

I N S T I T U U T V O O R B O D E M V R U C H T B A A R H E I D
G R O N I N G E N

De "T-S"-bepaling volgens Maschhaupt en ten Have bij
organische stof

door

drs. H. van Dijk

I. Inleiding

Bij het onderzoek van veengronden (zie "Verdrogende veengronden in West-Nederland" V.L.O. 66.23 (1960) pg. 67-68) vonden wij dat de gebruikelijke bepaling van T-S en S bij droge grond lagere waarden voor T opleverde dan bij niet ingedroogde grond. De verlaging was groter naar mate het organische stofgehalte hoger was en bedroeg bij bijna zuivere organische stof ca. 50%. Wij verklaarden deze verlaging uit de sterke "irreversibele" krimp bij indrogen waarbij een deel van de ionenbindende functies binnen in de aggregaatjes onbereikbaar zouden worden voor vocht en uitwisselende kationen. Een bevestiging van deze verklaring leverde het feit dat evenals T ook S bij indroging van veengronden sterk daalt.

De aanleiding om nog eens op deze kwestie terug te komen is geweest de door V. de Vries (Vegetatiestudie op de Westpunt van Vlieland, Diss. S.U. Amsterdam, 1961) bij zijn dissertatie gevoegde stelling III: "De T-S-methode toegepast op ammoniumhumaten leidt tot te lage uitkomsten doordat in Ca-humaat ingesloten $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ onvoldoende ontleeft". De Vries verwijst hierbij o.a. naar p. 163 van zijn proefschrift.

In een persoonlijke briefwisseling tussen de heren ten Have en de Vries merkt ten Have hiertegen op dat het meer waarschijnlijk lijkt dat de te lage uitkomsten worden veroorzaakt door een onvolledige reactie van het ammoniumhumaat met het CaCO_3 .

Om uit te maken welke opvatting juist is wordt in het antwoord van de Vries gesuggereerd om het reactieproduct (verkregen door ammoniumhumaat met een overmaat CaCO_3 tot een papje te mengen, 2 x 24 uur te laten staan en te drogen bij 105°C) na fijnwrijven te extraheren met koud water. Bevat dit extract $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ dan zou zijn opvatting juist zijn en anders die van ten Have. Het I.B. werd benaderd om deze bepaling uit te voeren. Hiervoor was beschikbaar ca. 15 g "matière noire" geëxtraheerd met 2%-ige ammonia (MN 2%) en ca. 15 g "matière noire" geëxtraheerd met 10% ammonia (MN 10%). De verkregen uitkomsten gaven aanleiding deze kwestie nog wat diepergaand te bestuderen. Van het verrichte onderzoek wordt hier een verslag gegeven.

II. Onderzoek aan "matière noire"

De volgende experimenten werden uitgevoerd:

1. 2 g MN 2% werd met ca. 2 ml water en 350 mg CaCO_3 gewre-

ven tot een dik papje. Zoals gebruikelijk bij de T-S-bepaling bleef dit 1 dag staan en na goed roeren nogmaals 1 dag waarna het mengsel werd gedroogd bij 105°C. Na fijnwrijven werd een CaCO₃-bepaling uitgevoerd volgens Scheibler.

2. Als bij (1) maar na het fijnwrijven van het gedroogde mengsel werd dit 3x geëxtraheerd met 50 ml water (met behulp van een Vibromischer en een centrifuge). In het extract werd NH₄⁺, Ca⁺⁺ (in enkele gevallen) en carbonaat bepaald. In het residu werd, zonder het eerst weer te drogen, een CaCO₃-bepaling verricht.
3. 2 g MN 2% werd weer met 2 ml water en 350 mg CaCO₃ tot een papje gewreven. Nu werd het mengsel, zoals voorgeschreven door de Vries (diss. p. 161) na 1 dag gedroogd bij 105°C, fijngewreven, weer met water tot een papje aangeroerd en na 1 dag staan weer gedroogd bij 105°C, weer fijngewreven en verder behandeld als bij (2).
4. Als bij (1) maar met 1 g MN.
5. De Vries poneert in zijn brief dat de reactie van MN met CaCO₃ aflopend is. In feite zou deze T-bepaling dus een T-Bepaling zijn. Ter vergelijking hebben we daarom tevens de door ons tegenwoordig veel toegepaste T-bepaling volgens Cecconi en Polesello uitgevoerd. (Achtereenvolgens een behandeling met een op pH 8,1 gebufferde oplossing van BaCl₂ en met een gestelde MgSO₄-oplossing waarbij het eerst ontstane Ba-"complex" wordt omgezet in een Mg-"complex". In het laatste centrifugaat wordt een complexometrische Mg-bepaling uitgevoerd.)
6. Zelfde bepaling met MN 10% als beschreven onder (2) voor MN 2%.
7. Zelfde bepaling met MN 10% als beschreven onder (3) voor MN 2%.
8. 2 g MN 10% werd met 350 mg CaCO₃ achtereenvolgens driemaal met ca. 2 ml water tot een papje gewreven en bij 105°C gedroogd. Weer extractie met koud water als bij (2).

