

# MAAPERÄN HUMUKSEN MÄÄRITTÄMISESTÄ.

JOUKO VUORINEN.

*Maatalouskoelaitoksen maatutkimusosasto, Helsinki.*

Saapunut 26. I. 1946.

Maaperän agrogeologisten ominaisuuksien tutkimisessa muodostaa olennaisen osan kivennäis- ja eloperäisten aineiden paljousuhteiden määrittäminen. Maaperän humus on mitä moninaisinkin kokoelma eri lahoamisasteilla olevia orgaanisia aineksia ja niiden uusia yhdistyksiä eikä humuksen tietystä ainekokouksesta voida puhua. Juuri tuo humuksen yleisnimeä kantava maaperän orgaaninen ainesosa on agrogeologisessa tutkimuksessa erittäin tärkeä sekä syntymisolosuhteista johtuvan erilaisen laatunsa että erityisesti määränsä vuoksi. Varsinkin kivennäismailla humus on usein viljelyksen onnistumiseen ratkaisevasti vaikuttava tekijä ja lisäksi tekijä, joka viljelyksessä lahoamisolosuhteiden parantuessa yhä nopeammin häviää ja toisaalta uudistuu.

Humuksen paljous maaperässä voidaan määrittää usealla tavalla. Suoranainen humuspitoisen maan kuumentaminen sekä palaneen hiilen talteenotto  $\text{CO}_2$ :na on elementaarianalyysin perusajatus. Polttaminen voidaan suorittaa myös nesteessä voimakkailla hapettimilla ja kehittynyt hiilidioksidi määrittää samoin kuin kuivapoltoissa (3). Kolmas tapa on suorittaa analyysi kokonaan »märkää» tietä. Silloin polttaminen tapahtuu tunnetussa hapetusliuoksessa, jonka hapenkulutus määritetään suoraan titraamalla. Nämä menetelmät ovat yksinkertaisia, mutta monet myös hyvin epätarkkoja. Seuraavassa tarkastellaan muutamia tällaisia määrittäytapoja ja niillä Suomen maaperästä saatuja hiilipitoisuuksia.

## *Määrittäytapoja.*

Vesitutkimuksissa käytettyä menetelmää orgaanisten aineiden hapettamiseksi kaliumpermanganaatilla on sovellettu myös maan ja maa-ainesten tutkimiseen. Erityisesti sitä on pidetty sopivana maaprofiilin humusaineiden tutkimisessa (12). SPRINGER (13) on uutteesta humushappoja määrittäessään todennut, että permanganaatin itsereduktio kulutti 0.50 ml 0.1-n  $\text{KMnO}_4$  silloin, kun koko käytetty määrä oli 20 ml. Tämä ylikulutus oli hyvin tasainen, jos hapettaminen suoritettiin vesihautteella.

Määrityksen kulku oli seuraava:

10—50 ml uutetta + 20 ml  $H_2SO_4$  (1 : 2) + 10—30 ml 1-n  $KMnO_4$  (humusmäärästä riippuen) + vettä niin paljon, että koko seos on noin  $n/40$   $KMnO_4$ . Pidetään 15 min kiehuvalle vesihautteella. Sen jälkeen lisätään pieni ylimäärä oksaalihappoa, joka titrataan takaisin. Permanganaattia on käytettävä noin kaksi kertaa se määrä, mikä todella kuluu. Hapetettu humusmäärä lasketaan vertailupreparaatin hapettumisesta (10 mg acid. hum. kulutti happamassa uutuksessa 10.50 ml 0.1-n  $KMnO_4$ , josta itsereduktion osalle 0.50 ml).

NOSTITZ (9) esittää maasta hiiltä määritettäessä seuraavan määritystavan, jossa kuluneen 0.1-n  $KMnO_4$ :n määrä lasketaan suoraan hapetetuksi hiileksi:

0.2—1.0 g maata + vettä (niin, että loppukonsentraatio on noin  $n/40$   $KMnO_4$ ) + 0.1-n  $KMnO_4$  (noin 2 ml 1 mg:aa kohti hiiltä) + 20 ml 30 %  $H_2SO_4$ . Keitetään 15 min ja lisätään 0.1-n oksaalihappoa ylimäärin ja titrataan se takaisin. Hapetukseen kuluneesta  $KMnO_4$ :sta lasketaan C-määrä: 1 ml 0.1-n  $KMnO_4$  = 0.51 mg C.

Tällä menetelmällä on saatu käytännöllisesti katsoen täydellinen orgaanisten aineiden hapetus aikaan mustanmullan maissa, mutta suomaiden ja vain puolittain hajonneiden aineiden, yleensä *raakahumuksen hapetus on ollut epätäydellistä. Se näyttää siis parhaiten sopivan »maahan menneen» humuksen määrittämiseen.* Määritysten tarkistukseen nähden NOSTITZ edelleen huomauttaa, että uusi käsittely olisi suoritettava, vaikka ensimmäisessä olisi kulunut vähemmänkin kuin  $1/3$  käytetystä permanganaatista (9).

SIMON (11) on tarkistanut menetelmää ja huomauttaa erityisesti, että huonoja kokemuksia tästä humuksen hapetustavasta on saatu, jos on käytetty ylimäärin hapanta oksidaatiota. Hän esittää menetelmälle seuraavan kulun:

10.0 ml uutetta + 25.0 ml 0.1-n  $KMnO_4$  + 20 ml 2-n  $H_2SO_4$  + 45 ml vettä. Koko tilavuus on silloin 100 ml,  $KMnO_4$ :n suhteen  $n/40$  ja  $H_2SO_4$ :n suhteen alle puolinormaalista. Pidetään kiehuvalle vesihautteella *tarkasti* 15 min. Lisätään pieni ylimäärä oksaalihappoa (niin että väri häviää), lyhyt seisotus, vielä hyvin lämpimänä titrataan takaisin  $KMnO_4$ :lla. Permanganaatin kulutus saisi olla vain noin  $1/5$  käytetystä määrästä, muussa tapauksessa uusitaan. Käytettyjen aineiden puhtauden toteamiseksi on suoritettava sokea koe, joka edellä esitettyssä tapauksessa normaalisti jää alle 0.3 ml 0.1-n  $KMnO_4$ .

HOCK (6) tulee tutkimuksissaan  $KMnO_4$ -hapetuksissa C-faktoriin 0.50 ja toteaa, että tämä permanganaattiarvo on riippumaton maan humusmuodosta.

