTH and KEEN, 1925)

Fig. 7. Relation between relative humidity (H) and moisture content of light sand (A), heavy loam (B, C), heavy acid soil (D) and heavy clay (E) (PURI, GROWTH and KEEN, 1925)

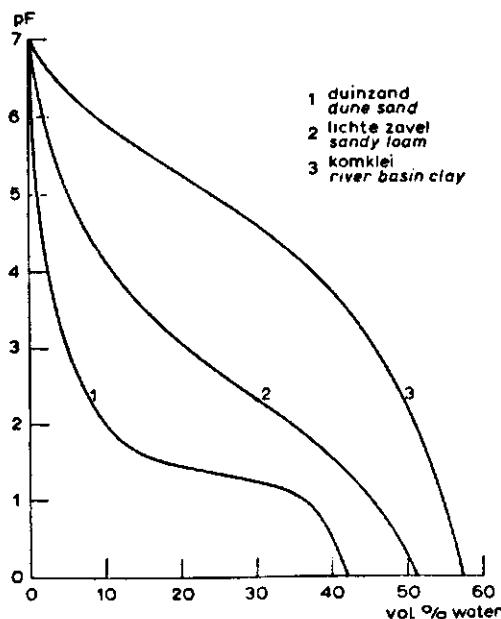


Fig. 8. pF-curven van drie grondsoorten

Fig. 8. pF curves of three soils

vochtgehalte in volumeprocenten met de verandering in pF worden berekend. Aannemende dat de lijnsecties tussen pF 2 en 3, 3 en 4, 4 en 5, en 5 en 6 als rechtlijnig kunnen worden beschouwd, staan voor een verandering van 0,05 respectievelijk 0,03 pF-eenheden in tabel 5 de veranderingen in volumeprocenten vocht voor drie grondsoorten vermeld.

Tabel 5. Verandering in volumeprocenten vocht van drie grondsoorten bij een verandering van respectievelijk 0,05 en 0,03 pF-eenheden

Traject	Δ pF	Grondsoort					
		duinzand		lichte zavel		komklei	
		0,05	0,03	0,05	0,03	0,05	0,03
pF 2 - 3		0,25	0,15	0,65	0,39	0,30	0,18
pF 3 - 4		0,13	0,08	0,50	0,30	0,45	0,27
pF 4 - 5		0,08	0,05	0,30	0,18	0,65	0,39
pF 5 - 6		0,03	0,02	0,15	0,09	0,75	0,45
Section	Δ pF	0.05		0.03		0.05	
		dune sand		sandy loam		river basin clay	
		Soil type					

Table 5. Change in percentage volume of water in three types of soil with a change in pF of 0.05 and 0.03 units respectively

Wordt voor het gehele pF-traject boven pF 2,0 geëist, dat de verandering in vochtgehalte beneden 0,5 volumeprocent blijft, dan is een verandering van 0,03 pF-eenheden nog toelaatbaar. Bij de huidige stand van de techniek, waarbij het mogelijk is thermostatisch geregelde waterbaden tot op 0,001° C constant te houden, zal een pF-bepaling door middel van dampspanningsevenwichten aan de vereiste voorwaarden voldoen bij $pF \geq 3,1$ (tabel 4).

4 Relatieve dampspanning van vloeistofmengsels en zoutoplossingen

Voor het realiseren van een bepaalde dampspanning wordt veelal gebruik gemaakt van:

- Een mengsel van zwavelzuur of glycerine met water;
- Een niet-verzadigde oplossing van een vaste stof in water;
- Een verzadigde oplossing van een vaste stof in water.

ad a. Het verband tussen de concentratie van een zwavelzuur-, respectievelijk glycerine-watmengsel en de relatieve vochtigheid wordt weergegeven in figuur 9, waarvoor de gegevens zijn ontleend aan SCHOORL, 1927. Het voordeel van het gebruik van deze mengsels is, dat de dampdruk slechts weinig afhankelijk is van de temperatuur en dat vrijwel iedere waterdampdruk er mee kan worden ingesteld. Zoals reeds werd opgemerkt moet om de ingestelde dampdruk te handhaven een relatief grote hoeveelheid van het mengsel ten opzichte van het object waarvan men het evenwichtsvochtgehalte wil weten, worden gebruikt, teneinde concentratieveranderingen door wateropname of -afgifte en de daarmee gepaard gaande dampdrukveranderingen zoveel mogelijk tegen te gaan.

Daar deze concentratieverandering vooral aan de oppervlakte optreedt, zal zo nu en dan moeten worden geroerd en zal zo nodig bij een lange evenwichtsinsteltijd het mengsel moeten worden vernieuwd.

Een verandering in concentratie van het zwavelzuur(glycerine)-watmengsel zal

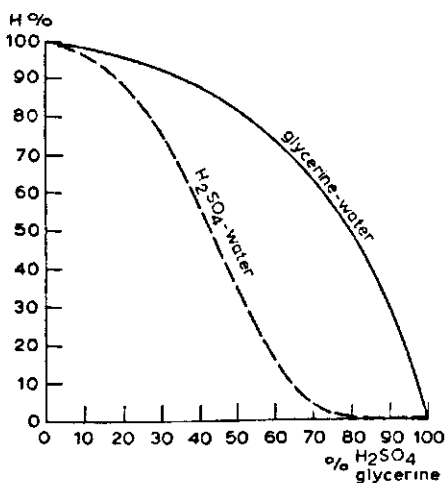


Fig. 9. Verband tussen de relatieve vochtigheid (H) en de concentratie van zwavelzuur-water (-----) en glycerine-water mengsels (—) bij 10 tot 30° C (SCHOORL, 1927)

Fig. 9. Relation between relative humidity (H) and concentration of aqueous solutions of sulphuric acid (-----) and glycerol (—) at 10° to 30° C (SCHOORL, 1927)

in het gedeelte van de curve waar de helling het grootst is, ook de grootste verandering in relatieve vochtigheid veroorzaken. Uit de vorm van de curven blijkt, dat voor een zo goed mogelijk handhaven van hogere relatieve vochtigheden een glycerine-watermengsel de voorkeur verdient.

Teneinde een nauwkeuriger aflezing in het traject van de hoge relatieve vochtigheden mogelijk te maken, is in de figuren 10 en 11 de ordinaat weer dubbellogarith-

Fig. 10. Verband tussen de concentratie van zwavelzuur-water mengsels en relatieve vochtigheid (H) (—) bij 10 tot 30° C (naar SCHOORL, 1927), respectievelijk soortelijk gewicht van het mengsel (.....) (naar HODGMAN, WEAST en SELBY, 1958-59)

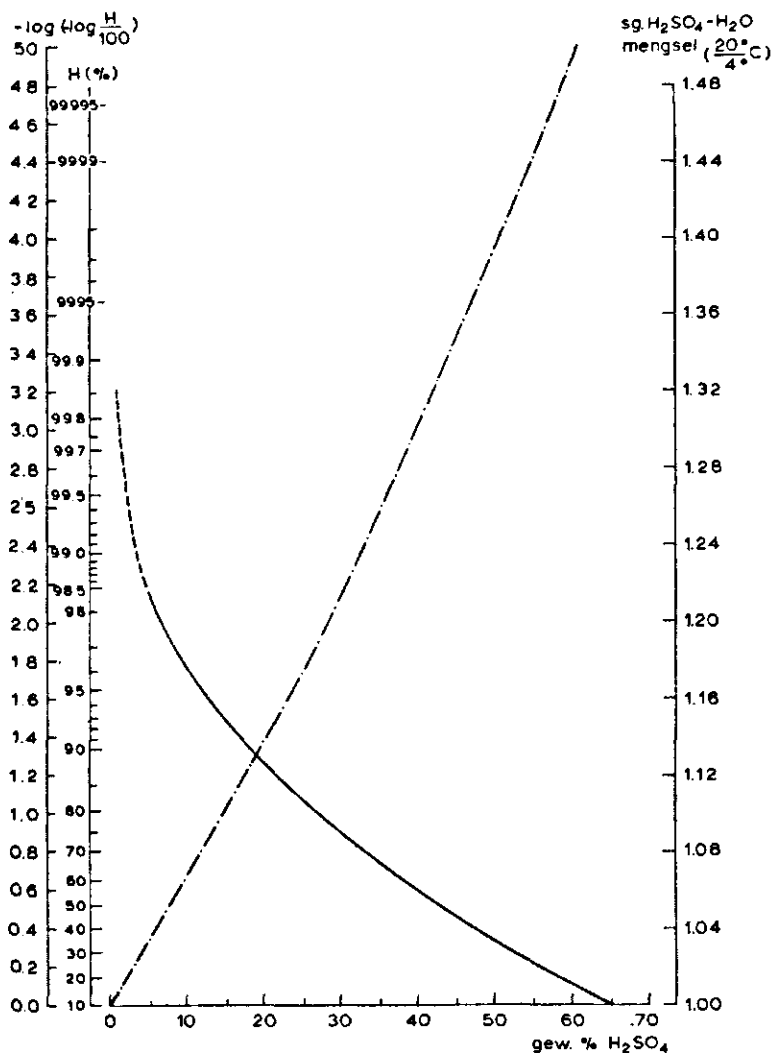


Fig. 10. Relations between the concentration of aqueous solutions of sulphuric acid (weight %) and relative humidity (H) (—) at 10° to 30° C (after SCHOORL, 1927) and specific gravity at 20°/4° C (.....) (after HODGMAN, WEAST and SELBY, 1958-59)

misch ingedeeld, waarbij tevens het verband tussen gewichtsprocenten zwavelzuur in een zwavelzuur-watmengsel en van glycerine in een glycerine-watmengsel met de respectievelijk bijbehorende soortgelijke gewichten is aangegeven. Het gehalte van de mengsels is te controleren door bepaling van het soortelijk gewicht, door titratie (zwavelzuur-watmengsels) en door bepaling van de brekingsindex met een refractometer (glycerine-watmengsels).

