

61162

INSTITUTUL GEOLOGIC AL ROMÂNIEI

STUDII TECHNICE ȘI ECONOMICE

SERIA C

Știința solului

Nr. 5

DETERMINAREA CAPACITĂȚII DE SCHIMB
ȘI A CATIONILOR SCHIMBABILI LA SOL

METODE

de

N. CERNESCU

DIE AUSTAUSCHKAPAZITÄT UND DIE AUS-
TAUSCHFÄHIGEN KATIONEN DES BODENS

METHODEN

61162

MONITORUL OFICIAL ȘI IMPRIMERIILE STATULUI
IMPRIMERIA NAȚIONALĂ, BUCUREȘTI 1939



Institutul Geologic al României



Institutul Geologic al României

INSTITUTUL GEOLOGIC AL ROMÂNIEI

STUDII TECHNICE ȘI ECONOMICE

SERIA C

Știința solului

Nr. 5

DETERMINAREA CAPACITĂȚII DE SCHIMB
ȘI A CATIONILOR SCHIMBABILI LA SOL
METODE

DE

N. CERNESCU

DIE AUSTAUSCHKAPAZITÄT UND DIE AUS-
TAUSCHFÄHIGEN KATIONEN DES BODENS

METHODEN



MONITORUL OFICIAL ȘI IMPRIMERIILE STATULUI
IMPRIMERIA NAȚIONALĂ, BUCUREȘTI 1939



Institutul Geologic al României

Terminată pentru tipărire, în Aprilie 1939.



Institutul Geologic al României

A) CONSIDERAȚII INTRODUCTIVE

Determinarea capacității de schimb a solului a format obiectul unei întregi serii de lucrări; examinarea lor amănunțită ar depăși cadrul acestui studiu. În cele ce urmează ne vom mulțumi să arătăm numai principiile generale, insistând în special asupra celor care ne-au călăuzit spre metoda adoptată de noi. Pentru amănuntele tehnice trimitem la bibliografia care însوtește această lucrare și în special la lucrările lui C. H. WRIGHT (32) și Imperial Bureau of Soil Science (11).

Capacitatea totală de schimb (T) reprezintă suma tuturor cationilor legați adsorptiv în sol, calculată de obicei pentru 100 g sol uscat. Totalitatea cationilor adsorbiți (T) este împărțită în general în 2 grupe: Hidrogenul ($T - S$) și suma celorlalți cationi (S). Se consideră de obicei numai Na, K, Ca, Mg; alți cationi sunt fie în cantități practic neglijabile (Sr, Ba) fie că natura adsorptivă a legăturii lor în complex nu este stabilită în mod univoc (Al, Mn).

In diferitele metode propuse, capacitatea totală de schimb se determină fie stabilind separat și însumând apoi valorile $T - S$ și S , fie măsurând direct capacitatea totală de schimb prin saturarea solului cu un anumit cation.

In cele ce urmează vom arăta mai întâi principiul metodelor pentru aflarea sumei bazelor, apoi vom trece la cele pentru determinarea hidrogenului adsorbit, spre a încheia cu metodele privind determinarea capacității totale și descrierea metodei adoptate de noi.

Intru cât studiul nostru privește tipurile genetice de sol, am considerat numai posibilitatea determinării cationilor deplasabili și a capacității de schimb la solurile care conțin cărăuri cel mult carbonații de calciu și magneziu.

1. DETERMINAREA VALORII *S*

a) *Soluri fără carbonați și fără săruri solubile.* Bazele schimbabile sunt deplasate din complex prin electrodializă sau prin spălarea solului cu soluția unei sări sau cu soluția unui acid. Nu vom insista asupra electrodializei care alături de marile avantaje principiale și practice (dializatul nu necesită niciun tratament preliminar, afară de concentrarea prin evaporare), prezintă desavantajul unei instalații și aparaturi costisitoare, atunci când se pune problema lucrului în serie.

Pentru determinarea diferitelor baze, s'a întrebuințat mai frecvent percolarea cu soluții de clorură de sodiu (D. J. HISSINK, 9), clorura de amoniu (K. K. GEDROIZ, D. J. HISSINK, 9), acetatul de amoniu (D. N. PRIANISCHNIKOV, 20, C. J. SCHOLLENBERGER, 6,26), clorura de bariu (O. C. MAGISTAD și P. S. BURGESS, 17), clorura de potasiu (W. P. KELLEY și H. D. CHAPMAN, 15); dintre acizi, acidul clorhidric 0,05 *N* (K. K. GEDROIZ, 2) și acidul acetic 0,5 *N* (W. RICE, 22). În general s'a găsit o bună potrivire între valorile obținute prin deplasare cu soluții de clorură de amoniu *N*, acetat de amoniu *N* și acid acetic 0,5 *N* față de electrodializă, în timp ce cu HCl 0,05 *N* s'au obținut valori mai ridicate, observându-se totodată și fenomene de distrugerea complexului (E. W. BOBKOV, 2).

In practică, pentru spălarea a 25 g sol cu un conținut pozitiv în complex adsorptiv, este nevoie, după C. H. WRIGHT, (32) de ca. 1000 cmc de soluție. Pentru cantități mai mici de sol, acest volum se modifică păstrând proporția de cel puțin 1:40. De obicei se amestecă solul cu o porțiune din soluția de spălare și se lasă câteva ore sau peste noapte la temperatura camerii. W. P. KELLEY (14,15) recomandă digestia la 70°, timp de 15 ore. Se trece apoi pământul pe un filtru în pânză obișnuită, pe pânză Buchner sau într'un creuzet Gooch, spălându-se până la realizarea volumului de filtrat dorit.