Kaliumpermanganaatin käyttö humusmäärityksissä on ISTSCHEREKOWIN ehdottama (7, 8). Hapetusreaktiosta laskemalla on siinä päädytty humusfaktoriin 0.5148 eli 1 ml 0.1-n  $KMnO_4$  vastaa 0.3 mg C. Reaktio ei kuitenkaan mene loppuun asti eli koko orgaaninen aines ei muutu  $CO_2$ :ksi, vaan syntyy välimuotoja (6), niin että kulunut permanganaatti vastaa huomattavasti suurempaa C-määrää.

ALTEN (2) on tehnyt joukon tarkistusmäärityksiä ja tuomitsee kaliumperman-ganaatin sopimattomaksi humusmäärityksiin. Samoin GEDROIZ (5) jo aikaisemmin rajoittaa sen merkityksen vain humuksen helposti hapettuvan osan määritykseen. ALTEN (2) sensijaan on saanut elementaarianalyysin kanssa hyvin yhtenäisiä lukuja bikromaatin ja rikkihapon seoksella suoritettulla märkäpoltolla:

*Menetelmä:* 1—5 g maata + 40 ml väkevää  $H_2SO_4$  250 ml:n mittapullon, 5—10 min:n vaikutus-aika. Lisätään hitaasti ja hyvin jäähdyttäen 25.0 ml 2-n bikromaattiliuosta ja kuumennetaan  $1 \frac{1}{2}$

tuntia kiehuvaan vesihauteeseen. Jäähdytetään ja täytetään 250 ml:ksi. Otetaan titrattavaksi 25.0 ml liuosta, joka laimennetaan 200 ml:ksi. Käyttämätön bikromaatti redusoidaan 5 ml:lla 20 % KJ. Vastaava, vapautunut jodimäärä titrataan takaisin 0.1-n tiosulfaattiliuoksella ja indikaattorina lopussa käytetään tärkkelysluosta. Jokaisen määrityssarjan ohella suoritetaan sokea koe ilman maata. Siihen ja varsinaiseen analyysiin kuluneiden tiosulfaattimäärien erotus ilmaisee suoraan analyysireaktiossa kuluneen hapen määrän. Edellämainittu erotus vastaa samansuuruisen 0.1-n bikromaattimäärän kulutusta ja 1 ml sitä taas vastaa 0.3 mg hiiltä.

*Huomautuksia:* ALTENin menetelmän mukaan kuluneen hapen määrää titrattaessa on korostettava riittävän jodidimäärän käyttöä. Teoreettisesti riittäisi käytetyn, titrattavaksi tulevan bikromaattierän kanssa ekvivalentti jodidimäärä (10 ml 0.5-n KJ), mutta reaktio menee nopeammin, jos käytetään sitä ohjeen mukaan ylimäärin (5 ml 20 % = 13.5 ml 0.5-n KJ).

Tutkittaessa erittäin humusköyhiä maita, joita analyysiin on otettava suuri määrä (2—5 g), todetaan, sen jälkeen kun kulumattoman bikromaatin vapauttama jodi on titrattu, uudelleen jodin vapautumista (tärkkelyksen mustumista). Tämä jälkireaktio on sitä nopeampi, mitä suurempi on ollut käytetty maamäärä. Lähemmin tutkittaessa tämä ilmiö todettiin hapetus-pelkistysreaktioksi ( $2\text{Fe} \cdots + 2\text{J}' \rightarrow 2\text{Fe} \cdots + \text{J}_2$ ) ferri- ja jodidi-ionien kesken. Kun vapautunut jodi taas pelkistetään tiosulfaatilla, jatkuu ferri-ionin pelkistyminen edelleen.

Suomessa on Maatalouskoelaitoksen maatutkimus- sekä maanviljelyskemian ja fysiikan osastoilla käytetty (14) ALTENin menetelmän muunnosta:

*Menetelmä:* Määrä, jossa n. 50—80 mg hiiltä, pannaan 250 ml:n mittapulloon, lisätään 25.0 ml 1.00-n  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  ja 25 ml väkevää  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , keitetään liekillä tasan 10 min. Jäähdytetään ja laimennetaan 250 ml:ksi, josta otetaan 25 ml. Siihen lisätään 4 ml väk. HCl, 5 ml 0.5-n KJ sekä vettä.  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ -n ylimäärän vapauttama jodi titrataan 0.100-n  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -liuoksella käyttämällä tärkkelysluosta (n. 5 ml) indikaattorina. Reaktiossa kulunut  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  vastaa analyysissä ollutta hiiltä. 1 ml 0.1-n  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  vastaa 0.3 mg C eli 0.518 mg humusta.

*Huomautuksia:* Maatalouskoelaitoksen käyttämissä hiilimäärityksissä (1-n  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ) analyysi saa teoreettisesti sisältää enintään 75 mg C.

Väkevän HCl:n (4 ml) lisääminen titrattavaan liuokseen on jätetty pois ilman mitään huomattavaa vaikutusta.

KJ:a lisättäessä tuntuu voimakas jodin haju ja ilma on pullossa nesteen yläpuolella jodin violetiksi värjäämä.

Aikaisemmin (1926) on SCHOLLENBERGER (10) esittänyt menetelmän maan humuksen määrittämiseksi myöskin  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ :lla. Hänen menetelmänsä on seuraava:

0.5 g maata + 10 ml kaliumbikromaatti-rikkihappoliuosta (20 g  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  1 litrassa väkevää  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ). Seosta lämmitetään liekillä 90 sekuntia 175° C:ssa. Käyttämätön bikromaatti titrataan ferroammoniumsulfaatilla käyttämällä difenylamina indikaattorina.

ALLISON (1) on tutkinut tätä menetelmää ja pitää sen antamia lukuja liian pieninä. Hän esittää korjauskertoimeksi lukua 1.15, jolla kerrottuna menetelmän antamat humuspitoisuudet vastaisivat kuivapoltolla saatuja.

Eräs muoto bikromaattipolttoja on vielä WALKEYN ja BLACKIN (15) esittämä:

Noin 1 g maata + 10 ml 1-n  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  + 20 ml väkevää  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Reaktiossa syntyvä lämpötilan nousu katsotaan riittäväksi hiilen hapettamiseen. Tällä menetelmällä saadut humusprosentit esitetään kuitenkin korjattaviksi luvulla 1.32 kertomalla, jotta saataisiin elementaarianalyysin antama tulos.