Fig. 11. Verband tussen de concentratie van glycerine-water mengsels en relatieve vochtigheid (H) (—) bij 10 tot 30° C (naar SCHOORL, 1927), respectievelijk soortelijk gewicht van het mengsel (— · — · —) (naar HODGMAN, WEAST en SELBY, 1958-59)

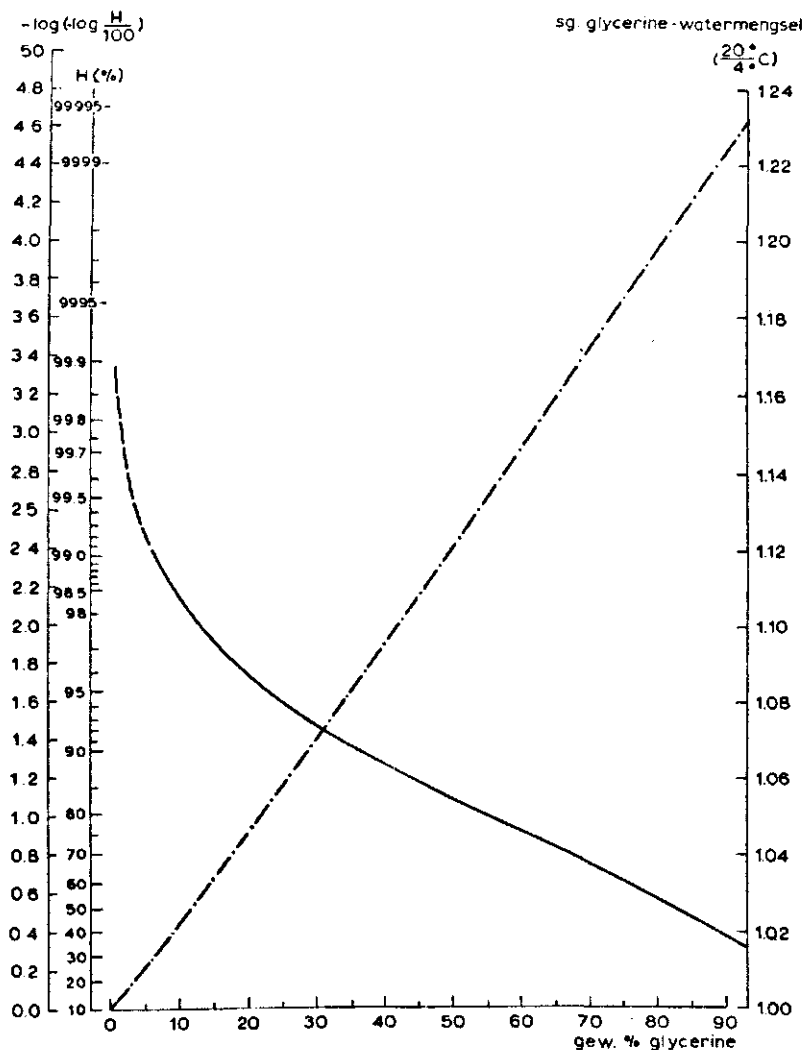


Fig. 11. Relations between the concentration of aqueous glycerine solutions (weight %) and relative humidity (H) (—) at 10° to 30° C (after SCHOORL, 1927) and specific gravity at 20°/4° C (— · — · —) (after HODGMAN, WEAST and SELBY, 1958-59)

Tabel 6. Verband tussen molaliteit¹ van een NaCl-oplossing (A), relatieve vochtigheid (H), pF en zuigspanning (cm H₂O) bij 25° C

A	H (%)	pF	cm H ₂ O	A	H (%)	pF	cm H ₂ O
0,01	99,9665	2,67	465	1,15	96,179	4,74	54 800
0,02	99,9329	2,97	934	1,20	96,010	4,76	57 100
0,03	99,8994	3,15	1 400	1,30	95,665	4,79	62 200
0,04	99,8658	3,27	1 880	1,40	95,320	4,83	67 300
0,05	99,8323	3,37	2 360	1,50	94,965	4,86	72 500
0,06	99,7988	3,45	2 830	1,60	94,610	4,89	77 800
0,07	99,7652	3,51	3 270	1,70	94,250	4,92	83 100
0,08	99,7317	3,57	3 760	1,80	93,890	4,95	88 500
0,09	99,6981	3,63	4 220	1,90	93,525	4,97	93 900
0,10	99,6646	3,67	4 720	2,00	93,160	5,00	99 400
0,15	99,5003	3,85	7 050	2,20	92,42	5,04	110 600
0,20	99,3360	3,97	9 360	2,40	91,66	5,09	122 200
0,25	99,1725	4,07	11 700	2,60	90,89	5,13	134 000
0,30	99,0090	4,14	14 000	2,80	90,11	5,16	146 200
0,35	98,8455	4,21	16 300	3,00	89,32	5,20	158 500
0,40	98,6820	4,27	18 600	3,20	88,51	5,23	171 300
0,45	98,5185	4,32	21 000	3,40	87,69	5,27	184 400
0,50	98,3550	4,36	23 100	3,60	86,86	5,30	197 700
0,55	98,1900	4,41	25 600	3,80	86,00	5,33	211 600
0,60	98,0250	4,45	28 000	4,00	85,15	5,35	225 500
0,65	97,8585	4,48	30 400	4,20	84,28	5,38	240 100
0,70	97,6920	4,52	32 800	4,40	83,39	5,41	254 900
0,75	97,5255	4,55	35 200	4,60	82,50	5,43	270 000
0,80	97,3590	4,57	37 500	4,80	81,60	5,46	285 400
0,85	97,1910	4,60	40 000	5,00	80,68	5,48	310 300
0,90	97,0230	4,63	42 400	5,20	79,76	5,50	317 400
0,95	96,8545	4,65	44 900	5,40	78,83	5,52	333 800
1,00	96,686	4,68	47 600	5,60	77,88	5,55	350 800
1,05	96,517	4,70	49 800	5,80	76,93	5,57	368 000
1,10	96,348	4,72	52 200	6,00	75,98	5,59	385 500

H ontleend aan/*taken from*: ROBINSON and STOKES, 1955

pF berekend uit de formule/*calculated from the formula*: $pF = 6,5094 + \log (2 - \log H)$

cm H₂O berekend uit/*calculated from*: $pF = \log \text{cm H}_2\text{O}$

Table 6. Relation between molality¹ (A) of a NaCl solution, relative humidity (H), pF and suction (cm H₂O) at 25° C

¹ onder molaliteit wordt verstaan het aantal grammoleculen per 100 gram oplosmiddel. Voor verdunde waterige oplossingen is de molaliteit vrijwel gelijk aan de molariteit, waaronder het aantal grammoleculen per liter oplossing wordt verstaan. In tegenstelling tot de molariteit is de molaliteit onafhankelijk van de temperatuur.

¹ *molality is the number of moles per 1000 grams of solvent. In dilute aqueous solutions the molality is approximately equal to the molarity, which is the number of moles in one litre of solution. Unlike the molarity the molality is independent of temperature.*

ad b. Om dezelfde reden als hierboven genoemd zal om een concentratieverloop van de oplossing tegen te gaan, de hoeveelheid oplossing ten opzichte van de massa van het monster groot dienen te zijn. In tabel 6 staat de samenhang tussen de *molaliteit*

Tabel 7. Relatieve vochtigheid van verzadigde zoutoplossingen bij temperaturen tussen 15° en 30° C

Zout		° C	Relatieve vochtigheid %
ZnCl ₂ ,	1½H ₂ O	20	10
LiCl,	H ₂ O	20	15
CaCl ₂ ,	6H ₂ O	24,5	31
CaCl ₂ ,	6H ₂ O	20	32,3
MgCl ₂ ,	6H ₂ O	25	33
CaCl ₂ ,	6H ₂ O	18,5	35
CaCl ₂ ,	6H ₂ O	10	38
KNO ₂		20	45
KCNS		20	47
Ca(NO ₃) ₂ ,	4H ₂ O	24,5	51
Mg(NO ₃) ₂ ,	6H ₂ O	24,5	52
Na ₂ Cr ₂ O ₇ ,	2H ₂ O	20	52
Mg(NO ₃) ₂ ,	6H ₂ O	25	52,9
Ca(NO ₃) ₂ ,	4H ₂ O	18,5	56
NaBr,	2H ₂ O	25	57,7
NaBr,	2H ₂ O	20,3	57,9
NaBr,	2H ₂ O	20	66
NaNO ₂		20	66
NH ₄ Cl + KNO ₃		30	68,6
NH ₄ Cl + KNO ₃		25	71,2
NH ₄ Cl + KNO ₃		20	72,6
NaCl		30	74,9
NaCl		25	75,3
NaCl		20,7	75,7
NaCl		15,5	76,0
NH ₄ Cl		20	79,2
NH ₄ Cl		25	79,3
NH ₄ Cl		30	79,5
(NH ₄) ₂ SO ₄		20	81
(NH ₄) ₂ SO ₄		25	81,1
(NH ₄) ₂ SO ₄		30	81,1
KHSO ₄		20	86
BaCl ₂ ,	2H ₂ O	24,5	88
ZnSO ₄ ,	7H ₂ O	20	90
KNO ₃		25	92,5
Na ₂ SO ₄ ,	10H ₂ O	20	93
CaSO ₄ ,	2H ₂ O	20	98
<i>Salt</i>		<i>° C</i>	<i>Relative humidity %</i>

Table 7. Relative humidity of saturated salt solutions in the temperature range 15° to 30° C

van een NaCl-oplossing en de daarmee corresponderende relatieve vochtigheid en zuigspanning (cm water en pF) vermeld.

ad c. Indien in een verzadigde oplossing van bijvoorbeeld een zout steeds een deel als vaste stof en een deel als vloeistof aanwezig is, zal bij wateropname of -afgifte de concentratie zich door het in oplossing gaan van de vaste stof of door overgang van de vloeibare naar de vaste fase automatisch handhaven. Dit is een voordeel ten opzichte van zwavelzuur- of glycerine-watmengsels of van molaire zoutoplossingen.