Pentru solurile fără carbonat de calciu sau săruri solubile, filtratul obținut la spălarea cu clorură de amoniu, acetat de

amoniu sau acid acetic este întrebuițat la determinarea individuală a diferitelor baze deplasate. Se exprimă conținutul procentual al solului în miliechivalenți și se însumează, stabilindu-se astfel valoarea S . Dacă pentru deplasarea bazelor se întrebuițează acetatul de amoniu sau acidul acetic diluat, atunci valoarea S poate fi aflată și direct, fără a fi nevoie de dozarea individuală a bazelor. Prin evaporarea filtratului, acetatul de amoniu sau acidul acetic sunt îndepărtați; acetății bazelor care formează rezidiul obținut prin evaporare, sunt descompuși la o calcinare potrivită. Prin tratarea cu o cantitate cunoscută de HCl 0,2 N și retitrarea cu ajutorul unei baze a excesului de acid clorhidric rămas liber, se obține suma bazelor deplasate (S) exprimată în miliechivalenți. Dacă titrarea excesului de HCl s'a făcut cu NH_4OH , se poate proceda mai departe la determinarea individuală a diferitelor baze (W. RICE, 23; 22). W. P. KELLEY (15) propune determinarea valorii S din cantitatea de NH_4 fixată în sol la spălarea cu soluție de clorură de amoniu N . Excesul de NH_4Cl este îndepărtat prin spălare cu alcool metilic sau etilic neutralizat la $pH = 7$ cu soluție de NH_4OH , sau se scade din valoarea obținută la distilare, cantitatea de amoniu echivalentă clorului determinat titrimetric. Amintim de asemenea că o metodă analoagă a fost propusă de E. W. BOJKO și D. L. ASKINASI (2). Ei spală solul cu o soluție de clorură de bariu până la completa saturare. După spălarea excesului de clorură de bariu se deplasează bariu adsorbit cu o soluție de HCl 0,02 N și se dozează bariu în filtrat. F. W. PARKER (18) spală în același scop solul cu o soluție de $BaCl_2$; solul este apoi spălat până la îndepărarea excesului de $BaCl_2$, Ba deplasat cu o soluție de NH_4Cl și precipitat în filtrat ca SO_4Ba . Întrucât în cazul solurilor acide bariul deplasează și parte din hidrogen, F. W. PARKER (18) recurge la o corecție prin titrarea HCl liber din filtrat, cu soluție de $Ba(OH)_2$ 0,1 N, utilizând ca indicator, fenolf taleina.

P. VAGELER (30) propune în locul percolării, stabilirea cantităților de amoniu adsorbite din soluția de clorură de amoniu

de concentrație cunoscută și calcularea sumei bazelor cu ajutorul formulei:

$$y = \frac{x \cdot S}{x + C}$$

x = Cantitatea de reactiv întrebuințat exprimată în miliechivalenți;
 y = Cantitatea de NH_4 fixată, în miliechivalenți;
 C = Constantă ($\frac{1}{2}$ din valoarea limită; $y = \frac{S}{2}$, $x = C$);
 S = capacitatea de adsorbție pentru NH_4 , respectiv suma bazelor legate adsorptiv în sol.

Practic se întrebunează 50 g sol și 250, respectiv 500 cmc, soluție de clorură de amoniu 0,2 N sau 0,1 N, după solul studiat. Cantitatea de NH_4 adsorbit se deduce din schimbarea concentrației soluției de clorură de amoniu după agitarea cu proba de sol și filtrare; amoniu este dozat prin metoda cu formaldehidă.

Având 2 valori pentru y și x , se poate calcula cu ajutorul valorilor reciproce $\frac{1}{y}$ și $\frac{1}{x}$, constantele S și C :

$$\frac{1}{y} = \frac{1}{S} + \frac{C}{S} \cdot \frac{1}{x}$$

Stabilirea valorii S cu formula lui P. VAGELER (30) nu poate fi riguros exactă, mai ales numai cu ajutorul a 2 perechi de valori și iată de ce: În cazul argilei schimbul de cationi este un schimb extramicelar; are loc mai ales la suprafața exterană a particulelor (caolin) sau la suprafețele unor plane atomice cu posibilități de a se îndepărta foarte mult unele de altele prin gonflare (montmorilonit). Din această cauză mobilitatea cationilor adsorbiți în argilă este foarte mare (în comparație cu cabazitul sau permutitul) ceea ce face ca la concentrații în ioni de amoniu nu prea ridicate, să poată fi deplasati cu ușurință. Autorul (4) a arătat că în cazul unei argile caolinice saturate cu calciu care conținea 1,37 me. de calciu la un gram, trec în soluție 1,36 me. la o concentrație a soluției de clorură de amoniu 0,5 N, și 1,29 me. la o concentrație 0,25 N (100 cmc soluție plus 15 g argilă). La un sol (podzol dela Văcărești) având un conținut total de calciu deplasabil de 8,8 me. la 100 g sunt deplasati 8,45 me. la concentrația N a soluției de clorură de amoniu (20 g sol + 60 cmc soluție).