Senjälkeen kun tämä humusmäärityksiä koskeva artikkeli jo oli jätetty painettavaksi on vielä saapunut BONDORFFIN (4) asiaa koskeva tutkimus. Hän on lähemmin selvittänyt edellä esitetyn ALTENin menetelmän antamia tuloksia. Hänen tut-

kimuksessaan tämä menetelmä ei kuitenkaan esiinny alkuperäisessä muodossaan, vaan sellaisena kuin se on referoituna Z. f. analytische Chemien niteessä 122 sivulla 455 (1941), jossa hapetusreaktio esitetään suoritettavaksi paljon pienemmässä happokonsentraatiossa. 40 ml:n sijasta on referaattiin merkitty 5 ml väkevää  $H_2SO_4$ . BONDORFF onkin johtunut aluksi kokeilemaan suuremmalla happomäärällä (10 ml), mutta päätynyt kuitenkin alussa mainittuun (5 ml). Sensijaan hän on ollut pakotettu ottamaan käytäntöön kaksinkertaisen reaktioajan (3 t) kiehuvaassa vesihauteessa. Titrattaessa lisätään 1/10 analyysiin 5 ml 25 % fosforihappoa ja 5 tippaa difenylaminiliuosta (0.2 g difenylaminia 100 ml:ssa väkevää  $H_2SO_4$ ). Kulumaton  $K_2Cr_2O_7$  määritetään 0.1-normaalilla ferroammoniumsulfaatilla. Polttoanalyysin tuloksiin vertaamalla BONDORFF esittää menetelmänsä antavan hyvin oikeita lukuja, jos sillä saadut humusprosentit (X) kerrotaan eri tapauksissa seuraavilla kertoimilla:

$$\begin{array}{llll} \text{jos X on alle 16 \% , on kertoin } 1.185 \times X & & & \\ \text{» yli 16 \% » » } 2 + 1.336 \times X & & & \\ \text{» alle 8 \% » » } 0.87 + 0.6365 \times X + 0.073696 \times X^2 & & & \end{array}$$

Liekillä kuumentamista pitää BONDORFF myöskin sopimattomana  $K_2Cr_2O_7$ :lla suoritettavien hapetusreaktioiden kiihdyttämiseen, koska liiallinen lämpötilan nousu siinä voi aiheuttaa hapetusliuoksen tiitterin muuttumisen.

#### *Tarkistuksia.*

Maatalouskoelaitoksen osastoilla käytetty bikromaattimenetelmä (ALTENin menetelmän muunnos) on osoittautunut monesti epätarkaksi ja häiriöille alttiiksi. Niinpä sillä on turvemaista saatu humuspitoisuuksia, joiden prosenttiluku nousee toiselle sadalle. Tarkistusmäärityksiä tehtäessä on nyt todettu, että k.o. määrittäytapa on erityisen arka *keitossa sattuville vaihteluille*. Taulukossa 1 on ensin ryhmä sokeiden kokeiden antamia tuloksia. Kaksi ensimmäistä määrittäytystä on tehty pitämällä analyysinestettä kiivaasti kiehuvana liekillä 10 min. Tulos osoittaa, että 3.0 ja 6.1 ml käytetystä 10 ml:sta  $K_2Cr_2O_7$ :a on keitossa hajaantunut. Kolmas ja neljäs määrittäytys on suoritettu myös liekillä, mutta niin varoen, että kiehuminen (10 min) on ollut vain hyvin heikkoa poreilua. Kaliumbikromaatin hajaantuminen on silloin ollut pieni, toisella kertaa 0.1 ml 20 ml:sta, toisella 1.4 ml 25 ml:sta. Seuraavat neljä määrittäytystä on suoritettu pitämällä analyysipulloa kiehuvaassa vesihauteessa. Silloin on sokean kokeen  $K_2Cr_2O_7$ -kulutus ollut hyvin pieni ja riippumaton käytetystä bikromaattimäärästä ja reaktioajasta. Se on muissa tapauksissa ollut 0.1 ml, mutta lyhimmän reaktioajan (10 min) kuluessa ei kulutusta ole voitu todeta. Taulukossa 1 on lisäksi muutamia rinnakkaismäärityksiä. Hyvin humusköyhässä hiedassa (0.94 % C) on rinnakkaismääritysten poikkeama niiden keskiarvosta  $\pm 0.18$  %. Jäykässä savessa (4.70 % C) tuo poikkeama on noin  $\pm 0.17$  % ja saraturpeessa (57.8 % C) noin  $\pm 1.65$  %. Viimeksimainitut luvut ovat kuitenkin liian suuria, sillä C-pitoisuus 59.4 % vastaa jo humuspitoisuutta 102 %. Samasta turpeesta on tehty kolmas määrittäytys hyvin varovasti liekillä polttaen, jolloin on

Taulukko 1. Bikromaattipolttojen tarkistumäärityksiä.

Table 1. Control determinations with bicromate combustion.

Reaktioon käytetty $K_2Cr_2O_7$ used for reaction		Käytetty maamäärä Soil used g	Reaktioaika, min. Reaction time, min.		Kulunut $0.1 N K_2Cr_2O_7$ consumed		Laskettu C-pitoisuus C-content calculated $(0.3 \times a)$ %	Sokea koe (1/10) kulutti $0.1 N K_2Cr_2O_7$ consumed by blank (1/10) ml
ml	norm.		liekillä on flame	kiehuv. vesihaut. on boiling water-bath	ml	(a) ml/100 mg		
1	2	3	4	5	6	7	8	9
10	1.00	0	10		6.1			6.1
10	1.00	0	10		3.0			3.0
20	1.00	0	10 <sup>1)</sup>		0.1			0.1
25	1.00	0	10 <sup>1)</sup>		1.4			1.4
10	1.00	0		10	0.0			0.0
10	1.00	0		15	0.1			0.1
20	1.00	0		90	0.1			0.1
25	2.00	0		90	0.1			0.1
Hieta — Silt								
25	1.00	5.000	10		18.7	3.74	1.12	—
25	1.00	5.000	10		12.6	2.52	0.76	—
Jäykkä savi — Heavy clay								
25	1.00	1.000	10		16.2	16.2	4.86	—
25	1.00	1.000	10		15.1	15.1	4.53	—
Saraturve — Carex-peat								
25	1.00	0.100	10		19.8	198	59.4	—
25	1.00	0.100	10		18.7	187	56.1	—
25	1.00	0.100	10 <sup>1)</sup>		14.4	144	43.2	1.4
25	1.00	0.100		10	12.4	124	37.2	0.0
25	1.00	0.100		15	13.1	131	39.3	0.2
25	1.00	0.100		90	14.6	146	43.8	0.1
25	1.00	0.100		90	14.6	146	43.8	0.1
25	2.00	0.100		90	16.6	166	49.8	0.1

saatu C-pitoisuudeksi 43.2 %. Samaa saraturvetta on vielä tutkittu käyttämällä vesihaudetta reaktiolämpötilan ylläpitäjänä. Tällöin lyhyt reaktioaika (10—15 min) on antanut vain n. 38 % C, kun taas 1 1/2 tunnin reaktioaikana on saatu 44 % C, ja rinnakkaismäärityksistä on saatu sama tulos. ALTENIN menetelmällä on samalle saraturpeelle saatu C-pitoisuudeksi 50 %.