Een nadeel ten opzichte van deze beide is echter, dat de dampdruk van verzadigde zoutoplossingen meer afhankelijk is van de temperatuur, omdat de oplosbaarheid van het zout daarmee samenhangt. In het algemeen zal de concentratie van de verzadigde oplossing groter worden naarmate de temperatuur stijgt, waarmee een daling van de overeenkomstige dampdruk optreedt.

De dampspanning van een verzadigde oplossing zal des te hoger zijn naarmate de oplosbaarheid van de opgeloste stof kleiner is; tevens is de dampspanning hoger naarmate het moleculair gewicht groter is: de dampspanning van het zeer goed oplosbare saccharose is betrekkelijk hoog (85%), omdat het moleculair gewicht groot is, namelijk 342.

Een gehele reeks dampspanningen is met verzadigde zoutoplossingen (of met vaste zouthydraten) te verwezenlijken. De gegevens in tabel 7 zijn ontleend aan LANGE (1956, pag. 1420 en volgende).

Zoutoplossingen met een relatieve vochtigheid van 98% of meer ($pF < 4,5$) staan vermeld in tabel 8.

Het aantal zouten, dat als verzadigde oplossing een dampspanning heeft welke overeenkomt met die van water, dat dusdanig in de grond is gebonden dat het voor de plant beschikbaar is, namelijk met een lagere zuigspanning dan $pF 4,2$ (= hogere

Tabel 8. Verzadigde zoutoplossingen met een hoge relatieve vochtigheid (naar O'BRIEN, 1948)

Zout	Temperatuur (° C)					
	10	15	20	25	100,1	100,3
K ₂ SO ₄	98,7 ^f * - 98,2 ^g *	100 ^f	99,4 ^f - 97,1 ^g	100		
Pb(NO ₃) ₂	99,0		98,0			
Na ₂ CO ₃ , 10H ₂ O	99,0					
CaHPO ₄ , 2H ₂ O		99,5				
KH ₂ PO ₄		99,4				
KClO ₃				98,0		
TiCl					99,7	
TiNO ₃						98,7
Salt	10	15	20	25	100.1	100.3
	Temperature (° C)					

Table 8. Saturated salt solutions with a high relative humidity (after O'BRIEN, 1948)

* Voor verklaring van f en g, zie tabel 9

* For explanation of f and g, see table 9

Tabel 9. Verzadigde zoutoplossingen met een vrijwel constante relatieve vochtigheid in het temperatuurtraject 15° tot 30° C

Zout	Relatieve vochtigheid in procenten					Bronvermelding
	10°	15°	20°	25°	30° C	
KNO ₃	95	95	95	95	94	e
				92,5		b
	96,7	96,2	93,0	93,0	91,5	f
	95,1		94,2		92,5	g-l
				95,0		} h
NH ₄ H ₂ PO ₄				91,0		
				92,48		
			93,1	93,0	92,9	j
C ₁₂ H ₂₂ O ₁₁				92,9(22,8° C)	92,0	c-d-k
						m
KCL	85	85	85	85	85	a-h
			86	85	85	a
	88,0	86,7	86,5	84,5	84,6	f
	87,4		86,3		84,5	g-l
				89,0		} h
(NH ₄) ₂ SO ₄				86,0		
			85,0(20,2° C)		84,5(30,3° C)	i
				84,26		j
			86		84	k
			81	81,1	81,1	b-c-d-k
NH ₄ Cl		79	79	80	80	a
	79,4	80	81,7	83,0	81,0	f
				80,1(22,8° C)	79,6	m
			79	79	79	a
			79,5	79,3	77,5	c
NaCl			79,2	79,3	79,5	b-d-k
	79,2	80,0	80,0	77,0	78,2	f
				79,0		h
	74	74	74	75	75	a
				75,3	74,9	b
MgNO ₃ , 6H ₂ O	76,3	77,5	78,3	76,5	75,9	} f
			76,5	75,5	75,5	
	76,9		75,8		75,1	g-l
				75,0		h
	76	76	75	75	75	e
MgCl ₂ , 6H ₂ O		75,9(15,5° C)	75,7(20,7° C)		74,9(30,2° C)	i
				75,28		j
			76		75	k
				75,5(22,8° C)	75,2	m
	53	53	53	52	52	e
MgCl ₂ , 6H ₂ O			56(18,5° C)			d
				52,9		b
				52,86		j
	31	31	32	32	33	e
				33		b
Salt			34,0	33,0		f
	34,7		33,1		31,7	g-l
				33,0		j
			33		32	k
<i>Salt</i>	<i>10°</i>	<i>15°</i>	<i>20°</i>	<i>25°</i>	<i>30° C</i>	<i>Literature source</i>
	<i>Relative humidity in per cent</i>					

Table 9. Saturated salt solutions with a nearly constant relative humidity in the temperature range 15° to 30° C

- a. Commentaar op de Nederlandsche Pharmacopee 5e ed. deel I, 1927, pagina 31
- b. Handbook of Chemistry 9e ed. 1956, pagina 1420 – LANGE e.a.
- c. Handbook of Chemistry and Physics, 1958–1959, pagina 2498 – HODGMAN e.a.
- d. International Critical Tables 1927 – I, pagina 67
- e. Smithsonian Meteorological Tables 6e ed. 1951, pagina 380
- f. Handbuch biologischer Arbeitsmethoden Bd. 10, 1933 – JANISCH
- g. Monograph B-986, The Bell Telephone System
- h. Pharmaceutisch Weekblad nr. 76, 1939 – SCHOORL
- i. Industrial and Engineering Chemistry Vol. 41, 1949 – CARR and HARRIS
- j. Industrial and Engineering Chemistry Vol. 41, 1949 – STOKES and ROBINSON
- k. Book of A.S.T.M. – Standards, Part 9, 1961, pp 903 – 1062
- l. U.S. Dept. of Commerce, National Bureau of Standards – 1944
- m. Tappi – Vol. 33 – 9 – 1950 – pp 96A – 99A – WINK and SEARS

relatieve vochtigheid dan 98,85%), is dus zeer gering; daarbij komt, dat het gebruik van loodnitraat en thalliumchloride en -nitraat voor de bepaling van dampspanningsevenwichten vanwege hun giftigheid minder raadzaam is.

Een dampspanning, die nagenoeg overeenkomt met die van water in de grond bij het verwelkingspunt, zou kunnen worden bereikt met een verzadigde oplossing van bariumnitraat (DAVIDSON en SCHOFIELD, 1942), of van ammoniumoxalaat (JANSE, 1959), bij 20° C.

Voor de bepaling van dampspanningsevenwichten in ruimten waarin het niet mogelijk is de temperatuur binnen zeer strenge normen constant te houden, komen vooral die zouten in aanmerking, waarvan de oplosbaarheid weinig afhankelijk is van de temperatuur.

In tabel 9 wordt van enige van deze verzadigde oplossingen het verloop van de relatieve vochtigheid in het traject 10 tot 30° C aangegeven.

Het Handbook of Chemistry heeft zijn gegevens voornamelijk ontleend aan de onder d, i en j genoemde publikaties, terwijl de samenstellers van de Smithsonian Meteorological Tables onder andere te rade zijn gegaan bij het uitgebreide overzicht van O'BRIEN.

Uit die tabel blijkt, dat de uitkomsten van verschillende onderzoekers vaak niet gelijk zijn. De oorzaak hiervan kan zijn, dat een nauwkeurig instellen en handhaven van de gewenste relatieve vochtigheid en temperatuur niet eenvoudig is en/of dat het exact meten van luchtvochtigheid en temperatuur moeilijkheden heeft opgeleverd.

5 Bepalingsmethodieken

5.1 Bepaling van het vochtgehalte in evenwicht met de aangelegde dampspanning

De statische methode (of exsiccatormethode)

Hierbij wordt in een exsiccator het monster onder een bepaalde dampspanning gebracht, welke wordt bewerkstelligd door een zwavelzuur-watremengsel (BEUTELSPACHER, 1954; LEHANE en STAPLE, 1951; MITSCHERLICH, 1939; PURI e.a., 1925), of door een verzadigde zoutoplossing (BEUTELSPACHER, 1954 en DAVIDSON en SCHOFIELD, 1942).