Cu alte cuvinte în cazul schimbului de cationi la substanțe analoage argilei, deplasarea aproape totală a cationilor se poate obține uneori la o concentrație finită și nu prea mare. Ori după formula lui P. VAGELER se tinde spre valoarea S numai când concentrația în ioni extractivi crește infinit. Dacă ținem seama și de faptul că în partea inițială, curbura fiind prea mică, curba experimentală (izoterma de schimb) nu corespunde riguros formei unei hiperbole, vom înțelege de ce calculul lui S prin întrebuințarea a numai 2 date experimentale, va duce la valori prea mari sau prea mici față de valoarea reală, după cum lucrăm cu concentrații mai mici sau mai mari¹⁾). Faptul este în parte recunoscut și de P. VAGELER care recomandă alegerea unei concentrații potrivite, ceea ce devine foarte greu la lucrul în serie. Dăm ca exemplu podzolul dela Văcărești la care se calculează $S = 9,3$, față de valoarea reală $S = 8,8$ (20 g sol + 60 cmc NH_4Cl N: $y = 1,69$; 20 g sol + 60 cmc NH_4Cl N/10; $y = 1,08$; $C = 4,13$). S-ar putea întrebuița metoda lui P. VAGELER, dat fiind expediteitatea ei, atunci când nu interesează ultima precizie, deoarece prezintă avantajul că poate fi aplicată ușor și la solurile cu carbonați. Cu ajutorul formulei propuse, VAGELER determină bazele și individual.

J. S. CSIKY (5) arată că valoarea $q = \frac{C}{S}$ din formula VAGELER depinde de raportul între sol și soluție, indiferent de natura solului și ca urmare pare să fie o funcție numai de

¹⁾ J. S. CSIKY (5) comparând metoda Vageler pentru determinarea hidrogenului deplasabil cu alte metode, dă următoarele cifre care ilustrează și mai bine cele spuse:

Metoda Vageler	Metoda Jensen
cu valoarea limită pH = 8	pH = 8
H deplasat în me. pentru 100 grame sol:	
3,77	2,75
4,03	2,00
3,42	2,90
10,20	20,00
10,10	15,50
11,11	25,00

gradul de disociație al acidoidului, adică de activitatea ionilor de hidrogen prezenti în complex. Cu alte cuvinte; solul sau alte materiale capabile de schimb de ioni, în cantități echivalente față cu capacitatea de schimb, trebuie să arate același schimb, dacă sunt tratate cu aceeași cantitate din agentul de deplasare. Astfel, lucrând standard cu 10 g sol și 250 cmc. resp. 25 g soluție de acetat, se calculează pentru q valori cuprinse între 24,6—129,6, în timp ce aceleași soluri tratate cu 250 cmc. de agent deplasator pentru o greutate de sol corespunzătoare la un echivalent de hidrogen deplasabil, schimbă toate aceeași cantitate de hidrogen (0,88—0,89 me.) pentru un echivalent de hidrogen.

Rezultă așa dar că în sistemul VAGELER sau în altele similare lui, în cari se încearcă reprezentarea tăriei de legătură a cationilor în complex prin coeficienți numerici cărora li se atribue anumite semnificații fizice, trebuie să ținem seamă de raportul dintre agentul de deplasare (soluția extractivă) și capacitatea de schimb a solului. Acest raport trebuie să reprezinte totdeauna un anumit multiplu al echivalentului de schimb în greutate al solului. Recomandarea unui anumit raport între cantitatea de soluție extractivă și cantitatea de sol (s. ex. 10 g sol + 250 cmc soluție extractivă), fără a considera capacitatea de schimb a solului, deci cu neglijarea raportului dintre concentrația cationilor în soluția față de cationii din sol, conduce la rezultate cu totul eronate. Pentru un complex adsorptif de aceeași natură și deci arătând aceleași condiții de disociație a cationilor adsorbiți, vom obține valori diferite dela un sol la altul după conținutul lui în complex, astfel cum a arătat J. S. CSIKY (5) în experimentul amintit. Aceeași remarcă trebuie făcută pentru încercările de a deduce conținutul solului pentru un anumit cation deplasabil dintr'o singură extracție și înmulțirea valorii astfel obținute cu un coeficient, astfel cum procedează KAPPEN pentru aflarea cantității totale de hidrogen deplasabil, din « aciditatea hidrolitică ». Este ușor de văzut că acest coeficient va varia foarte mult cu raportul dintre hidrogenul deplasabil din sol și cantitatea de soluție extractivă.



T. SAIDEL și G. PAVLOVSCHI (25) au arătat că stabilirea cantității de cationi adsorbiți se poate face printr'o serie de extracții repetitive asupra aceleiași probe de sol. La fiecare extracție se centrifughează și se pipetează o parte din soluția clară, completându-se apoi din nou cu același volum de soluție extractivă proaspătă. În soluția extrasă se determină diferenții cationi. Interpretarea rezultatelor se face admisând existența unor cărări de legătură în complex diferențite pentru același cation, ceea ce face ca unii ioni să apară ca fiind mai ușor deplasati față de alții. În ipoteza existenței a 2 feluri de legături calculul se poate face cu ajutorul relațiilor:

$$a_n = Ax_A \cdot K_A^{n-1} + Dx_D \cdot K_D^{n-1}; \quad S = A + D$$

S = cantitatea totală de cation deplasabil;

A = fracționea din S ușor deplasabilă;

D = " " " greu "

x_A și x_D = coeficienți de repartiție;

r = fracționea extrasă din volumul total;

a_n = cantitatea de cation aflată în soluție la n extracție;

$K = 1 - r x.$

Între valorile experimentale și cele calculate cu ajutorul relației T. SAIDEL, se obține o excelentă concordanță, iar valorile S determinate printr'un număr suficient de extracții spre a permite calculul exact al valorilor A și B , concordă cu cele obținute prin metodele de percolare făcute cu aceeași soluție extractivă. Metoda extracțiilor repetitive, față de aceea a percolării, are avantajul că dă alături de valoarea S și imaginea cărăriei de legătură a cationului în complex. Amintim de asemenea că G. PAVLOVSCHI (19) a propus un sistem de extrapolare grafică pentru calculul valorilor A și D și a coeficientilor x_A și x_D , care simplifică foarte mult metoda.