Edellisten havaintojen johdosta päädytään siihen, että hapetusanalyysin teko liekillä kiehuaen on siksi epävarmaa, että siitä olisi luovuttava. Sensijaan pitkä (1 1/2 tuntia) reaktioaika kiehuvan vesihautteen tasaisessa lämpötilassa näyttää paremmin soveltuvan tämänkaltaisen reaktion kiihdyttämiseen.

Bikromaattipolttoissa käytettyjen  $K_2Cr_2O_7$ -väkevyyksien vaikutuksen vertaamiseksi tehtiin pari koesarjaa samasta maasta (N:o 393) kummallakin menetelmällä vesihautteessa (1 1/2 t). Taulukossa 2 on esitetty näistä tulokset. Aluksi on huomau-

1) Poltettu hyvin pienellä liekillä. Kiehuminen vain heikkoa poreilua.

1) Combustion accomplished on a very small flame. Boiling was only weak simmering.

Taulukko 2. Bikromaattipolttojen tarkistusmäärittämiä.

Table 2. Control determinations with bicromate combustion.

Näyte 393, Koivulehto, B<sub>1</sub>-kerros, hieta, 5.91 % C.

Käytetty maamäärä Soil used g	Kulunut 0.1 N K <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub> consumed		Titrattava todellinen C-määrä Actual C-amount to be titrated mg	Laskettu C-pitoisuus C-content calcd. (0.3 × a) %	Humuspitoisuus Humus content (1.72 × C) %
	ml	(a) ml/100 mg			
1	2	3	4	5	6
ALTENIN mukaan — <i>Acc. to ALTEN</i> (40 ml conc. H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + 25.0 ml 2 N K <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub> )					
0.200	3.6	18.0	1.2	5.40	9.29
1.000	17.4	17.4	5.9	5.22	8.98
2.000	35.3	17.7	11.8	5.31	9.13
3.000	48.9	16.3	17.7	4.89	8.41
(25.0 ml N K <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub> + 25 ml conc. H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> )					
0.200	3.2	16.0	1.2	4.80	8.26
0.500	7.9	15.8	3.0	4.74	8.15
1.000	15.8	15.8	5.9	4.74	8.15

tettava näitä määrittystapoja verrattaessa, että varsinaisen ALTENIN menetelmän mukaan analyysiä käyntiin pantaessa osa K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>:sta kiteytyy ja pysyy koko reaktioajan kiteisenä ja tarttuu muun muassa pullon seinämiin. Se ei siten pääse mukaan hapetusreaktioon, ja tämän tapahtuman vaikutus näkyy mm. siinä (taulukko 2), että liian suurta C-määrää analysoitaessa ei koko bikromaattimäärä (50 ml) kulu reaktiossa. Siitä oli kulunut vain 48.9 ml eli titrattu ekvivalentti C-määrä oli vain 14.67 mg. Käytetty bikromaattimäärä vastasi titrauksessa 15 mg C eli koko analyysissä 150 mg C. *Pienempiä hiilimääriä (10–120 mg) analysoitaessa saatiin hyvin toisiinsa sopivia C-pitoisuuksia (5.31 ± 0.09 %).* Vastaava humuspitoisuus on näiden määrittysten mukaan 9.13 ± 0.16 %.

Vastaavien laimeammalla bikromaatilla (1-n) tehtyjen C-määrittysten tuloksista on mainittava, että hiilimäärän ollessa analysoitavassa aineessa vaihdellen 10–60 mg on saatu hyvin keskenään samanlaisia C-pitoisuuksia. C-% on kuitenkin vain noin 9/10 ALTENIN menetelmällä saadusta.

Kaliumpermanganaatin suhtautumista humuksen hapettamisolosuhteisiin valaisevat taulukossa 3 esitetyt koesarjat. Ensimmäisenä otettiin selvitettäväksi reaktiossa hapettavan hiilimäärän vaikutus. Määrittäykset suoritettiin hienonnetusta maanäyttestä (N:o 393, hieta), jonka hiilipitoisuus on elementaarianalyysin mukaan 5.91 %, 2-n K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>:lla määrittäen 5.31 ± 0.09 % ja 1-n K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>:lla 4.76 ± 0.03 %. Koe käsitti 10 määrittäksen sarjan, jossa maamäärä lisääntyi 0.010:stä 0.200 g:aan. Jos seurataan permanganaatin kulutusta maamäärän lisääntyessä (sarake 4), todetaan sen hyvin säännöllisesti kasvavan kuudessa ensimmäisessä tapauksessa. Kulunut KMnO<sub>4</sub>-määrä vastaa niissä tarkasti käytetyn maan paljoutta. 100 mg:aa kohti laskettu permanganaatinkulutus on ollut melkein tasaisesti 10 ml ja C-pitoisuudeksi saadaan 5.17 ± 0.10 %. Suurempia maamääriä käytettäessä alkaa permanganaatin kulutus selvästi aleta. *Jos analyysissä kuluu enemmän kuin 1/4*

Taulukko 3. Permanganaattipolton tarkistusmäärittämiä.

Table 3. Control determinations with permanganate combustion.

 Näyte 393, koivulehto, B<sub>1</sub>-kerros, hieta, 5.91 % C.

Reaktioon käytetty, ml 0.1 N KMnO <sub>4</sub> used for reaction, ml (0.025-n:sena) (as 0.025 normal)	Käytetty maamäärä Soil used g	Reaktioaika kiehu- vassa vesihautteessa Reaction time on boiling water-bath min	0.1 N KMnO <sub>4</sub> kulutus consumed		Laskettu C-pitoisuus C-content calculated (0.51 × a) %	Sokean kokeen KMnO <sub>4</sub> - kulutus KMnO <sub>4</sub> -con- sumed by blank ml (ml/25 ml)
			ml	(a) ml/100 mg		
1	2	3	4	5	6	7
25	0.010	15	1.0	10.0	5.10	0.46
25	0.020	15	2.1	10.5	5.36	0.46
25	0.030	15	3.1	10.3	5.25	0.46
25	0.040	15	3.9	9.8	5.00	0.46
25	0.050	15	5.1	10.2	5.20	0.46
25	0.060	15	6.0	10.0	5.10	0.57
25	0.080	15	7.5	9.4	4.79	0.57
25	0.100	15	9.3	9.3	4.74	0.46
25	0.150	15	12.4	8.3	4.23	0.57
25	0.200	15	14.0	7.0	3.57	0.57
25	0.040	10	3.7	9.3	4.74	0.44
25	0.040	15	3.9	9.8	5.00	0.57
25	0.040	20	4.3	10.8	5.51	0.71
25	0.040	30	4.9	12.3	6.27	1.10
10	0.020	15	1.9	9.5	4.85	0.55 (1.38)
25	0.050	15	4.8	9.6	4.90	0.41 (0.41)
50	0.100	15	9.9	9.9	5.05	0.59 (0.30)