De monsters worden elke dag of om de andere dag gewogen en wel zolang tot geen gewichtsvermeerdering of -vermindering meer optreedt. Deze evenwichtsinstelling zal sneller gaan, naarmate de begin-dampspanning van het vocht in het monster dichter ligt bij de aangelegde dampspanning.

De evenwichtsinstelling tussen een grond en zijn omgeving verloopt sneller onder vacuum. Aangezien het transport van waterdamp echter niet als stromings- doch als diffusieverschijnsel optreedt mag worden aangenomen dat het zelfde effect bereikt kan worden, indien de lucht in de meetruimte in turbulentie gehouden wordt, bijvoorbeeld door middel van een ventilator. Het niet behoeven te creëren van een vacuum heeft het voordeel dat minder stringente eisen ten aanzien van de wanddikte van de meetruimte gesteld kunnen worden en dat een lucht- en waterdichte doorvoer van beweegbare leidingen door de wand, bijvoorbeeld ten behoeve van de weging van de monsters, gemakkelijker geconstrueerd kan worden.

Zowel PURI e.a., als MITSCHERLICH, en LEHANE en STAPLE evacueren de exsiccatoren; de eersten geven echter een tijdsduur van 3 à 5 dagen, de laatsten van 14 dagen aan voordat het evenwicht wordt bereikt.

De exsiccatoren worden door deze onderzoekers opgesteld in een donkere kelder-ruimte, waarin de temperatuurfluctuaties zo gering mogelijk zijn.

Een moeilijk punt is de overbrenging van het monster naar de balans, welke zo mogelijk in dezelfde ruimte moet staan om gewichtstoename of -afname van het monster door temperatuur- en vochtigheidsverschillen te vermijden.

Dit probleem kan worden omzeild door het monster in een erlenmeijer of glazen cylinder aan een veerbalans te hangen (CRONEY e.a., 1952).

In een laboratoriumruimte waar geringe schommelingen in temperatuur en luchtvochtigheid optreden, is het mogelijk in een dunne laag uitgespreide monsters in

evenwicht te laten komen met de atmosferische luchtvochtigheid. De monsters worden vooraf bevochtigd, zodat er een uitdrogingsproces plaatsvindt. Temperatuur en luchtvochtigheid worden continu geregistreerd door middel van een thermohygrograaf, terwijl eenmaal per dag een nauwkeurige luchtvochtigheidsbepaling wordt verricht met een psychrometer. Door weging wordt nagegaan of de monsters het vocht-evenwicht hebben bereikt.

Op deze wijze wordt in het laboratorium van het Instituut voor Bodemvruchtbaarheid te Groningen en van het Instituut voor Cultuurtechniek en Waterhuishouding te Wageningen een punt van de pF-curve bepaald, waarvan de pF-waarde in het algemeen varieert van 5,8 tot 6,1 (relatieve luchtvochtigheid 60 tot 40%).

De dynamische of luchtstroommethode

Een luchtstroom wordt geleid over zwavelzuur of een zoutoplossing van bekende concentratie, waarna ze door buisjes gevuld met grond (THOMAS, 1921, 1924), wordt geblazen. Door weging en bepaling van het drooggewicht kan het evenwichtsvochtgehalte van het monster worden bepaald.

Ook kan het volume van de doorstromende lucht, waarvan temperatuur en vochtigheid bekend zijn, worden bepaald en kan deze lucht, na over het monster te zijn gestreken, worden opgevangen in een buisje met een absorberende materie (bijvoorbeeld P_2O_5), dat voor en na de proef wordt gewogen. Uit de gaswetten kan dan de hoeveelheid geadsorbeerd of afgestaan water van het monster worden berekend (ALEXANDER en HARING, 1936).

De statische methode is minder bewerkelijk dan de dynamische methode, terwijl bovendien met kleinere monsters en gemakkelijker met een groot aantal monsters tegelijk kan worden gewerkt.

Beide methoden geven overeenkomstige uitkomsten (PURI e.a., 1925; THOMAS, 1921, 1924) (figuur 7).

5.2 Directe bepaling van de dampspanning in een monster

In principe kunnen hiervoor de twee bovengenoemde methoden worden gebruikt. Door een grondmonster in aanraking te brengen met een reeks media met bekende dampspanning kan uit de gewichtstoename of -afname van het monster de dampspanning bij gewichtsverandering = 0 worden bepaald.

BARGER (1904), heeft een methodiek ontwikkeld om de concentratie van plantsappen te bepalen. Daartoe vulde hij capillair buisjes met achtereenvolgens een druppel sucrose-oplossing van een bepaalde concentratie en een druppel van het te onderzoeken sap en wel zodanig dat de volgorde in het capillair werd: sap-lucht-sucrose enz.; het capillair werd daarna dichtgesmolten. Door middel van een binoculair microscoop en een micrometer werd de lengte verandering van de druppel sap

gemeten; bij een lengteverandering = 0 is de concentratie van het sap isotonisch met de concentratie van de betreffende sucrosedruppel.

De lucht tussen de druppels in het capillair fungeert als semi-permeabel membraan voor de diffusie van waterdamp, waarbij geen waterverplaatsing langs de wand van het capillair mag optreden. Deze laatste eis maakt deze methode moeilijk hanteerbaar.

In 1930 plaatsten URSPRUNG en BLUM capillairen, welke aan één zijde open waren, onder het dekglas van een vochtdoosje, waarin zich het te onderzoeken sap bevond. In de capillairen kon een standaardoplossing van bekende sterkte worden aangebracht; verdere meting geschiedde als door BARGER.

In het voormalige Landbouwproefstation te Groningen is deze methode wel toegepast om de dampspanning van het water in grondmonsters te bepalen. Vooral de tijd, die het preparatieve werk voor de uitvoering van deze bepaling in beslag nam, is er echter oorzaak van geweest, dat de methode URSPRUNG-BLUM niet in aanmerking is gekomen voor toepassing op meer uitgebreide schaal (PEERLKAMP, 1959).

In het laboratorium van het Rothamsted Experimental Station werd in 1942 door DAVIDSON en SCHOFIELD een dampspanningsbepaling (voor dampspanningen in de buurt van verzadiging) ontwikkeld met behulp van tabaksblikjes (10,8 cm doorsnede, 2,5 cm hoogte), welke door middel van een deksel luchtdicht konden worden afgesloten. In het blikje werd een grondmonster gedaan, onder het deksel werden watten aangebracht, gedrenkt in keukenzoutoplossingen van verschillende concentraties. Door deze concentraties zo te kiezen dat door het monster in het ene geval water wordt opgenomen, in het andere geval water wordt afgestaan, resulterend in een gewichtstoename of -afname kan, bij constant houden van de temperatuur (17°C), van de afstand tussen grond en watten (1,5 cm) en van de tijdsduur (24 uur) door interpolatie de concentratie (dampspanning, pF), waarbij geen gewichtsverandering optreedt, gevonden worden.

Hoewel de met de 'tabaksblikjes'-methode verkregen uitkomsten voor ongeveer pF 3 en voor hogere pF-waarden weinig afweken van de resultaten verkregen met respectievelijk een filterplaat en met de methode van meting van de vriespundaling, konden bij herhaling van deze proef een aantal jaren later, de uitkomsten niet worden bevestigd (MONTEITH, 1958).

Door ROSE (1959, pag. 32 en 33; 1960) werd als monsterkamer een perspexring gebruikt (inwendige doorsnede 50 mm, hoogte 12 mm) waarop aan beide zijden koperen deksels werden geklemd, aan de binnenzijde waarvan enige lagen filtreerpapier, gedrenkt in keukenzoutoplossingen van verschillende concentraties werden aangebracht.

Het geheel wordt in een stalen klem geplaatst, zodat er een ononderbroken metalen verbinding tussen de deksels aanwezig is. Dit heeft ten doel eventuele temperatuurverschillen tussen beide deksels zeer snel op te heffen.

Bij opstelling in een ruimte met constante temperatuur ($25^{\circ}\text{C} \pm 0,5^{\circ}$) is deze werkwijze bruikbaar voor het traject pF 2,5 tot pF 5,6. Na 24 uur wordt de gewichtstoename of -afname bepaald, welke grafisch wordt uitgezet tegen de dampspanning

(pF) van de NaCl-oplossingen, waarna door interpolatie de pF van het monster (geen gewichtsverandering) wordt gevonden.

5.3 Meting van de dampspanning in een afgesloten ruimte

De meest gebruikelijke methode is die met de psychrometer, waarbij uit het verschil tussen natte en droge bol thermometer de relatieve vochtigheid kan worden bepaald.

Wordt met een hermetisch gesloten vat gewerkt, dan kan met een kwikmanometer de dampspanning worden gemeten. Aanzienlijk nauwkeuriger kan dit geschieden door als vloeistof in de manometer bijvoorbeeld een lichte olie te gebruiken; worden de aflezingen van de manometer dan nog verricht door middel van een cathetometer, dan kunnen dampdrukveranderingen overeenkomend met 0,01 à 0,02 mm kwik worden afgelezen (WADSWORTH, 1944).

Ook door EDLEFSEN (1934), is een nauwkeurige dampspanningsbepaling ontwikkeld. Over een grondmonster wordt waterdamp geleid, waarna deze wordt weggepompt, waarbij regelmatig zowel het gewicht van het monster, dat aan een veerbalans hangt, alsmede de dampspanning, met behulp van een elektrische weerstandsbrug, wordt gemeten. De weerstandsbrug is verbonden met twee elektroden die aangebracht zijn in een glaswolcel, welke zich dicht bij het monster bevindt. Calibratie vindt plaats door weerstandsmetingen boven zwavelzuur van verschillende concentraties.