De resultaten zijn weergegeven in de volgende tabel:

No. bepaling	"T-S"	in water-extract				"T-S" +NH ₄ ⁺
		NH ₄ ⁺	Ca ⁺⁺	CO ₃ ⁻⁻	pH	
<u>MN 2%</u>						
1	88) 89) 88	-	-	-	-	-
2	85) 83) 84	119) 117) 118	4,6) 2,5) 3,6	43) 43) 43**	-	202
3	167) 169) 168	111) 113) 112	6,3) 7,6) 7,0	115) 115) 115**	7,0	280
4	116) 104) 110	-	-	-	-	-
5	85) 85) 85*	-	-	-	-	-
<u>MN 10%</u>						
6	161) 162) 162	108) 108) 108	-	0	-	270
7	169) 175) 172	108) 113) 110	-	0	-	282
8	175) 184) 180	80) 76) 78	-	0	-	258

* Dit is formeel een T-waarde en geen T-S (zie echter discussie op blz. 5, ad a, 2e alinea).

** Onbetrouwbaar.

N.B. Alle waarden zijn opgegeven in m.e./100 g MN.

Discussie

Bepaling 3 (dus volgens voorschrift de Vries) geeft bij MN 2% de hoogste waarde voor "T-S". Of deze waarde door nogmaals met water aan te roeren en te drogen niet nog hoger zou zijn geweest kon niet worden nagegaan doordat er geen MN 2% meer over was. In ieder geval is het wel duidelijk dat de bepalingen 1 en 2 te lage waarden geven. (Dit is dus de gebruikelijke T-S-bepaling.)

Opvallend is dat, hoewel 350 mg CaCO₃ in alle gevallen een grote overmaat betekende toch bepaling 4, waar werd uitgegaan van 1 g MN 2%, een hogere waarde opleverde dan bepaling 1 en 2, terwijl overigens de uitvoering gelijk was (een mogelijke verklaring hiervan wordt verderop gegeven).

Verder valt op dat herhaald mengen met water en weer drogen bij MN 10% slechts een geringe invloed heeft gehad op de waarde van "T-S". Het "insluiten" van (NH₄)₂CO₃ zou dus soms sterk en soms niet of in geringe mate optreden.

Over dit veronderstelde insluiten van (NH₄)₂CO₃ verschaffen de analyses van de water-extracten meer licht: Bij de bepaling van CO₃⁻⁻ bij 2 en 3 (uitdrijven van CO₂ uit het extract door aanzuren en koken en opvangen van het ontwijkende CO₂ in gestelde natronloog) werd resp. 43 en 115 m.e. CO₂/100 g MN gevonden. Door verschillende oorzaken (onvolkomenheden bij de uitvoering van de bepaling) zijn

deze cijfers echter onbetrouwbaar. Dit verklaart dan ook het feit dat bij 1 en 2 praktisch dezelfde waarde gevonden werd voor "T-S", terwijl bij 2 door extractie met water 43 m.e. CO_2 zouden zijn verwijders die bij 1 dan toch zouden moeten zijn meebepaald in het Scheiblerapparaat. Verder zou het ook wel vreemd zijn als het extract van 3 inderdaad meer $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ bevatte dan dat van 2, aangezien bij 3 tweemaal is gedroogd bij 105°C .

De CO_3^{--} -bepalingen in de extracten van 6, 7 en 8 werden met inachtneming van alle mogelijk voorzorgen uitgevoerd. Daarbij werd geen CO_3^{--} gevonden. Nu zou dat op zichzelf nog niets zeggen daar de "T-S"-waarden bij 6, 7 en 8 ook weinig uiteenlopen, indien niet de NH_4^+ -bepalingen in de extracten zeer duidelijk positief waren (ook bij 2 en 3). Er zijn dus wel NH_4 -ionen in de extracten en géén CO_3^{--} -ionen. Als de reactie met CaCO_3 inderdaad geheel aflopend was geweest zou NH_4^+ alleen in aanwezigheid van een equivalente hoeveelheid CO_3^{--} in de extracten aanwezig kunnen zijn geweest. Dit betekent dus dat de hypothese over het ingesloten zijn van $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$, althans bij de "T-S"-bepaling bij "matière noire" niet opgaat en dat te lage "T-S"-waarden inderdaad worden veroorzaakt door een onvolledige reactie van de "matière noire" met CaCO_3 ! M.a.w. de veronderstelling dat de "T-S"-bepaling bij ammoniumhumaten en "matière noire" in feite T-waarden oplevert, is onjuist.