käytetystä KMnO<sub>4</sub>:sta, alkaa tulos olla liian pieni ja määrittäminen on uusittava. Käytettäessä 25.0 ml 0.1-n KMnO<sub>4</sub> voidaan tällä menetelmällä analysoida C-määrät 3 mg:aan asti. Sokean kokeen permanganaatin kulutus on tässä koesarjassa ollut noin 0.5 ml.

Seuraava koesarja samassa taulukossa osoittaa reaktioajan vaikutusta. Permanganaatin kulutus lisääntyy jatkuvasti reaktioajan pidentyessä. Sama ilmiö on todettavissa myös sokeaan kokeeseen nähden. Reaktioajan kasvaessa kolminkertaiseksi on sokean kokeen KMnO<sub>4</sub>-kulutus tullut 3.5-kertaiseksi. Analyysin permanganaatin käyttö lisääntyy ajan mukaan kuitenkin niin paljon enemmän, että laskettu C-pitoisuus kasvaa 4.74 %:sta (10 min:ssa) 6.27 %:iin (30 min:ssa). 15 min:ssa on saatu 5.00 % ja 20 min:ssa 5.51 %.

Taulukossa 3 viimeksi esitetty koesarja on tehty 2/5- ja 2-kertaisia analyysiainemääriä käyttäen. 10 ml:n permanganaattierää vastaava analyysi on antanut pienimmän C-pitoisuuden, johtuen sokean kokeen suhteellisen suuresta KMnO<sub>4</sub>-kulutuksesta, kun taas suurin on hyvin lähellä keskimääräistä C-pitoisuutta. Vähäisin nestemäärin suoritettu sokea koe on kuluttanut suhteellisesti paljon enemmän (1.38 ml) KMnO<sub>4</sub>:a kuin suuremmat nestemäärät (0.41—0.30 ml/25 ml). Analyysien

Taulukko 4. Humusmääritysten vertailua. (Luvut ovat %:eja ilmakeivan maan painosta.)  
Table 4. Comparison of humus determinations (Figures represent percentages of the air-dry weight of soil).

Alastaro. Jäkäläkankaan männikkö. — Pine wood of lichen heath.

Näytteen N:o — No. of sample	365	366	367	368	369
Taso — Horizon	A <sub>0</sub>	A <sub>1</sub>	A <sub>2</sub>	B	C
Näytteen syvyys — Depth of sample, cm	0—2	2—4	4—6	6—26	40—60
1	2	3	4	5	6
Maa — Soil:					
Hehkutushäviö — Ignition loss .....	88.21	25.52	3.51	3.40	1.58
Hehkutushäviö — kokonaisvesi — Ignition loss minus total water .....	54.03	17.02	1.66	1.22	0.34
Hehkutushäviö — ilmakeivan kosteus — Ignition loss minus moisture of air-dry soil .....	80.04	21.48	2.58	2.17	0.92
Elementaarianalyysin mukaan humusta — Humus acc. to elementary analysis .....	77.74	25.51	—	0.88	—
Humusmääritys — Humus determination (K <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub> ): ALTENin menetelmä (2-n) — Method of ALTEN (2 N)	76.88	19.00	2.30	1.70	0.31
Vesihauteessa 1 ½ t (1-n) — On water-bath for 1 ½ hrs. (1 N) .....	68.63	16.51	2.29	1.34	0.24
Pienellä liekillä 10 min (1-n) — On small flame for 10 min. (1 N) .....	69.14	16.77	1.81	1.20	0.31
Humusmääritys — Humus determination (KMnO <sub>4</sub> ): SIMONin menetelmä — Method of SIMON .....	53.66	16.24	1.81	1.14	0.28
Vesiuute — Water extract:					
Hehkutushäviö — Ignition loss .....	0.480	0.099	0.039	0.024	0.020
Humusmääritys — Humus determination (KMnO <sub>4</sub> ): SIMONin menetelmä — Method of SIMON .....	0.439	0.097	0.035	0.009	0.000

tulokset ovat hyvin lähellä toisiaan, joten reagenssimäärillä ei ole sanottavaa vaikutusta tulokseen, kunhan reaktio-olosuhteet (aineiden suhteet) pysyvät samoina. Hyvin pieniä nestemääriä käytettäessä tulee sokean kokeen permanganaatin kulutus kuitenkin suhteettoman suureksi.

#### Vertailuja.

Eri menetelmillä saatuja humusmääriä verrataan taulukossa 4. Siinä on erään jäkäläkankaan männikön mantuprofiilin orgaanisten aineiden jakaantuminen määritettynä usealla tavalla. Ilmakeivan maan hehkutushäviö on A<sub>0</sub>:sta C-kerrokseen 88—1.6 %. Hehkuskevennyksen ja PENNFIELDin mukaan määritetyn kokonaisveden ero taas on 54—0.3 %. Tämä lukusarja on hyvin tarkasti sama, minkä SIMONin (11) menetelmä on antanut maan humuspitoisuudeksi eri kerroksissa. Kuivatun maan hehkutushäviö vähenee profiilissa alaspäin mentäessä 80:stä 0.9 %:iin. Kaikissa A-kerroksissa ovat ALTENin (2) menetelmällä saadut humuspitoisuudet



Taulukko 5. Märkäpolttoja manniitista ( $C_6H_{14}O_6$ ), jossa 39.56 % C.  
Table 5. Wet combustions of mannite ( $C_6H_{14}O_6$ ) containing 39.56 % C.