ORCHISTON (1953, 1954), bepaalde de geadsorbeerde hoeveelheid water aan droge grond volgens een procedure waarbij naast een geconcentreerde zoutoplossing om een bepaalde dampspanning te bewerkstelligen, een schaalte met een zwavelzuur-watmengsel werd gebruikt, teneinde de dampspanningsveranderingen, waarbij dit mengsel in samenstelling verandert, door middel van titratie met een standaardloog te kunnen meten.

Door PHILIPS N.V. (1957), is een apparaat ontwikkeld, waarbij evenwichtsdampspanningen kunnen worden gemeten in een thermostaatje, waarin zich een lithium-chloride-cel bevindt, welke door elektrische verhitting een dusdanige temperatuur verkrijgt, dat de verzadigde dampspanning van LiCl in evenwicht is met de dampspanning van de omgeving (i.c. van het monster). Deze methode, welke in de voedings-industrie onder andere is toegepast om de dampspanningsgrenswaarde voor de ontwikkeling van bacteriën in bepaalde voedingsmiddelen te leren kennen (MOSSEL en VAN KUYK, 1955), zou wellicht bruikbaar kunnen zijn voor het meten van dampspanningsevenwichten aan grondmonsters, voor zover het althans pF-waarden groter dan 4,5 betreft.

De bovengenoemde metingen zijn niet geschikt voor het bepalen van zeer hoge relatieve vochtigheden. SPANNER (1951), ontwikkelde een nieuwe meettechniek, waarbij hij gebruik maakte van een thermokoppel, bestaande uit de metalen bismuth en bismuth met 5% tin. Wanneer een stroomstoot door een dergelijk koppel wordt geleid treedt, al naar gelang de stroomrichting, een temperatuurstijging of -daling op (Peltier-effect). Treedt een daling van de temperatuur op tot aan het dauwpunt van de atmosfeer waarin wordt gemeten, dan zal condensatie van waterdamp optreden

en zal het thermokoppel fungeren als een natte-bol thermometer. Wordt nu de stroom verbroken, dan zal het water weer verdampen en zal een zeer geringe elektromotorische kracht ontstaan, welke evenredig is met het verschil tussen droge-bol temperatuur (droog thermokoppel) en natte-bol temperatuur (nat thermokoppel) en dus met de relatieve vochtigheid. Door het thermokoppel te verbinden met een zeer gevoelige galvanometer, kunnen temperatuurverschillen van circa $0,001^{\circ}\text{C}$ worden gemeten. Thermokoppel en galvanometeruitslag kunnen worden geïjkt door metingen in een gesloten ruimte, waarin zoutoplossingen (KCl of NaCl) van verschillende concentraties worden gebracht; alle metingen dienen te worden uitgevoerd in een thermostaatbad met uiterst kleine temperatuurfluctuaties ($\pm 0,0004^{\circ}\text{C}$).

Vrijwel gelijktijdig verschenen in 1958 publikaties over metingen van hoge relatieve vochtigheden, welke werden uitgevoerd in het Rothamsted Experimental Station (MONTEITH en OWEN) waarbij gebruik werd gemaakt van het Peltier-effect, en in het US Salinity Laboratory te Riverside (RICHARDS en OGATA), waarbij de natte bol werd gecreëerd door onderdompeling van de thermokoppels in water.

MONTEITH en OWEN baseerden zich op de door SPANNER uitgewerkte methode, waarbij nu gebruik werd gemaakt van een chroom-constantan thermokoppel.

Een stroom van 30 mA wordt gedurende 60 seconden door het thermokoppel geleid. Bij relatieve vochtigheden boven 96% condenseert een voldoende hoeveelheid water om 60 seconden later het temperatuurverschil tussen natte en droge bol als galvanometeruitslag af te kunnen lezen.

Beneden 96% relatieve vochtigheid verdampt het grootste gedeelte van het waterlaagje binnen deze tijd en is een nauwkeurige meting niet meer mogelijk.

Een langere koelingstijd zal hierbij weinig uitkomst bieden, aangezien de te condenseren hoeveelheid water gelimiteerd wordt door de lengte van de 'natte' thermokoppeldraad.

Bij relatieve vochtigheden vlak tegen het verzadigingspunt aan kan een uiterst kleine temperatuurdaling door invloeden van de omgeving in de orde van duizendsten van graden al condensatie veroorzaken binnen de ruimte, waarin het te meten object zich bevindt, zodat de temperatuurdaling van de natte bol tot foutieve conclusies aanleiding zou geven.

In verband met de bovenstaande beperkingen wordt deze methode dan ook bruikbaar geacht in het relatieve vochtigheidstraject van 95 tot 99,98%, dat wil zeggen in het pF-traject van circa 4,8 tot 2,5.

Zowel door KORVEN en TAYLOR (1958) als door EERKENS (1964) zijn dampspanningsmetingen door middel van het Peltier-effect met succes toegepast, waarbij de eersten gebruik maakten van een galvanometer en de laatste van een zelfregistrerende micro-voltmeter.

De voornaamste moeilijkheden werden ondervonden bij het lassen van de uiterst dunne thermokoppeldraden en bij het elimineren van netspanningsschommelingen en inductiepotentialen.

6 Het hysteresiseffect

Onder hysteresis wordt in dit verband verstaan het verschijnsel dat een poreus medium, waarin het water in evenwicht is met een bepaalde zuigspanning of dampspanning, een lager vochtgehalte heeft wanneer het medium de evenwichtstoestand bereikt tijdens het adsorptieproces (droog → nat) dan tijdens het desorptieproces (nat → droog). Het hysteresiseffect treedt sterker op bij slib- en humusrijke gronden dan bij lichtere gronden.

Zowel THOMAS (1924), als PURI, GROWTHER en KEEN (1925), (zie figuur 12) konden bij de door hen gebruikte dampspanningsmethodieken bij kleigronden een hysteresiseffect aantonen.

Uiterst doelmatig kan de hysteresis worden bepaald door twee of meerdere monsters in dezelfde ruimte boven een zoutoplossing of een zwavelzuur- of glycerine-watermengsel van bepaalde concentratie te hangen, waarbij het ene monster het evenwichtsvochtgehalte vanaf de droge kant en het andere dit vanaf de natte kant nadert.

Voorals indien de aanvangsvochtgehalten van de monsters zo worden gekozen dat het ene monster ongeveer evenveel water opneemt als het andere afstaat, heeft deze methode het voordeel dat de concentratie van de oplossing of van het mengsel nagenoeg dezelfde blijft.

In figuur 13 is aangegeven hoe groot het hysteresiseffect van een loess-grond bij pF 5,0 is. Wel wordt door de zoutoplossing ($\text{Na}_2\text{SO}_4, 10\text{H}_2\text{O}$) aanzienlijk meer water

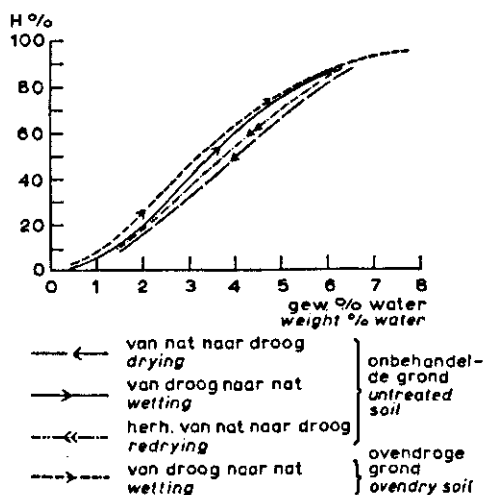


Fig. 12. Dampspanningscurven bij 16°C van onbehandelde en ovendroge grondmonsters (PURI, GROWTHER en KEEN, 1925)

Fig. 12. Vapour pressure curves at 16°C of untreated and oven-dried soils (PURI, GROWTHER and KEEN, 1925)

Fig. 13. Ad- en desorptiecurven van loess boven een verzadigde Na_2SO_4 oplossing bij 20°C (relatieve luchtvochtigheid 93%, pF 5,0). A: verschil 0,71 gew % water door hysteresis