În cazuri particulare, cationi foarte puțini în complexul adsorptiv față de o concentrație ridicată a cationilor în soluția extractivă, relația propusă de T. SAIDEL (25) se reduce la o formă mai simplă (relația S trunchiată):



$$S = \frac{a_1}{1 - K} \quad \text{sau} \quad a_1 = k \cdot S$$

$$K = \frac{a_2}{a_1}$$

S = cantitatea totală de cation deplasabil;

a_1, a_2 = cantitățile trecute în soluție la prima resp. a 2-a extracție.

Această formă trunchiată corespunde formulei propuse de KAPPEN - DAIKUHARA (vezi pag. 22) pentru aflarea hidrogenului deplasabil din sol. Tot pentru o situație limită se pot întâlni formularea lui P. VAGELER cu formularea lui T. SAIDEL. Dacă am calcula cu formula Vageler: $y = \frac{x \cdot S}{x + C}$ extracțiile repetate făcute astfel încât să fie neglijată variația de concentrație a soluției dela o extracție la alta, cu alte cuvinte ca x din formулă să fie constant, atunci formula VAGELER devine: $y = k \cdot S$.

Cu alte cuvinte formularea P. VAGELER, se întâlnește cu formularea T. SAIDEL (relația S trunchiată), pentru cazul limită când cationii din sol ar fi interesați într'un singur fel de legătură, variația de concentrație a lichidului extractiv putând fi de asemenea neglijată. După cum se știe formula P. VAGELER este o adaptare la schimbul de cationi a formulei stabilite de LANGMUIR pentru adsorptia apolară a primului strat monomolecular; pentru stratele monomoleculare următoare valoarea constantei C ar trebui să fie alta și în forma generală cantitatea adsorbită ar fi dată de o sumă de forma:

$$y = \frac{x \cdot S_1}{x + C_1} + \frac{x \cdot S_2}{x + C_2} + \dots$$

Cu alte cuvinte formulând pentru sol: $\frac{x \cdot S}{x + C}$, P. VAGELER

(30) admite un singur fel de legătură a cationilor în complex, ceace după T. SAIDEL (25) nu ar fi decât un caz limită.

b) *Soluri cu carbonați greu solubili, dar fără alte săruri solubile.* Ceva mai dificilă este problema determinării valorii S în solurile conținând CO_3Ca . K. K. GEDROIZ (11) propune determinarea carbonatului înainte și după spălarea solului cu so-

luția unei sări neutre, spre a afla măsura în care disolvarea carbonatului influențează rezultatul. Metoda este bună atât timp cât în sol nu se află și CO_3Mg . D. J. HISSINK (9) propune spălarea solului cu clorură de sodiu, colectând filtratul în 2 baloane cotate a câte un litru. Se determină calciul în fiecare litru. Diferența între conținutul în calciu al primului și al celui de al 2-lea litru este considerată ca fiind calciul schimbabil. Metoda presupune că tot calciul schimbabil a trecut în primul litru și că solubilitatea CO_3Ca este aceeași în primul și cel de al 2-lea litru. H. D. CHAPMAN și W. P. KELLEY (15) găsesc în acord cu P. E. TURNER și E. V. TJURIN¹⁾, că nu tot calciul schimbabil poate fi deplasat la spălarea a 25 g sol cu 1 l soluție normală de NaCl, în cazul solurilor bogate în calcar. De asemenea, la unele soluri, cantitatea de calciu disolvată din carbonați este mai mare pentru primul litru decât pentru cel de al 2-lea; această diferență este mărită în cazul când se recurge la digestia prealabilă cu NaCl la 70°, timp de 12 ore, aşa cum recomandă D. J. HISSINK (9). (Incălzirea la 70° face ca să se dizolve 0,098 g, în timp ce la temperatura camerei se dizolvă numai 0,062 g la litru). E. V. TJURIN¹⁾ spălă tot cu clorura de sodiu și determină conținutul în carbonat și bicarbonat a fiecărei porțiuni de 500 cmc filtrat (10 g sol). Spălarea este oprită atunci când suma calciului și magneziului în filtrat nu mai depășește conținutul în carbonat și bicarbonat al filtratului. Pentru a scădea solubilitatea carbonatului de calciu în soluția de spălare, O. C. MAGISTAD și P. S. BURGESS (17) spălă solul cu soluție de clorură de bariu 0,1 n în alcool etilic și determină calciul în primul și cel de al 2-lea litru. Spre a evita dificultatea separării calciului de bariu, H. D. CHAPMAN și W. P. KELLEY (15) întrebunțează o soluție de clorură de potasiu 0,2 N în 63% alcool etilic, în care carbonatul de calciu ar fi mai puțin solubil decât în soluția de clorură de bariu. H. D. CHAPMAN și W. P. KELLEY (15) găsesc o bună concor-

¹⁾ Citați după C. H. WRIGHT (32).

danță între modificarea propusă de ei și metoda lui O. C. MASTAD și P. S. BURGESS (17).