Käytetty ainemäärä Substance used g	Kulunut — Consumption of			Titrattava todellinen C-määrä Actual C-amount to be titrated mg	Laskettu C-pitoisuus C-content calculated (0.3 × a) %
	0.1-n hapetinta 0.1 N oxidant		happea oxygen (0.8 × a) mg/100 mg		
	ml	(a) ml/100 mg			
1	2	3	4	5	6
(40 ml conc. $H_2SO_4$ + 25.0 ml 2 N $K_2Cr_2O_7$ )					
0.010	1.6	160	128	0.4	48.0
0.050	7.3	146	117	2	43.8
0.100	14.3	143	114	4	42.9
0.200	28.6	143	114	8	42.9
0.300	41.2	137	110	12	41.2
(25.0 ml N $K_2Cr_2O_7$ + 25 ml conc. $H_2SO_4$ )					
0.010	1.4	140	112	0.4	42.0
0.050	7.1	142	114	2	42.6
0.100	14.1	141	113	4	42.3
0.150	21.2	141	113	6	42.4
(25.0 ml 0.1 N $KMnO_4$ + 20 ml 2 N $H_2SO_4$ + 55 ml $H_2O$ )					
0.0002	0.25 <sup>1)</sup>	125	100	0.08	37.5
0.0010	1.22	122	98	0.4	36.6
0.0020	2.49	125	100	0.8	37.5
0.0060	7.32	122	98	2.4	36.6
0.0080	10.21	128	102	3.2	38.4
0.010	12.04	120	96	4.0	36.0

hyvin lähellä tämän sarjan lukuja. Vain B- ja C-kerroksissa tuo hehikutushäviö on huomattavasti suurempi kuin vastaava, mainitulla tavalla saatu humuspitoisuus. Näiden kahden määrittystavan tulosten välille jäävät molempien muiden vertailussa olevien menetelmien antamat arvot. Keskenään nämä 1-n  $K_2Cr_2O_7$ :lla tehdyt analyysit ovat hyvin samanarvoiset, joten 1½ tunnin reaktioaika kiehuvaan vesihauteessa vastaa 10 min:n erittäin varovaa liekillä keittämistä. Analyysimenetelmien arvostamiseksi on muutamista profiilin näytteistä suoritettu elementaarianalyysit,<sup>2)</sup> jotka osoittavat ALTENin menetelmän osuvan hyvin lähelle oikeata humusrikkaimmassa kerroksessa. Myös A<sub>1</sub>-kerroksessa on saatu selvästi oikeaan osuva tulos, mutta elementaarianalyysin mukainen humuspitoisuus on yhtä suuri kuin ilma-kuivan maan hehikutushäviö. B-kerroksessa on suurin humuspitoisuus saatu 2-normaalilla bikromaatilla ja pienin elementaarianalyysillä. Viimeksimainitun

<sup>1)</sup> Lukeminen on suoritettu 0.05 ml:n tarkkuudella. Sadasosan tarkkuus johtuu tiitterillä kertomisesta.

<sup>1)</sup> Reading was made with accuracy of 0.05 ml. The accuracy of one hundredth is due to multiplying with normality.

<sup>2)</sup> Ne on teetetty Helsingin yliopiston Kemian laitoksessa, koska Maatutkimusosaston ko. laitteita ei materiaalipulan vuoksi saatu käyttökuntoon. Analyysintekijän ilmoituksen mukaan on maasta tehdyn C-määrityksen virheellisyys jopa 4 %.

Taulukko 6. Märkäpolttoja eri orgaanisista aineista.

Table 6. Wet combustions of different organic substances.

Analysoitu aine <i>Substance analyzed</i>	Käytetty ainemäärä <i>Soil used</i> g	Kulunut - <i>Consumpt. of</i>				C-määrä — <i>C-amount</i>			
		0.1-n hape- tinta <i>0.1 N oxidant</i>		happ. - <i>oxygen</i> (0.8 × a) mg/100 mg	titratt. (noin) <i>to be titrated</i> (approx) mg	laskettu <i>calculated</i>		todellinen il- makuivana <i>real (air-dry)</i> %	
		ml	(a) ml /100 mg			(0.3xa) %	(0.51xa) %		
1	2	3	4	5	6	7	8	9	
(40 ml conc. H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + 25.0 ml 2 N K <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub> )									
Maniitti — <i>Mannite</i> .....	0.100	14.3	143	114	4	42.9	—	39.6	
Tärkkelys — <i>Starch</i> .....	0.150	18.4	123	98	6	36.9	—	(39.4)	
Selluloosa — <i>Cellulose</i> .....	0.150	20.8	138	110	6.3	41.6	—	42.0	
(25.0 ml 1 N K <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub> + 25 ml conc. H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> )									
Manniitti — <i>Mannite</i> .....	0.100	14.1	141	113	4	42.3	—	39.6	
Tärkkelys — <i>Starch</i> .....	0.100	12.1	121	97	4	36.3	—	(39.4)	
Selluloosa — <i>Cellulose</i> .....	0.100	13.9	139	111	4.2	41.7	—	42.0	
(25.0 ml 0.1 N KMnO <sub>4</sub> + 20 ml 2 N H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> )									
Manniitti — <i>Mannite</i> .....	0.002	2.49	125	100	0.8	37.5	63.8	39.6	
Tärkkelys — <i>Starch</i> .....	0.004	2.19	55	44	1.6	15.5	28.0	(39.4)	
Selluloosa — <i>Cellulose</i> .....	0.004	0.36	9	7	1.6	2.7	4.5	42.0	

antama tulos jää pienemmäksi kuin hehikutushäviön ja kokonaisveden erotus. Pohjamaan humuspitoisuus on ALTENIN menetelmällä saatu samansuuruiseksi kuin tuo edellä mainittu erotus.

Vesiuutteista tehdyt orgaanisen aineen määritykset on esitetty myös taulukossa 4. Siinä ovat ensin hehikutushäviöluvut. Ne ilmaisevat, montako prosenttia uutteen kuiva-aineen hehikutuksessa hävinnyt osa on alkuperäisen ilmakeivän maan painosta. Nämä luvut sopivat hyvin yhteen vastaavien utteesta permanganaattipoltolla saatujen humusmäärien kanssa. Bikromaattilla (1-n) suoritettujen humusmääritykset eivät vastaa tarkoitustaan utteita tutkittaessa. Ne antavat liian alhaisia arvoja, ja muutenkin utteiden C-pitoisuus on tälle määrittystavalle liian pieni.