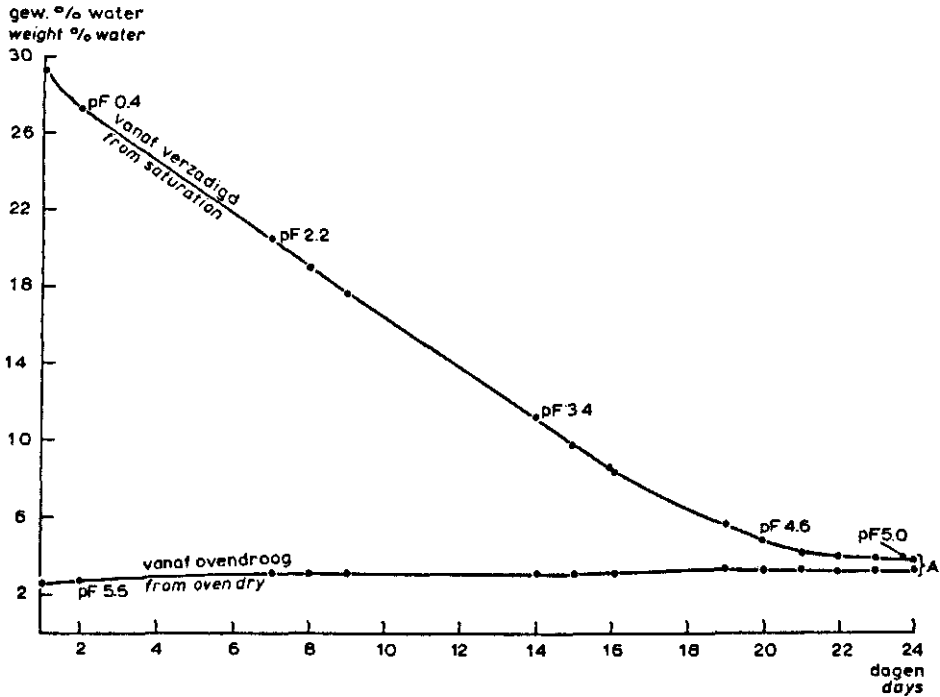


Fig. 13. Adsorption and desorption curves of loess-loam above a saturated Na_2SO_4 solution at 20°C (relative humidity 93%, pF 5.0) A: difference of 0.71 weight % of water due to hysteresis

van het natte monster opgenomen dan aan het droge monster wordt afgestaan, doch aangezien het hier een verzadigde oplossing betreft, waarin zowel de vaste als de vloeibare fase zijn vertegenwoordigd, heeft dit geen invloed op de concentratie ervan.

Door het beginvochtgehalte van beide monsters dicht bij de eindwaarde te kiezen, zal de insteltijd kunnen worden verkort.

7 Invloed van colloïden en kationen

Hoewel ROBINSON (1922), concludeerde, dat de adsorptie van water aan een groot aantal bodemcolloïden boven zwavelzuur van 3,3% (relatieve vochtigheid 99,8%) voor bijna alle colloïden gelijk was, toonden ANDERSON en MATTSON in 1926 aan, dat de geadsorbeerde hoeveelheid bij lagere relatieve vochtigheden (74,9%) sterk afhankelijk was van de aard van het colloïd.

Dat een toename van het kleigehalte de hoeveelheid geadsorbeerd water bij eenzelfde dampspanning doet stijgen, kon door THOMAS (1921), PURI, GROWTHER en KEEN (1925), en BAVER (1956), worden aangetoond, waarbij de eerste echter slechts een geringe invloed van de organische colloïden op de helling van de dampspanning-vochtgehalte curve constateerde.

Hierbij dient ook het onderzoek van ORCHISTON (1953, 1954, 1955, 1959) genoemd te worden, die de verschillen in adsorptie aan o.a. montmorilloniet, kaolinet en illiet kon analyseren met gebruikmaking van de kinetische gasadsorptietheorie van BRUNAUER, EMMETT en TELLER (1938) en van de adsorptiemethode, beschreven door HARKINS en JURA (1944). De eerste theorie maakt het mogelijk uit de adsorptie-isotherm, die het verband tussen relatieve dampdruk en de hoeveelheid geadsorbeerde damp aangeeft, het volume aan dampmoleculen benodigd voor de vorming van een volledige 'monolayer' op de oppervlakte van de vaste stof te berekenen.

De tweede methode geeft direct de adsorberende oppervlakte van de vaste stof. ORCHISTON toonde aan dat montmorilloniet meer water adsorbeerde dan illiet en kaolinet, terwijl BAVER (1956) een grotere adsorptie-activiteit van montmorilloniet ten opzichte van lateriet en een zeer grote adsorptie-activiteit van organische colloïden constateerde.

Een bepaalde hypothese voor de adsorptie is beschreven door WADSWORTH (1944). Hij onderscheidde de zogenaamde chemo-adsorptie, waarbij het water onder andere wordt gebonden door oppervlakte-adsorptie, door hydratatie van ionen op actieve oppervlakken en door adsorptie aan organische bestanddelen en de zogenaamde capillaire condensatie, waarbij het water condenseert in de fijne poriën van het materiaal.

Zolang alleen chemo-adsorptie optreedt, bestaat het rechte lijnige verband $\log(x_1/p) = K_1 - K_2 x_1$, waarbij x_1 = gram vocht gebonden door chemo-adsorptie aan 1 gram materiaal, p = evenwichtsdampspanning, K_1 en K_2 = constanten. Empirisch werd nu de dampspannings-vochtgehalte curve bij nauwkeurige temperatuurregeling (0,01° C) bepaald, waarin zowel x_1 als x_2 (capillaire condensatie) tot uiting kwam.

Na aftrek van de hypothetische chemo-adsorptie (x_1) kon de capillaire condensatie-curve worden geconstrueerd.

De aard van de kationenbezetting van een bodemcomplex is van invloed op de waterdampadsorptie.

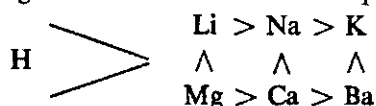
THOMAS (1921), kon aantonen, dat een met H^+ en Ca^{++} verzadigde grond bij lage dampspanningen meer water adsorbeert dan een met K^+ , Na^+ of NH_4^+ verzadigde grond, terwijl bij hoge dampspanningen de met Na-ionen verzadigde grond het meeste water adsorbeert. KURON (1932) bevestigde deze zienswijze: bij hoge relatieve vochtigheden adsorbeert een met Na-ionen bezette grond het sterkst, terwijl bij lage dampspanningen de volgorde wat betreft de adsorptie is:

$H > Mg > Ba > Ca > Na > K$.

Bovengenoemde opvattingen worden gesteund door BAVER (1956): de hygroscopiciteit neemt bij 99,8% relatieve vochtigheid toe in de volgorde $Li > Na > Ba > Ca > K$, terwijl deze volgorde bij 74,9% relatieve vochtigheid als volgt is: $H > Ca > Li > Na > Ba > K$.

Opgemerkt wordt, dat op basis van zuivere hydratatie moeilijk te verklaren is, waarom de bivalente Ca- en Mg-kleien meer water bevatten dan de Li- en Na-kleien. Volgens een verklaring van JENNY (1932) zou voor een bepaald kristalrooster het aantal watermoleculen dat in een holte kan worden vastgehouden afhangen van aantal en grootte van de uitwisselbare ionen. Hoe kleiner deze beide laatste zijn in grootte en aantal, hoe meer watermoleculen kunnen worden geadsorbeerd.

Het volgende schema van wateradsorptie aan kleien zou dan gelden:



H-kleien vertonen dus de grootste wateradsorptie. Het Mg- en het Li-ion hebben wel dezelfde grootte, maar Mg-systemen kunnen meer water adsorberen dan Li-systemen, omdat in de eerste slechts het halve aantal ionen aanwezig is vanwege de dubbele lading. Vandaar ook $Ca > Na$ en $Ba > K$.

Gedeeltelijk in tegenstelling hiermede meldt BEUTELSPACHER (1954) dat het bij toepassing van de hygroscopiciteitsbepaling volgens MITSCHERLICH (relatieve vochtigheid 94,1%) geen belangrijk verschil maakt of het bodemcomplex met H-, Mg- of Ca-ionen bezet is.

Uit dit, uiteraard onvolledige, overzicht kan geconcludeerd worden dat de aard van het adsorberend materiaal en de totale adsorptie-activiteit, die weer samenhangt met het specifieke oppervlak van de bodemdeeltjes, van invloed zijn op de hoeveelheid geadsorbeerd water. Wat betreft de invloed van de verschillende ionen komen de onderzoeksresultaten niet geheel overeen.

8 Nabeschouwing

De aan grond geadsorbeerde hoeveelheid water bij verschillende dampspanningen is van tal van factoren afhankelijk. Het uitgangsvochtgehalte van de monsters, de ionenbezetting, de aangewende techniek met de daarbij optredende al of niet toelaatbare temperatuurschommelingen zijn veelal bij de door diverse onderzoekers genoemen proeven, verschillend geweest, zodat geen gelijkwaardige resultaten werden verkregen.

De uitkomsten van de 'oude' bepaling van de hygroscopiciteitscoëfficiënt in een met waterdamp verzadigde atmosfeer boven vrij water (relatieve vochtigheid $> 99\%$) zijn onbetrouwbaar, omdat aan de strenge eisen, gesteld aan het handhaven van een zo volledig mogelijke verzadiging en van een uiterst constante temperatuur en aan de nauwkeurige meting van deze grootheden niet kon worden voldaan.

Betere uitkomsten werden verkregen met monsters boven een zwavelzuur-watermengsel (Duitsland 10% H_2SO_4 , Engeland 47% H_2SO_4 , USA $3,3\%$ en 30% H_2SO_4 , respectievelijk overeenkomende met circa 94% , 50% , $99,8\%$ en 75% relatieve vochtigheid). Het bezwaar van de door de lange evenwichtsinsteltijd noodzakelijke vernieuwing van het mengsel om de juiste zwavelzuurconcentratie te handhaven kan worden voorkomen door boven het mengsel monsters waarvan de dampspanning zowel groter als ongeveer evenveel kleiner is dan de dampspanning van het mengsel zelf, daarmee in evenwicht te laten komen. Deze werkwijze leent zich ook in het bijzonder voor de bepaling van het hysteresiseffect, hetgeen met andere methodieken veel moeilijker valt te verwezenlijken.