Een betere benadering van de T-waarde krijgt men als de waarden voor "T-S" en NH_4^+ worden opgeteld (laatste kolom van tabel 1), zoals ook door de Vries op pg. 163 in § 7 C is gedaan. Bij MN 10% lijkt de werkelijke T-waarde dan inderdaad ca. 270 te bedragen, bepaling 6, 7 en 8 leveren nl. ongeveer hetzelfde op. Als de MN 2% uit dezelfde grond is geëxtraheerd als de MN 10% zou "T-S" + NH_4^+ = 280 bij bepaling 3 ook wel eens de eindwaarde kunnen zijn. In elk geval geeft bij bepaling 2 de som van "T-S" en NH_4^+ nog een te lage waarde voor T.

De vraag kan nu worden gesteld wat de oorzaak is van de onvolledigheid van de reactie van "matière noire" met CaCO_3 . Hierover het volgende:

Uiteraard moeten de extracten elektroneutraal zijn. Uit de pH van het extract van 3 blijkt dat OH -ionen niet in betekende hoeveelheid aanwezig zijn. De extracten waren echter steeds sterk donker gekleurd. De "partners" van de NH_4^+ -ionen zijn dus, tenminste gedeeltelijk, organische anionen. Nu is "matière noire" het drooggedampte ammonia-extract van humus. Het bevat dus zeker niet alleen ammoniumhumaten (die met CaCO_3 inderdaad slecht oplosbare Ca-humaten vormen) maar ook de ammoniumzouten van de "fulvozuren". Ook uit andere onderzoekingen is ons bekend dat fulvozuren niet of slechts gedeeltelijk neerslaan bij toevoeging van CaCO_3 . Het is op zichzelf dan ook niet juist dat de Vries uit een proef met ammoniumhumaat een conclusie trekt over de oorzaak van te lage "T-S"-waarden bij matière noire (pg. 163 onder C).

Uit de genoemde proef met ammoniumhumaat blijkt dat ook daar de omzetting onvolledig is (als bij "matière noire" geen $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ wordt ingesloten is moeilijk in te

zien waarom dit bij ammoniumhumaten wel het geval zou zijn). Zoals gezegd zijn de Ca-humaten slecht oplosbaar. Wat dat betreft zou de reactie dus aflopend kunnen zijn. Ter verklaring van de niettemin onvolledige omzetting kunnen twee hypothesen gegeven worden, nl.

- a. een gedeeltelijke inactiviteit van het ammoniumhumaat indien dit onvolledig oplost;
- b. een gedeeltelijke inactiviteit van de CaCO_3 doordat de kalkdeeltjes omhuld worden door een laagje onoplosbaar Ca-humaat.

Ad a

Deze verklaring is dus geheel analoog aan onze in de inleiding gememoreerde verklaring van de verlaging van 'T-S' en S die optreedt bij het drogen van veengrond. (N.B. Deze door ons waargenomen verlaging staat in scherpe tegenstelling met wat de Vries op pg. 166-167 van zijn dissertatie onder F vermeldt, nl. dat het drogen geen invloed zou hebben. Hierbij moet echter worden opgemerkt dat wij de normale

T-S -bepaling toepasten. Een ingesloten zijn van ammoniumcarbonaat valt hier buiten de mogelijkheden daar wij niet werkten met NH_4 -gronden of humaten. De bezetting met alkali- en ammonium-ionen is relatief klein. Een ingesloten blijven van H_2CO_3 bij drogen op 105°C is uiteraard niet aan te nemen.)

Deze verlaging van T bij indroging van veengronden vonden wij ook indien de bepaling werd uitgevoerd volgens Cecconi en Polesello (zie II, experiment 5). Verder vonden wij dat deze bepaling, uitgevoerd aan droge huminezuren, eveneens een waarde opleverde voor T die ongeveer half zo groot was als die gevonden bij niet-gedroogde huminezuren. Nu verkregen wij, zoals blijkt uit tabel 1, bij bepaling 5 een te lage waarde voor T en wel dezelfde waarde als voor "T-S" bij bepaling 1 en 2. Voor een deel zal dit wel het gevolg zijn van een onvolledige omzetting van NH_4 -"fulvaten" in de overeenkomstige Ba-verbindingen. Daar de bij dit onderzoek gebruikte "matière noire" niet volledig en snel in water oploste moet het echter niet uitgesloten worden geacht dat de te lage "T-S" en T-waarden mede zijn veroorzaakt door een gedeeltelijke inactiviteit van het droge organische materiaal.