W. RICE (22) propune tratarea unei cantități cunoscute de sol cu acid acetic 0,5 N, într'un sistem închis format din 2 vase care comunică între ele și în care s'a făcut în prealabil vid; CO_2 distilă din vasul care conține solul peste care s'a turnat acid acetic în cel de al 2-lea unde este adsorbit într'o soluție de barită de titru cunoscut. Din retitrarea excesului de barită se deduce cantitatea de CO_2 pusă în libertate de acidul acetic, deci cantitatea de carbonați aflați în sol. Proba de sol, în care carbonații au fost distruiți, este adusă apoi pe filtru și spălată cu acid acetic 0,5 N. În filtrat W. RICE (22) determină suma totală a bazelor, în miliechivalenți, din care scade apoi cantitatea de CO_3Ca corespunzătoare bioxidului de carbon degajat, exprimată tot în miliechivalenți, aflând astfel capacitatea totală de schimb. Pentru aflarea calciului schimbabil se scade din calciul total, cantitatea de calciu echivalentă carbonatului de calciu, celelalte baze se determină în filtrat în modul obișnuit. Evident că procedeul pentru aflarea calciului adsorbit nu va fi valabil decât admitând că în sol se află numai CO_3Ca . Prezența de CO_3Mg nu mai permite acest calcul.

W. P. KELLEY și H. D. CHAPMAN (15) au încercat să determine capacitatea de adsorbție a solurilor cu carbonați prin spălare cu clorură sau acetat de amoniu și determinarea amoniului adsorbit. Ei arată însă că fixarea amoniului în locul cationilor deplasați este împiedicată de prezența carbonatului de calciu a cărui solubilitate în sărurile de amoniu este destul de ridicată. Numai prin spălare până la completa îndepărțare a CO_3Ca se pot obține valori reale. În concluzie, H. D. CHAPMAN și W. P. KELLEY recomandă pentru solurile cu carbonați determinarea capacitatii totale prin metoda de adsorbție a amoniului; calciul deplasabil, prin întrebunțarea unei soluții alcoolice de clorură de potasiu sau de bariu; dozând sodiu și potasiu în extrasul dela spălarea cu acetat de amoniu, magneziul urmează să fie dozat prin diferență.

J. DI GLERIA¹⁾ propune determinarea călciumului în solurile cu carbonați prin diferență, întrebuiuțând o modificare a metodei propuse de BOBKOV și ASKINASI. J. DI GLERIA spală solul cu soluție apoasă de $BaCl_2$ până la completa saturare cu Ba (1 litru filtrat). În filtrat, prin dublă precipitare, separă excesul de Ba, de Mg, K și Na care sunt dozate în filtratele reunite. Solul este spălat pe filtru cu o soluție de NO_3H (0,1 N) liber de clor, dacă lipsesc carbonați, și cu NO_3Na (0,1 N) liber de clor, dacă sunt prezente carbonați, până ce Ba este complet spălat. În filtrat se dozează Ba și Cl. Diferența reprezintă capacitatea totală de schimb din care scăzând suma Mg + K + Na obținem calciul adsorbit.

2. DETERMINAREA VALORII $T - S$

a) *Întrebuiuțarea hidratilor alcalini.* Determinarea hidrogenului deplasabil din sol s'a izbit dintru început de lipsa unei definiții clare a ceea ce se înțelege prin starea de saturatie a solului. Dacă determinarea bazelor adsorbite se poate face prin metode care, deși diferite, conduc totuși la rezultate cu o concordanță mulțumitoare, nu același lucru se poate spune despre determinarea hidrogenului adsorbit. Hidrogenul este deplasat foarte greu de sărurile neutrale; în soluțiile alcaline poate fi deplasat foarte ușor. Existența unei întregi game în ce privește tărâia de legătură a hidrogenului în sol este o evidență care nu se mai poate contesta. (T. SAIDEL, R. BRADFIELD, .3). Problema stării de saturatie a solului se reduce la a găsi proporția cea mai convenabilă din totalul de hidrogen care urmează să fie înlăturat din solul complet saturat. Ori tocmai asupra acestui punct părerile diferenților cercetători au fost împărțite; ca urmare principiile metodelor propuse și deci rezultatele obținute sunt foarte diferite.

Vechile metode căutau să stabilească cantitatea de hidrogen schimbabil din sol prin neutralizare cu hidroxizii metalelor

¹⁾ Citat după Imperial Bureau of Science (11).



alcaline sau alcalino-teroase. D. J. HISSINK (10) tratează câte 2,5 g de sol fin, uscat la aer, cu cantități crescânde dintr-o soluție de $\text{Ba}(\text{OH})_2$, 0,1 N, completate cu apă la 50 cmc. După 4 zile se pipetează lichidul clar și se titreză excesul de bază rămas în soluție. Se construiește un grafic punând în absciză cantitățile de $\text{Ba}(\text{OH})_2$ adăugate și în ordonată cantitățile aflate în soluție, la echilibru. Atunci când cantitatea de $\text{Ba}(\text{OH})_2$ adăogată este în exces față de cantitatea ce poate fi adsorbită, cantitatea de $\text{Ba}(\text{OH})_2$ aflată în soluție este proporțională cu cantitatea adăugată. Prelungind porțiunea de dreaptă astfel obținută până la intersecția cu axa absciselor se deduce cantitatea de $\text{Ba}(\text{OH})_2$ adsorbită de sol, adică valoarea $T - S$. Cu această metodă de neutralizare absolută se ajunge la o saturatie a solului care ar corespunde unui $\text{pH} = 11$, valoare ce nu există în natură. Solurile naturale arată cu metoda HISSINK un grad de saturatie care nu depășește 55—60%. Cu alte cuvinte, în condițiunile naturale nu ar exista soluri saturate, deși, în concepția curentă, solurile având un exces de CO_3Ca ar trebui considerate ca saturate (W. P. KELLEY și S. M. BROWN, 14). După cum admite chiar D. J. HISSINK, sprijinit pe lucrările lui RAMANN, se pare că alături de efectul de neutralizare, dispariția de $\text{Ba}(\text{OH})_2$ din soluție ar fi datorită în parte și unei adsorptii fizice (apolare) a moleculelor de $\text{Ba}(\text{OH})_2$. S'a încercat pe baza aceleiasi concepții să se pună în ordonată în locul cantității de $\text{Ba}(\text{OH})_2$ rămasă în soluție, conductibilitatea suspensiunii de sol în apă cu cantități crescânde de $\text{Ba}(\text{OH})_2$ (A. A. J. SIGMOND, 27). Valorile obținute prin această titrare conductometrică a solului apar ca fiind mai mici decât cele obținute prin metoda HISSINK. Se ajunge astfel la valori ale gradului de saturatie cari depășesc 85—90%. Nu se obține însă valoarea 100% nici chiar pentru soluri având CO_3Ca în exces. W. P. KELLEY și S. M. BROWN (14) arată că « bună parte din baza astfel adsorbită este cu adevărat solubilă în soluții de săruri monovalente dar nu este înlocuibilă în sensul obișnuit al cuvântului. Ca urmare, se pare că termenul saturat cu baze ar trebui aplicat solurilor numai în referire la condițiile de satu-