Het bovenstaande geldt ook bij het gebruik van verzadigde zoutoplossingen, die boven zwavelzuur het voordeel hebben, dat ze gemakkelijker hanteerbaar zijn en waarbij een constante concentratie (dampspanning) is gewaarborgd, zolang de vaste fase naast de vloeibare fase aanwezig is en aan de vereiste temperatuurcondities is voldaan.

Uit onderzoek naar de invloed van temperatuurschommelingen op de betrouwbaarheid van dampspanningsevenwichtsbepalingen dat werd verricht op het wegenbouwlaboratorium in Engeland, kwam naar voren dat in het pF-traject van 4,5 tot 5,0, werken in een kamer met regelbare temperatuur was vereist, terwijl voor pF-waarden kleiner dan 4,5 zeer strenge temperatuurcondities (circa $0,01^\circ \text{C}$) golden.

Het zijn voornamelijk de optredende temperatuurgradiënten tussen de vloeistof die een bepaalde dampspanning bewerkstelligt en het daarboven hangende monster, die bij lager wordende pF-waarden steeds stringenter eisen aan de constantheid van de temperatuur stellen.

In het voor de plant belangrijke traject tussen pF 2,0 ($\approx$ veldcapaciteit) en pF 4,2 ($\approx$ verwelkingspunt) worden dus juist zeer hoge eisen gesteld aan de constantheid van de temperatuur, waarbij zowel aan de handhaving als de meting ervan speciale eisen worden gesteld. Dit moge nog blijken uit een citaat van RICHARDS en WADLEIGH in *Soil Physical Conditions and Plant Growth* (SHAW, 1960: *Advances in Agronomy*. Vol. II, pag. 93):

“Unfortunately, also, vapor-pressure measurements in the range of soil moisture that plant can grow in, cannot yet be made with acceptable ease and precision. The vapour pressure range, that is of interest in this case extends only from about 98 till 100% relative humidity.”

Het recentere onderzoek van MONTEITH en OWEN (1958) alsmede van RICHARDS en OGATA (1958) heeft echter nieuwe perspectieven geopend voor het meten van dampspanningsevenwichten bij hoge relatieve vochtigheden. De eersten maken gebruik van een door SPANNER (1951) ontwikkelde methode, waarbij het zogenaamde Peltier-effect water doet condenseren op een thermokoppel, dat in een ruimte hangt, waarin de relatieve dampdruk moet worden gemeten en dat fungeert als ‘natte bol’ van een psychrometer. RICHARDS en OGATA creëren de natte bol van het thermokoppel door het aanbrengen van een waterdruppel van gestandaardiseerde grootte.

Door koppeling van de natte bol aan een gevoelige galvanometer of aan een micro-voltmeter (EERKENS, 1964) is het mogelijk een temperatuurdaling van circa $0,001^{\circ}\text{C}$ te meten, waarbij de uitslag van de galvanometer of micro-voltmeter kan worden gecalibreerd door het Peltier-effect te meten boven KCl- of NaCl-oplossingen van bekende sterkte.

Aangezien de moderne techniek in staat stelt thermostaatbaden door middel van bijvoorbeeld een tolueen-kwik temperatuurregulator, die door middel van een thyatron-elektronisch relais een verwarmings-element van laag vermogen (bijvoorbeeld 50 Watt) regelt, op minstens $0,001^{\circ}\text{C}$ of minder constant te houden (waarbij uiteraard een goede isolatie essentieel is, wat onder meer kan worden bereikt door toepassing van een ‘dubbel’ bad), is het mogelijk dampspanningsevenwichtsbepalingen te verrichten in althans een gedeelte van het voor de plant belangrijke traject van hoge relatieve dampdrukken (vanaf circa pF 3 tot pF 4,2).

Uit de verandering van pF-eenheden per temperatuureenheid (figuur 6) kan bij aanname van een realiseerbare constantheid van temperatuur en een nog toelaatbare verandering in dampspanning (pF) de minimum pF-waarde waarvoor deze voorwaarden opgaan, worden berekend (tabel 4).

De geadsorbeerde hoeveelheid water aan een grond bij een bepaalde relatieve vochtigheid is sterk gecorreleerd met het actieve oppervlak van de fijne bodemfracties.

Omtrent de invloed van de ionenbezetting van het bodemcomplex zijn de onderzoeksresultaten niet gelijklopend.

Nadelen van de dampspanningsmethode zijn het geringe volume van de monsters, die een relatief groot aantal herhalingen noodzakelijk zal maken, het aan de natte zijde begrensde vochtspanningstraject bij circa pF 3 en de moeilijker meettechniek.

De voordelen zoals snellere evenwichtsinstelling dan bij de gebruikelijke onder- en overdrukmethode, meting van de totale potentiaal (vochtpotentiaal en osmotische potentiaal), geschiktheid voor de bepaling van het hysteresiseffect, en het grote aantal monsters dat in een relatief kleine ruimte gemeten kan worden, lijken toepassing van deze methode te rechtvaardigen.

Summary

Determination of moisture tension and moisture content of soils under controlled vapour pressure conditions

Since 1830 attempts have been made to determine the moisture content of soils in equilibrium with air of a certain humidity. The 'hygroscopic coefficient' of a soil was determined in an atmosphere saturated with water and it was used as a single value characteristic referring to the active surface of a soil.

Difficulties in maintaining a fully saturated atmosphere and a constant temperature, the inaccuracy in measuring them, as well as the inadequate time to reach the equilibrium value, led to the abandonment of this type of determination. In the 20th century this method was only rarely applied (PURI, 1925).

Better results were obtained with a sulphuric acid solution of which the concentration controls the vapour pressure. In Central Europe the method of MITSCHERLICH (1939, 1950) is often used, with which the moisture content (hygroscopicity) of a soil above a 10% solution of sulphuric acid with a relative humidity of 94.3% at 25° C is determined.

The main drawback of sulphuric acid is the change in vapour pressure caused by an alteration in the concentration due to water uptake or release; the solution should be renewed at least once during the procedure.

Saturated salt solutions which show no change in concentration as long as both the liquid and the solid phase are present, are therefore preferable, especially if their solubility changes only slightly with temperature (table 9).

The relation between moisture tension (pF) and relative humidity is given in fig. 1. To get a more accurate reading of humidities just below saturation, fig. 1 was transformed into fig. 2.

From the relation between aqueous vapour pressure and temperature, as given in figs. 3 and 4 the decrease in temperature leading to condensation was derived and is shown in table 2 and figure 5 (for 20° C).

For the high humidity (low pF) range constant temperature has to be rigidly maintained, the criterion being the change in moisture tension before condensation occurs. The unit change in pF per ° C at various relative humidities (pF values) is given in fig. 6, from which it can be read for instance that a change of 2.35 pF units per ° C takes place at wilting point (pF 4.2, relative humidity 98.85%).

Allowing a certain change in pF under given temperature conditions, the minimum pF values (at 20° C) that just meet the standards can be calculated (table 4).

With the moisture tension curves of the three soil types available (fig. 8), the respective changes in percentage volume of water, related to a change of 0.03 and 0.05 pF units is shown for four ranges of moisture tension (table 5).

From the tables 4 and 5 it can be read, for instance, that if a change in percentage moisture of 0.5 unit by volume and therefore a change of 0.03 pF units is allowed, the vapour pressure method may be used for all three soil types at $pF \geq 3.1$ if the temperature is maintained at $20 \pm 0.001^\circ \text{C}$.

To obtain a specific vapour pressure, solutions of sulphuric acid and glycerol, both with vapour pressures only slightly dependent on temperature, are still used. To attain high humidities, glycerol solutions are preferable, as the change in vapour pressure due to changes in concentration is less than with solutions of sulphuric acid (fig. 9).

The relations between the concentration of a solution of sulphuric acid and of glycerol and their relative humidity and specific gravity are shown in figs. 10 and 11.

As the data on relative humidities above saturated salt solutions are not identical and spread all over literature, it seemed worthwhile to compile the tables 7, 8 and 9.

The influence of molality of a solution of sodium chloride on relative humidity and pF is given in table 6.

The vapour pressure method is eminently suited for the determination of the hysteresis effect. The same humidity chamber can be used to obtain equilibrium conditions starting with either wet or dry soil samples. An example for a loess-loam soil above a saturated solution of sodium sulphate is shown in fig. 13.

The main difficulties of the vapour pressure method were the stringent temperature control needed for the high humidity range (the available moisture range for plants is between 98.85 and nearly 100% relative humidity) and the imperfection of the equipment and of the techniques of measurement.

Even in 1952 RICHARDS and WADLEIGH stated that "Unfortunately, also, vapor-pressure measurements in the range of soil moisture that plants can grow in cannot yet be made with acceptable ease and precision" (SHAW, 1960: *Advances in Agronomy*. Vol. II, p. 93).

However, in recent years considerable progress has been made in the development of thermostatically controlled baths (SPANNER, 1951) and in the measurement of high relative humidities with thermocouples functioning as wet and dry bulb thermometers.

MONTEITH and OWEN (1958) and KORVEN and TAYLOR (1959) used the Peltier cooling effect to produce a film of water on the junction of the thermocouple, whereas RICHARDS and OGATA (1958) used a standard size droplet of water to wet the junction. The output of the thermocouple can be measured with a galvanometer (MONTEITH and OWEN, 1958, KORVEN and TAYLOR, 1959), a potentiometer (RICHARDS and OGATA, 1958) or a self-recording microvolt meter (EERKENS, 1964).