Maanäytteiden epähomogeenisuudesta johtuvien koevirheiden välttämiseksi suoritettiin märkäpolttojen vertailu myös tunnetuista orgaanisista aineista. Taulukossa 5 on esitetty koesarjat manniitin hapettamisesta eri menetelmillä. Ensimmäisenä taulukossa on ALTENIN menetelmällä suoritettujen määritysten tulokset. Pienimmästä erästä suoritettu analyysi on antanut selvästi muita suuremman C-pitoisuuden, muiden määritysten sitävastoin sattuessa hyvin lähelle toisiaan (keskiarvo  $42.7 \pm 0.75$  %). Jos seuraavassakin (1-n K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>) koesarjassa jätetään 10 mg:sta tehty määrittäminen pois, saadaan sillä hyvin tasainen tulos  $42.4 \pm 0.1$  % C. Bikromaattilla hapettaen on manniitista saatu noin 3 % todellista hiilipitoisuutta suurempi C-%. Kaliumpermanganaattihapetuksessa tämä pitoisuus sitävastoin jää melkein saman verran todellista pienemmäksi ( $37.1 \pm 0.7$  % C), jos ajatellaan reaktio meneeksi loppuun asti ja käytetään senmukaisesti hiilikerrointa 0.3.

Taulukko 7. Humusmäärityksiä erilaisista maista.

Table 7. Humus determinations in different soils.

Maanäyte Soil sample	Käytetty maa- määrä Soil used g	Kulunut — Consumption of			C-määrä — C-amount		
		0.1-n hapetinta 0.1 N oxidant		happea oxygen (0.8 × a) mg/100mg	titrattava (noin) to be titrat- ed (approx.) mg	laskettu calculated % %	elementaari- anal. muk. acc. to ele- mentary analysis %
		ml	(a) ml/100 mg				
1	2	3	4	5	6	7	8
		2 N K <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub>			(0.3 × a)		
500	0.100	16.6	166	133	4.9	49.8	49.4
365	0.100	14.9	149	119	4.5	44.7	45.2
366	0.500	18.4	36.8	29.4	7.4	11.0	14.8
393	2.000	35.3	17.7	14.2	11.8	5.3	5.9
368	5.000	16.1	3.2	2.6	2.5	1.0	0.5
		1 N K <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub>					
500	0.100	14.6	146	117	4.9	43.8	49.4
365	0.100	13.3	133	106	4.5	39.9	45.2
366	0.500	16.0	32	25.6	7.4	9.6	14.8
393	1.000	15.8	15.8	12.6	5.9	4.7	5.9
368	5.000	13.2	2.6	2.1	2.5	0.8	0.5
		0.1 N KMnO <sub>4</sub>			(0.51 × a)		
365	0.0050	3.1	61.2	49	2.3	31.2	45.2
366	0.0200	3.7	18.5	14.8	3.0	9.4	14.8
393	0.0300	3.1	10.3	8.2	1.8	5.3	5.9
368	0.5000	6.5	1.3	1.0	2.5	0.7	0.5

Taulukossa 6 on verrattu manniitin, tärkkelyksen ja selluloosan hapettumista kyseessä olevilla menetelmillä. Manniitin (C<sub>6</sub>H<sub>14</sub>O<sub>6</sub>) hiilipitoisuudeksi on ALTENin mukaan määrittäen saatu 3.3 % liian suuri luku. Lähemmin asiaa tutkimalla todetaan, että hiilipitoisuudeksi lasketaan se C-määrä, joka vastaa reaktiossa kuluneen hapen määrää. Nyt on kuitenkin huomattava, että manniittimolekyylissä hapettuu kuuden C-atomin lisäksi 2 H-atomia, joten hapen kulutus on kuutta C-atomia kohti 12 ja lisäksi kahta H-atomia kohti yksi happiatomi. Kun tämä otetaan huomioon (13 : 12 = 42.9 : x, josta x = 39.6) saadaan juuri manniitin C-pitoisuutta osoittava luku. Selluloosan, (C<sub>6</sub>H<sub>10</sub>O<sub>5</sub>)<sub>x</sub>, molekyyliarakenteen mukainen C-pitoisuus on 44.4 %, mutta ilmakeiva näyte, josta C-määritykset on tehty, sisälsi vettä 5.48 %. Ilmakeivan selluloosan C-pitoisuus on siten 42.0 %. Tämä luku, hyvin lähelle, on saatu myös kummallakin bikromaattipoltolla. Tärkkelyksen yleiskaavan (C<sub>6</sub>H<sub>10</sub>O<sub>5</sub>)<sub>n</sub>, mukainen C-pitoisuus olisi 44.4 %. Se sisälsi ilmakeivana lisäksi vettä 11.32 % ja sen mukaan 39.4 % hiiltä. Nyt on kuitenkin bikromaattipolttoilla saatu noin 2.5—3 % pienempi C-pitoisuus, kuin ilmakeivalla tärkkelyksellä yleiskaavan mukaan olisi. Kokeessa on ollut »liukoinen tärkkelys», jonka molekyyli rakenne ei ilmeisesti vastaa yleiskaavaa.

Edellä esitetyt bikromaattipoltomenetelmät ovat olleet manniitin, tärkkelyksen ja selluloosan hapetuksessa melkein yhtä tehokkaat. Sensijaan taulukossa 6

viimeisenä kuvattu 0.1-normaalisen  $\text{KMnO}_4$ :n hapetusvaikutus on ollut paljon heikompi. Manniitin se on hapettanut lähes kokonaan (sarake 7), tärkkelyksestä ei puoltakaan ja selluloosaa vain nimeksi. Kerrointa 0.51 käyttäen (sarake 8) nousee C-% manniitilla jo paljon yli todellisen, mutta jää tärkkelyksellä ja selluloosalla vielä aivan liian alhaiseksi.

Lopuksi on vertailtu muutamista erilaisista maanäytteistä saatuja C-määritystuloksia (taulukko 7). Saraturpeesta (500) ja jäkäläkankaan  $A_3$ -kerroksesta (365) on 2-normaalilla bikromaatilla saatu melkein samat hiilipitoisuusluvut kuin elementaarianalyysillä. Humusköyhemmistä maista sitävastoin tulokset ovat vähän toisistaan poikkeavia. Näytteestä 366 (mainitun jäkäläkankaan  $A_1$ -kerros, tavallinen hiekka) on märkäpoltolla tullut huomattavasti pienempi C-pitoisuus kuin kuivapoltolla, mutta saman profiilin B-kerroksesta (368) tulokset ovat päinvastoin. Erään hietamaan B-kerroksessa (393) on märkäpoltto taas antanut hieman pienemmän C-pitoisuuden kuin elementaarianalyysi. Samoista maanäytteistä on 1-normaalinen bikromaatti antanut huomattavasti pienemmän hiilipitoisuusluvun. Permanganaatilla on alemmista mantukerroksista saatu lähes oikeita hiiliprosentteja, mutta A-kerroksista sen antamat tulokset ovat aivan liian pieniä.