Ad b

Bepaling 3 leverde bij MN 2% een hogere waarde voor "T-S" dan bepaling 1 en 2. Het nogmaals fijnwrijven, mengen met water en drogen heeft dus de omzetting met CaCO_3 bevorderd. Het feit dat in de extracten bij 2 en 3 nagenoeg evenveel NH_4^+ werd gevonden wijst erop, dat dit niet het gevolg is van een evenwichtsverschuiving bij de omzetting van NH_4 -"fulvaat" in Ca-"fulvaat" door verwijdering van het ontstane $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$. De betere kationenuitwisseling lijkt eerder het gevolg van een bij het fijnwrijven "blootleggen" van tevoren onbereikbare zuurfuncties of van een weer beschikbaar komen van vrij CaCO_3 doordat met humaat omhulde kalkdeeltjes kapot gewreven worden. Het feit dat bepaling 4 een hogere waarde voor "T-S" oplevert dan bepaling 1 en 2 geeft een aanwijzing dat de grootte van het reactieve oppervlak van de kalkdeeltjes inderdaad een rol kan spelen.

Om de in b genoemde mogelijkheid nog nader te toetsen

werden enkele experimenten uitgevoerd met bekende organische zuren en hun ammoniumzouten (zie III).

III. Ploeven met bekende organische zuren en hun NH₄-zouten

Voor dit onderzoek werden de volgende verbindingen gebruikt:

NH ₄ -acetaat	oplosbaarheid Ca-acetaat: 34,7 g/100 g water
NH ₄ -oxalaat en oxaalzuur	oplosbaarheid Ca-oxalaat: 6-7,10 ⁻⁴ g/100 g water
NH ₄ -citraat en citroenzuur	oplosbaarheid Ca-citraat: 0,096 g/100 g water
NH ₄ -tartraat en wijnsteen-zuur	oplosbaarheid Ca-tartraat: 0,032 g/100 g water

De volgende experimenten werden uitgevoerd:

9. 5 m.e. (385 mg) NH₄-acetaat werd op dezelfde wijze als beschreven bij bepaling (1) behandeld met 350 mg (7 m.e.) CaCO₃ waarna de onverbruikte CaCO₃ evenzo werd bepaald met behulp van het Scheibler-apparaat. (Dit is dus analoog aan de gebruikelijke "T-S"-bepaling).
- 10a. Zelfde als (9) met 5 m.e. NH₄-oxalaat.
 - b. Als 10a maar na het drogen en fijnwrijven werd nogmaals met water aangeroerd tot een papje en na 1 dag staan opnieuw gedroogd en fijngewreven waarna onverbruikt CaCO₃ werd bepaald. (Dit is dus analoog aan de door de Vries aanbevolen "T-S"-bepaling.)
 - c. 5 m.e. NH₄-oxalaat werd opgelost in 10 ml water. Hieraan werd langzaam onder intensief roeren met behulp van de Vibromischer een suspensie van 350 mg CaCO₃ in 40 ml water toegevoegd. Daarna werd nog ½ h geroerd, vervolgens bleef het mengsel 1 dag staan en daarna werd het op een kokend waterbad ingedampt tot droog, hetgeen vele uren in beslag nam. Tenslotte werd het nog 2 u nagedroogd in de stoof bij 105°C en fijngewreven, waarna weer onverbruikt CaCO₃ werd bepaald als voren.
- 11a, b, c. Geheel aan 10a, b, c, analoge bepalingen met 5 m.e. NH₄-citraat.
- 12a, b, c. Idem met 5 m.e. NH₄-tartraat.
- 13a. Geheel aan 10a analoge bepaling met 5 m.e. oxaalzuur.
- 14a, b. Geheel aan 10a en b analoge bepalingen met 5 m.e. citroenzuur.
- 15a, b. Idem met 5 m.e. wijnsteen-zuur.

De resultaten zijn weergegeven in tabel 2.

Tabel 2. De bij de proeven 9-15 "verbruikte" m.e. CaCO_3 .