The main advantages of the vapour pressure method over the suction and pressure method are: quick attainment of equilibrium by evacuating or circulating the air in

the humidity chamber, suitability for measuring hysteresis and total soil moisture stress, small space needed for many samples. These advantages are ample compensation for the disadvantages as limited measuring range (above approximately pF 3), more complicated measuring techniques, the need for more replicates due to the necessary small volume of the samples.

To determine soil moisture relationships, application of the vapour pressure method seems therefore to have good prospects.

Literatuur

- | | | |
|--|--------|---|
| ALEXANDER, L. T. and
HARING, M. M. | 1936 | Vapor pressure content relations for certain typical soil colloids. <i>J. Phys. Chem. Vol. 40</i> ; 195-206. |
| ALWAY, F. J. and
CLARKE, V. L. | 1916 | Use of two indirect methods for the determination of the hygroscopic coefficient of soils. <i>J. Agr. Res. Vol. 7</i> ; 345-360. |
| ALWAY, F. J., KLINE M. A.,
and McDOLE, G. R. | 1917 | Some notes on the direct determination of the hygroscopic coefficient. <i>J. Agr. Res. Vol. 11</i> ; 147-166. |
| ANDERSON, M. S. and
MATTSON, S. | 1926 | Properties of soil colloidal material. U.S. Dept. Agr. Bull. 1452. |
| BARGER, G. | 1904 | A microscopical method of determining molecular weights. <i>J. Chem. Soc.</i> 85; 286-324. |
| BARGER, G. | 1924 | Eine mikroskopische Methode zur Bestimmung des Molekulargewichtes. E. Abderhalden, Handbuch d. Biolog. Arb. Meth., Abt. III, Teil aI, Heft 4: 729. |
| BAVER, L. D. | 1956 | Soil Physics 3rd Ed. pp. 34-47, p. 283. |
| BAVER, L. D. and
WINTERKORN, H. | 1935 | Sorption of liquids by soil colloids II. Surface behavior in the hydration of clays. <i>Soil Science Vol. 40</i> ; 403-419. |
| BEUTELSPACHER, H. | 1954 | Ueber die Wasserdampfadsorption an Bodenkolloiden und ihre Beziehung zu der Hygroskopizität nach Mitscherlich. <i>Zeitschr. f. Acker u. Pflanzenbau Bd. 98</i> ; 187-210. |
| BRUNAUER, S.,
EMMETT P. H. and
TELLER, E. | 1938 | Adsorption of gases in multimolecular layers. <i>J. Am. Chem. Soc. Vol. 60</i> ; 309-319. |
| CRONEY, D.,
COLEMAN J. D. and
BRIDGE, P. M. | 1952 | The suction of moisture held in soil and other porous materials. Road Res. Techn. Paper 24. |
| DAVIDSON, A. L. C. and
SCHOFIELD, R. K. | 1942 | Measurement of the suction of soil water by Portland stone adsorbers, calibrated by a new method for determining vapour pressure near to saturation. <i>J. Agr. Sci. Vol. 32</i> ; 413-427. |
| EDLEFSEN, N. E. | 1934 | A new method of measuring the aqueous vapor pressure of soils. <i>Soil. Sci. Vol. 38</i> ; 29-35. |
| EERKENS, C. | 1964 | Een apparaat om met gebruik van het Peltier-effect hoge relatieve vochtigheden te meten. Nota no. 234. Instituut voor Cultuurtechniek en Waterhuishouding. |
| HARKINS, W. D. and
JURA, G. | 1944 | Surfaces of solids. XIII. A vapor adsorption method for the determination of the area of a solid. <i>J. Am. Chem. Soc. Vol. 66</i> ; 1366-1373. |
| HODGMAN, CH. D.,
WEAST, R. C. and
SELBY, S. M. | 1958-9 | Handbook of chemistry and physics. Chemical Publ. Co., Cleveland, Ohio. |
| JANSE, A. R. P. | 1959 | Practicumvoorschrift Landbouwscheikunde. Landbouwhogeschool, Wageningen. |

- JENNY, H. 1932 Studies on the mechanism of ionic exchange in colloidal aluminium silicates. *J. Phys. Chem. Vol. 36*; 2217-2258.
- KEEN, B. A. 1920 The relations existing between the soil and its water content. *J. Agr. Sci. Vol. 10*; 56-59.
- KEEN, B. A. and 1928 Single value soil properties: a study of the significance of certain
COUTTS, J. R. H. soil constants. *J. Agr. Sci. Vol. XVIII*; 740-765.
- KORVEN, H. C. and 1959 The Peltier-effect and its use for determining relative activity of
TAYLOR, S. A. soil water. *Can. J. Soil Sci. Vol. 39*; 76-85.
- KURON, H. 1932 Adsorption von Dämpfen und Gasen an Böden und Tonen und
ihre Verwendung zur Oberflächenermittlung dieser Stoffe.
Kolloidchem. Beihefte Bd. 36; 178-256.
- LANGE, N. A. 1956 Handbook of chemistry. Handbook Publishers Inc., Sandusky,
Ohio.
- LEHANE, J. J. and 1951 Desiccator method for determining wilting percentages of soils.
STAPLE, W. J. *Soil Sci. Vol. 72*; 429-435.
- LIPMAN, C. B. and 1911 A contribution to the subject of the hygroscopic moisture of soils.
SHARP, L. T. *J. Phys. Chem. Vol. 15-8*; 709-722.
- MITCHERLICH, E. A. 1939 Weitere physikalische Bodeneigenschaften in ihrer Beziehung zu
den Pflanzenerträgen. Transactions of the IVth Commission of
the I.S.S.S. Stockholm: 42-50.
- MITCHERLICH, E. A. 1950 Bodenkunde für Landwirte, Forstwirte und Gärtner, 6 dr.: pag.
32 e.v., 76 e.v.
- MONTEITH, J. L. 1958 Persoonlijke mededeling.
- MONTEITH, J. L. and 1958 A thermocouple method for measuring relative humidity in the
OWEN, P. C. range 95-100%. *J. Sci. Instr. Vol. 35*; 443-446.
- MOSSSEL, D. A. A. and 1955 A new simple technique for the direct determination of the
KUYK, H. J. L. VAN equilibrium relative humidity. *Food Research Vol. 20-5*; 415-423.
- O'BRIEN, F. E. M. 1948 The control of humidity by saturated salt solutions. *J. Sci. Instr.*
Vol. 25; 73-76.
- ORCHISTON, H. D. 1953, 1954, 1955, 1959 Adsorption of water vapor I: Soils at 25° C.
1953, *Soil Sci. 76*; 453-466. II: Clays at 25° C. 1954, *Soil Sci. 78*;
463-480. III: Homoionic montmorillonites at 25° C. 1955, *Soil*
Sci. 79; 71-78. IV: Characterization of expanding lattice minerals
at 25° C. 1955, *Soil Sci. 79*; 221-224. V: Homoionic illites at
25° C. 1959, *Soil Sci. 87*; 267-282. VI: Ca-soils at 25° C. 1959,
Soil Sci. 87; 350-352. VII: Allophane and some clay materials
at 25° C. 1959, *Soil Sci. 88*; 159-163.
- PEERLKAMP, P. K. 1959 Persoonlijke mededeling.
- PHILIPS NEDERLAND N.V. 1957 Het meten van de relatieve evenwichtsvochtigheid. *Philips voor*
de Industrie 2e jg. no. 2.
- PURI, A. N. 1925 A critical study of the hygroscopic coefficient of the soil. *J. Agr.*
Sci. 15; 272-283.
- PURI, A. N. 1949 Soils, their Physics and Chemistry.
- PURI, A. N., 1925 The relation between the vapor pressure and water content of
GROWTHER E. M. and soil. *J. Agr. Sci. Vol. 15*; 68-88.
- KEEN, B. A.
- RICHARDS, L. A. and 1958 Thermocouple for vapor pressure measurement in biological
OGATA, G. and soil systems at high humidity. *Science, Vol. 128-1331*;
1089-1090
- ROBINSON, W. O. 1922 The adsorption of water by soil colloids. *J. Phys. Chem. Vol. 26*;
647-653.

- | | | |
|--------------------------------------|------------|---|
| ROBINSON, R. A. and
STOKES, R. H. | 1955 | Electrolyte solutions. Butterworths, London. |
| ROSE, D. A. | 1959 | Report of the Rothamsted Experimental Station for 1959. |
| ROSE, D. A. | 1960 | Persoonlijke mededeling. |
| SCHOORL, N. | 1927 | De invloed van lucht en vochtigheid op de geneesmiddelen. Commentaar op de Nederlandsche Pharmacopee, deel I. Algemeen gedeelte: 23-47. |
| SPANNER, D. C. | 1951 | The Peltier-effect and its use in the measurement of suction pressure. <i>J. Exp. Bot. Vol. II-5</i> ; 145-168. |
| THOMAS, M. D. | 1921, 1924 | Aqueous vapor pressure of soils. <i>Soil Sci. Vol. 11</i> ; 409-434. <i>Soil Sci. Vol. 17</i> ; 1-18. |
| URSPRUNG, A. und
BLUM, G. | 1930 | Zwei neue Saugkraft Messmethoden. <i>Jhrb. Wiss. f. Bot.</i> 72; 254-334. |
| WADSWORTH, H. A. | 1944 | An interpretation of the moisture content surface force curve for soils. <i>Soil Sci. Vol. 58</i> ; 425-443. |