rație ale acestor componente ale solului, a căror bază ar putea fi înlocuită stoichiometric cu baza unei sări neutre. A extinde noțiunea de saturatie mai mult, înseamnă a deschide drum fără sfârșit confuziei ». Această concepție stă la baza metodei lui F. W. PARKER (18) care determină capacitatea de schimb prin tratarea solului cu $Ba(OH)_2$, la temperatura camerii, timp de 16—18 ore (10 g sol + 100 cmc $Ba(OH)_2$ 0,1 N) se trece apoi pe filtru Gooch și se spală cu o soluție normală neutrală de NH_4Cl până la îndepărțarea completă a bariului. După spălarea cu alcool etilic până la îndepărțarea completă a excesului de NH_4Cl , se determină amoniul adsorbit prin distilare. Scăzând din valoarea astfel obținută capacitatea de schimb pentru baze (vezi pag. 5) se află hidrogenul adsorbit. W. P. KELLEY și S. M. BROWN întrebuiștează o metodă asemănătoare.

J. DI GLERIA și L. KOTZMANN (8) propun pentru determinarea hidrogenului din sol neutralizarea solului cu un exces de hidroxid de amoniu. Prin evaporări succesive pe baia de apă se înlătură excesul de amoniu din soluție ca și cel adsorbit apolar, în timp ce amoniul adsorbit în complex prin deplasarea hidrogenului este reținut. Amoniul adsorbit este determinat prin distilare, după adăugire de MgO . Solurile acide astfel saturate arată în mediu un $pH = 7,1$. Metoda prezintă dezavantajile tuturor metodelor în care se tratează solul cu hidrați alcalini. Chiar autorii recunosc că prin tratare cu amonică capacitatea de adsorbție poate fi schimbată și pun acest fapt pe seama unei schimbări a gradului de dispersiune. La solurile parțial saturate, cationii aflați deja în complex și care rămân în sistem la tratarea cu NH_4OH , ar împiedica schimbarea gradului de dispersiune și ca urmare capacitatea de schimb ar suferi schimbări neînsemnante. Nu tot același lucru se poate spune când avem de afacere cu soluri foarte nesaturate, fapt dovedit de altfel chiar de autori cu soluri debazificate prin electrodializă. Metoda ar fi astăzi dar aplicabilă numai primelor stadii de debazificare, adică atunci când cationii coagulanți, calciu și magneziu, predomină încă asupra ionilor de hidrogen.



S'a încercat neutralizarea solului prin titrare electrometrică. Problema esențială a rămas însă de a ști până la ce valoare a numărului de reacțiune (pH) trebuie să neutralizăm solul pentru a fi considerat saturat cu baze¹⁾.

Atunci când este vorba de determinarea gradului de saturatie pentru scopuri practice agricole sau forestiere interesează mai mult aflarea condițiilor în care se poate asigura solului o neutralitate convenabilă (apropiată de pH = 7,0). Cu totul altfel se prezintă problema atunci când vrem să caracterizăm solul pe baze morfogenetice.

In general calciul este baza cea mai importantă din cele existente în solurile normale ajungând să formeze până la 85% din suma cationilor deplasabili, în solurile încă nelevigate. Amintim faptul că majoritatea solurilor, cel puțin în condițiile țării noastre, sunt formate pe sedimente care conțin CO₃Ca primar, astfel încât starea nativă de saturatie a complexului este aceea corespunzătoare unui echilibru determinat de alcalinitatea soluției din sol saturate cu CO₃Ca la presiunea parțială a CO₂ din atmosferă. După măsurările noastre numărul de reacțiune (pH) al solurilor naturale conținând carbonat de calciu în exces oscilează cu 0,1—0,2 unități pH în jurul valorii 8,3. BJERRUM și GJALDBAECK²⁾ au stabilit o formulă pentru concentrația în ioni de hidrogen (C_H) a soluțiilor saturate cu carbonat de calciu atunci când variază tensiunea

¹⁾ A. N. PURI și H. L. UPPAL (21) propun titrarea solului debazificat în prealabil prin tratare cu HCl 0,05 N, până la un punct pH mai ridicat cu 4 unități decât reacțiunea acidoidului (pH ultimate).

Ar fi așa dar, cu totul imposibil să definim capacitatea de schimb pentru baze cu referire la o oarecare valoare pH aceeași pentru toate solurile sau cu referire la un anumit tratament. Natura acidoidului nefiind aceeași, diferențele soluri la un anumit grad de saturatie vor arăta valori pH diferite.