9. <u>NH_4-acetaat</u>		
$\left. \begin{array}{l} 4,8 \\ 4,9 \end{array} \right\} 4,85$		
10. <u>NH_4-oxalaat</u>	11. <u>NH_4-citraat*</u>	12. <u>NH_4-tartraat</u>
a. $\left. \begin{array}{l} 4,3 \\ 3,9 \end{array} \right\} 4,1$	a. $\left. \begin{array}{l} 3,3 \\ 3,0 \end{array} \right\} 3,15$	a. $\left. \begin{array}{l} 2,5 \\ 1,9 \end{array} \right\} 2,2$
b. 4,7	b. $\left. \begin{array}{l} 3,6 \\ 4,4 \end{array} \right\} 4,0$	b. $\left. \begin{array}{l} 3,0 \\ 3,3 \end{array} \right\} 3,15$
c. $\left. \begin{array}{l} 3,4 \\ 4,2 \end{array} \right\} 3,8$	c. $\left. \begin{array}{l} 4,4 \\ 4,6 \end{array} \right\} 4,5$	c. $\left. \begin{array}{l} 3,9 \\ 3,8 \end{array} \right\} 3,85$
13. <u>oxaalzuur</u>	14. <u>citroenzuur</u>	15. <u>wijnsteenzuur</u>
a. $\left. \begin{array}{l} 4,8 \\ 4,9 \end{array} \right\} 4,85$	a. $\left. \begin{array}{l} 5,1 \\ 5,1 \end{array} \right\} 5,1$	a. $\left. \begin{array}{l} 4,9 \\ 4,9 \end{array} \right\} 4,9$
	b. $\left. \begin{array}{l} 5,0 \\ 5,1 \end{array} \right\} 5,05$	b. $\left. \begin{array}{l} 5,0 \\ 5,0 \end{array} \right\} 5,0$

* bij het drogen op 105° enige ontleding.

Discussie

Het blijkt dat ammoniumacetaat een nagenoeg equivalente hoeveelheid CaCO_3 verbruikt bij de "gewone" T-S-bepaling. Dit was eigenlijk ook wel te verwachten omdat het gevormde ammoniumcarbonaat vluchtig is en het evenwicht dus verschuift naar de kant van het Ca-acetaat. Na dezelfde behandeling bij "matière noire" bleek echter nog wel NH_4 -"fulvaat" te kunnen worden geëxtraheerd hetgeen het beste verklaard kan worden door aan te nemen dat een deel van de kalk onwerkzaam is geworden.

Bij NH_4 -oxalaat, -citraat en -tartraat wordt bij geen der uitvoeringen a, b of c een equivalente hoeveelheid CaCO_3 verbruikt. Dat dit ook hier evenmin de "insluiting" van $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ de verklaring kan zijn. De hier meest voor de hand liggende verklaring is dat zich Ca-oxalaat, resp. -citraat en -tartraat op de kalkdeeltjes afzet waardoor geen verdere omzetting meer kan plaatsvinden. Hierop wijst ook het feit dat, althans bij citraat en tartraat, de omzetting bij b en c verder is gegaan dan bij uitvoering a. (Zoals in deze situatie ook wel te verwachten was, kloppen de duplo's slecht.)

Indien wordt uitgegaan van de vrije zuren (proef 13, 14 en 15) wordt reeds bij behandeling a een equivalente hoeveelheid CaCO_3 verbruikt. De agressiviteit van deze zuren ten opzichte van de kalkdeeltjes is blijkbaar zo groot dat de reactie geheel afloopt.

Conclusies

1. De stelling van de Vries dat de "T-S"-methode toegepast op ammoniumhumaten (stelling III bij zijn dissertatie) of op "matière noire" (pg. 161 van zijn diss.) tot te lage uitkomsten leidt doordat $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ in het droge reactiemengsel /nog bij de uitvoering b en c niet het geval is wettigt de conclusie dat

blijft ingesloten is onjuist.

2. De "T-S"-methode toegepast op "matière noire" levert, als gevolg van een onvolledige omzetting met CaCO_3 , ook in de uitvoering volgens de Vries, waarden die lager zijn dan T.

3. De resultaten van proeven met bekende organische zuren waarvan de calciumzouten zeer slecht oplosbaar zijn, ondersteunden de opvatting dat deze onvolledige omzetting althans voor een deel moet worden toegeschreven aan een inactivering van de kalkdeeltjes doordat zich hierop een laagje Ca-humaat afzet.

4. Daarnaast is het niet uitgesloten dat de onvolledige omzetting mede te wijten is aan een onvoldoende zwellen en in oplossing gaan van de "matière noire".

In dit verband moge hier nog eens de reeds op grond van vroegere onderzoeken getrokken conclusie worden herhaald: De T-S en S-bepaling toegepast op droge veengronden met meer dan 40% organische stof levert te lage uitkomsten. De verlaging van T-S en S door het drogen is groter naar mate het gehalte aan organische stof hoger is.

Groningen, april 1964