#### *Päätelmät.*

Esillä olevassa tutkimuksessa on vertailtu muutamien humuksen määrittäytapojen, nimenomaan oksidimetristen märkäpolttojen antamia tuloksia Suomen maaperästä. Kokeita on suoritettu ALTENIN menetelmällä (2-n  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ), 1-n  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ :lla ja lisäksi permanganaattipoltolla (0.1-n  $\text{KMnO}_4$ ). Tutkimuksessa on käytetty muutamia tunnettuja orgaanisia aineita (manniitti, tärkkelys ja selluloosa) sekä humuspitoisuudeltaan erilaisia maanäytteitä. Tuloksista voidaan esittää seuraavat päätelmät:

1. 0.1-normaalilla kaliumpermanganaatilla saadaan SIMONIN esittämää menettelytapaa käyttäen maan vesiuutteista ilmeisesti oikeaan osuvia hiilipitoisuuksia.

2. Maaperän humuspitoisuutta tutkittaessa saadaan kaliumpermanganaatilla alemmista mantukerroksista hyvin samanlaisia hiilipitoisuuksia kuin ALTENIN menetelmällä, mutta vähemmän lahonneista pintakerroksista se antaa liian pieniä lukuja.

3. 1-n  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  on liian heikko hapetin, ja sillä maaperän humusta poltettaessa saadut C-pitoisuudet ovat vain noin 9/10 2-n  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ :n antamista.

4. Liekillä keittäminen ei ole tarkasta aikarajoituksesta huolimatta sopiva bikromaattipoltton reaktion kiihdyttämiseen, vaan tähän tarkoitukseen soveltuu paremmin pitkä reaktioaika kiehuvässä vesihautessa.

5. 2-normaalinen kaliumbikromaatti (ALTENIN menetelmä) antaa erilaisia humusnäytteitä tutkittaessa parhaiten kuivapolttojen (elementaarianalyysi ja hehkutushäviö) kanssa yksin käyviä ja todennäköisesti melko oikeita hiilipitoisuuksia.

## KIRJALLISUUTTA.

- (1) ALLISON, L. E. Organic soil carbon by reduction of chromic acid. *Soil Sci.*, 40, 1935, s. 311—320.
- (2) ALTEN, F., B. WANDROWSKY und E. KNIPPENBERG. Beitrag zur Humusbestimmung. *Erg. der Agrikulturchemie*, 4, 1935, s. 61—69.
- (3) BALKS, R. Untersuchungen über die Bildung des Humus im Boden. *Versuchs-Stationen*, 103, 1925, s. 221—258.
- (4) BONDORFF, K. A. Om Humusbestemmelse i Jord. *Tidskrift for Planteavl*, 50, Heafte 1, 1945, s. 138—149.
- (5) GEDROIZ, K. K. Chemische Bodenanalyse. 1926, s. I—XII, 1—245. Berlin.
- (6) HOCK, A. Huminsäurebestimmungen mittels Oxydimetrie. *Bodenk. u. Pfl.*, 13, 1939, s. 118—128.
- (7) ISTSCHEREKOW, W. Die Bestimmung des Humusgehalts des Bodens auf massanalytischen Wege mittels Chamäleon. *Journ. f. exp. Landw.* 5, 1901, s. 67. Ref.: BENJ. FROSTERUS. Suomen saviaines geologisenä muodostumana ja teknillisenä tuotteena. *Geotekn. tiedonant.* 6, 1910, s. 71.
- (8) ——— Russ. *Journ. f. exper. Landwirtschaft*, 5, 1904, s. 55, Ref.: K. K. GEDROIZ. Chemische Bodenanalyse. 1926, s. 28—31, Berlin.
- (9) NOSTITZ, A. v. Zur Humusbestimmung mittels Kaliumpermanganat. *Bodenk. u. Pfl.* 1, 1936, s. 95—101.
- (10) SCHOLLENBERG, C. J. A rapid approximate method for determining soil organic matter. *Soil Sci.*, 24, 1927, s. 65—68.
- (11) SIMON, KURT. Die charakteristischen Humusstoffe, ihre Beurteilung und ihre Bedeutung im Stalldünger. *Bodenk. u. Pfl.* 1, 1936, s. 257—301.
- (12) SPRINGER, U. Bestimmung und Charakterisierung der organischen Substanz im Boden. *Z. f. Pflanzenern., Düngung und Bodenk.*, 12, 1928, s. 309—317.
- (13) SPRINGER, U. Neuere Methoden zur Untersuchung der organischen Substanz im Boden und ihre Anwendung auf Bodentypen und Humusformen. I, Die Methoden. *Z. f. Pflanzenern., Düngung und Bodenk.*, A, 22, 1931, s. 135—152.
- (14) TUORILA, PAULI, AARNE TAINIO ja ARMO TERÄSVUORI. Suomen viljelysmaiden kalkitustarpeesta. *Valtion maatalouskoetoiminnan julkaisuja* 104. 1939, s. 1—529.
- (15) WALKLEY, A. and I. ARMSTRONG BLACK. An examination of the Degtjareff method for determining soil organic matter. *Soil Sci.*, 37, 1934, s. 29—38.

## SUMMARY.

## DETERMINATION OF HUMUS IN SOIL.

JOUKO VUORINEN.

*Soil Division of the Central Agricultural Experiment Station of Finland, Helsinki.*

In the present investigation a comparison has been made between the results gained by different methods, especially by oxidimetric wet combustion, in humus determinations of Finnish soil. Experiments have been made acc. to the method of ALTEN (2 N  $K_2Cr_2O_7$ ), with 1 N  $K_2Cr_2O_7$ , and besides, with permanganate combustion (0.1 N  $KMnO_4$ ). Some wellknown organic substances (mannite, starch, and cellulose) as well as soil samples with different humus content have been employed in the investigation. The following conclusions can be drawn from the results:

1. 0.1 normal potassium permanganate, used according to the method of SIMON, gives evidently proper values for carbon content in water extracts of soil.

2. In investigations on the humus content of soils from lower layers potassium permanganate gives very similar carbon content values as the method of ALTEN but in regard to less decayed surface layers it gives too low values.

3. 1 normal  $K_2Cr_2O_7$  is a too weak oxidizing agent, since the carbon content values obtained with it on combustion of humus are only about 9/10 of the values obtained with 2 normal  $K_2Cr_2O_7$ .

4. Boiling on flame is not, in spite of accurate time restriction, suitable for accomplishing the reaction of bicromate combustion. Long reaction time on a boiling water-bath is more satisfactory for this purpose.

5. 2 normal potassium bicromate (the method of ALTEN) used for studies of different humus samples, gives closest agreement with the results of dry combustion (elementary analysis and ignition loss) and probably fairly correct values for carbon content.

---