Lucrarea mi-a parvenit când acest manuscris era gata de imprimat, astfel că asupra acestei chestiuni voi reveni ulterior.

²⁾ Citat după S. T. JENSEN (12).

de CO_2 a atmosferei înconjurătoare și concentrația în ioni calciu a soluției:

$$C_H = k \sqrt{C} \cdot \sqrt{P}$$

k = constantă = 10–5,02,

C = concentrația molară a soluției în ioni de calciu,

P = tensiunea de CO_2 la suprafața soluției în echilibru.

Cu ajutorul acestei relații S. TOVBORG JENSEN (12) calculează pentru o suspensiune de CO_3Ca în echilibru de disoluție, la presiunea parțială a bioxidului de carbon în atmosferă ($P = 0,00032$; solubilitatea CO_3Ca la 18° și sub presiunea de $\text{CO}_2 = 0,00032$ atmosferă este de 60 mg într'un litru de apă), o valoare a numărului de reacțione $\text{pH} = 8,38$, valoare care corespunde celei găsite de noi și de alți cercetători la solurile naturale. La înlăturarea în mod practic a acidității solului, prin adăugarea unui exces de carbonat de calciu sau de hidroxid de calciu, se ajunge mai curând sau mai târziu la aceeași condiție de echilibru ca la solurile conținând un exces de carbonat. Adăugând la aceasta și faptul că presiunea parțială a CO_2 este practic constantă și aceeași pe întreaga suprafață a globului, putem admite cu R. BRADFIELD și W. B. ALLISON (3) că un sol saturat cu baze este acel sol care se află în echilibru cu un exces de CO_3Ca la presiunea parțială a CO_2 aflată în atmosferă și la o temperatură de 25° C. Studiile experimentale ale lui R. BRADFIELD și W. B. ALLISON (3) au arătat că dacă se adaugă unui sol acid un exces de calciu, fie sub formă de CO_3Ca fie sub forma de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ și dacă se aduce apoi suspensiunea în echilibru cu CO_2 la presiunea parțială din atmosferă, va fi adsorbită o cantitate definită de calciu, excesul fiind transformat în CO_3Ca și $(\text{CO}_3\text{H})_2\text{Ca}$. Cantitatea adsorbită este independentă de excesul adăugat, se realizează deci o adevarată saturatie; cantitatea adsorbită este aceeași indiferent de direcția sau metoda prin care este atins echilibrul, ceea ce arată că avem de a face cu un echilibru real nu cu un pseudo-echilibru; cantitatea de bază adsorbită este practic independentă de cantitatea și natura bazelor prezente în sol. Valorile

pH obținute pentru 10 soluri saturate în asemenea condiții oscilează în intervalul 8,14 până la 8,38 în jurul mediei 8,26. Aceste limite corespund și ele cu valorile amintite mai sus.

Din cele ce preced rezultă că cea mai bună metodă pentru deplasarea hidrogenului din sol ar fi saturarea lui cu ajutorul carbonatului de calciu. B. TACKE este primul care a prelucrat o metodă pentru determinarea acidității în turbe acide sau în soluri turboase dozând CO_2 rezultat din descompunerea CO_3Ca de către sol. S. TOVBORG JENSEN (12) propune ca curba de neutralizare a solului să fie construită cu valorile pH măsurate după ce sistemul sol - soluție de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ a ajuns în echilibru cu CO_2 la presiunea parțială din atmosferă. O astfel de curbă de neutralizare poate să ne arate cât CO_3Ca trebuie adăugat solului pentru a obține o anumită valoare pH precum și puterea de tamponare a solului în condiții apropiate de cele naturale. E. M. CROWTHER și J. K. BASU (7) tratează solul acid cu CO_3Ca (10 g sol + 2,5 g CO_3Ca) transformându-l într-o pastă fină. După agitare și uscare se tratează cu o soluție de NaCl N la 70° se filtrează și se spală pe filtru cu soluție de NaCl . În filtrat se determină conținutul în bicarbonat și calciul total. Din diferență aflăm calciul deplasabil + calciul adsorbit în locul hidrogenului. Într-o probă separată se determină calciul deplasabil din solul natural care se scade din suma precedentă obținându-se astfel hidrogenul deplasat.

R. BRADFIELD și W. B. ALLISON (3) propun o metodă asemănătoare ca principiu, diferită însă în execuție: Solul este tratat cu o cantitate cunoscută de $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Excesul de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ este transformat complet în $(\text{CO}_3\text{H})_2\text{Ca}$ și apoi printr'un curent de aer în CO_3Ca și $(\text{CO}_3\text{H})_2\text{Ca}$, în condițiile de echilibru determinate de presiunea parțială a CO_2 din atmosferă. Determinând cantitatea de carbonat formată astfel și scăzând-o din cantitatea echivalentă de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ aflată la început în sistem, se obține cantitatea de calciu care a fost adsorbită în sol și deci hidrogenul deplasat. Evident că aceste metode sunt principial excelente, aplicarea lor cere însă o deosebită grijă.



b) *Intrebuințarea acetătilor alcalini sau de amoniu.* Cu descrierea metodelor pentru determinarea deficitului de saturație al solului cu ajutorul CO_3Ca am intrat într'un capitol special: Intrebuințarea soluțiilor de săruri pentru deplasarea hidrogenului din sol.

Încercarea de a deplasa hidrogenul cu soluții de săruri neutre (ale acizilor puternici cu bază puternică), aşa cum se face pentru ceilalți cationi, a dat greș. Acidul liber care ia naștere, fiind puternic disociat, oprește disocierea ionilor de hidrogen din sol și ca urmare împiedecă înlocuirea lor. Cu alte cuvinte, cu ajutorul sării unui acid puternic, deplasarea ionilor de hidrogen din sol nu poate fi completă. Unii cercetători admit chiar că acidul liber (HCl) care ar lua naștere la tratarea solului cu o sare neutră (KCl) ar fi datorit în bună parte, schimbului aluminiului din complex cu cationul sării (K^+) ceea ce determină formarea de AlCl_3 puternic disociată. Aciditatea constatată în soluție ar fi aşa dar, în parte, o aciditate de schimb. Asupra naturii legăturii aluminiului schimbat din complex părerile sunt împărțite. G. DAIKUHARA (13) consideră că aluminiul este legat adsorptiv. H. KAPPEN (13) împărtășește aceeași părere pentru care H. RIEHM (24) a adus argumente experimentale destul de serioase. D. WOLFF (31) demonstrează experimental că ar putea să aibă loc chiar un schimb al aluminiului din rețeaua cristalină cu K^+ din soluția de KCl . Alți cercetători contestă «aciditatea de schimb» și consideră trecerea aluminiului în soluție ca un fenomen secundar: Hidrogenul este deplasat de K^+ și HCl format dizolvă aluminiul din sol. Nu vom insista mai mult aci asupra acestei controverse, trebuind să revenim mai târziu. Ne mulțumim să constatăm că nu poate fi vorba de o determinare a deficitului de saturăție cu ajutorul sărurilor neutre ale acizilor puternici (KCl , BaCl_2); semnificarea atribuită valorilor obținute cu săruri neutre este de ordin speculativ. Insuficiența metodei lui K. K. GEDROIZ care întrebuiță BaCl_2 pentru deplasarea hidrogenului din sol a fost demonstrată cu prisosință.

A. N. PURI și H. L. UPPAL (21) într'o lucrare care mi-a parvenit tocmai când prezenta era gata de tipar, observă că soluția unei sări neutre, nefiind tamponată, ia de îndată valoarea pH a solului, lăsându-l aproape la aceeași stare de saturatie, afară de cazul când este prea acid sau prea alcalin. Cu excepția solurilor prea acide sau prea alcaline, capacitatea de schimb astfel găsită este aproximativ echivalentă cu bazele total schimbabile. Capacitatea de schimb determinată prin spălare cu o sare neutră nu poate fi o constantă fixă ci trebuie să varieze cu cantitatea de baze schimbabile prezente în sol:

Baze schimbabile m.e./100 g	pH	K schimbabil în sol după tratare cu KCl m.e./100 g
0	3,5	45,2
8	4,98	45,5
16	4,97	47,0
24	5,32	41,0
32	5,72	42,6
40	5,98	43,6
48	6,64	50,6
56	7,52	56,9
64	7,76	60,4
80	10,01	66,9
88	10,40	67,2

Acceași observație am făcut-o noi la spălarea unui podzol cu soluție de KCl N ($\text{pH} = 5,8$). După spălarea a 10 g sol cu 400 cmc soluție de KCl N , probele de sol au fost agitate cu apă distilată și valorile pH determinate

înainte de tratare: 4,5 4,8 5,3 5,4
și după tratare: 4,7 5,0 5,1 5,1.

AMAR NATT PURI propune o metodă în care solul este tratat în prealabil cu soluție de KOH 0,1 N . Se agită 24 ore; se spală cu soluție de KCl și apoi cu soluție normală de $\text{CO}_3(\text{NH}_4)_2$. Filtratul este evaporat la uscare și rezidiul alcalin se determină prin titrare, ca în metoda lui W. RICE.

61162

Cu totul alt succes au avut sărurile formate dintr'un acid slab cu o bază puternică, în special acetații. Acidul acetic are o constantă de disociație ($10^{-4,73}$ la 25°) a cărei ordine de mărime se apropie de a constantei de disociație a hidrogenului din sol ($10^{-5} - 10^{-6}$). La echivalența dintre acidul acetic și un hidrat alcalin (NaOH, KOH) ar trebui să găsim pentru o soluție molară un pH = 9,32. Neutralizarea solului până la această reacțiune ar fi cu totul arbitrară, dat fiind că în natură o astfel de reacțiune nu se găsește decât la sărăturile de tip alcalin. Din motive de ordin practic s'a recurs pentru verificarea neutralității acetaților alcalini la fenolftaleină, indicator al căruia punct de viraj este 8,2. Pentru deplasarea hidrogenului din sol se întrebuiștează soluții de acetați relativ concentrate (0,3 molar — 1,0 molar) așa că trebuie să ținem seama de eroarea salină a indicatorului. Pentru cazul unei soluții de NaCl 0,5 molar eroarea salină a fenolftaleinei este $-0,17$ (J. M. KOLTHOFF, 16); pentru amestecurile tampon, SÖRENSEN și PALITZSCH dau o eroare salină de $-0,10$, pentru concentrația salină 10%; întrebuișând boraxul ca etalon SÖRENSEN și PALITZSCH găsesc o eroare salină de $-0,21$ pentru o soluție de 3,5%. Cu alte cuvinte la concentrația obișnuită a soluțiilor de acetați alcalini întrebuiști pentru deplasarea hidrogenului din sol trebuie să admitem o eroare salină negativă de $-0,1$ până la $-0,2$. Titrând acidul acetic în soluțiuni molare de acetat cu fenolftaleină până la virarea spre rose accentuat, titram așa dar în realitate până la un pH = 8,0 — 8,1. Firește că pentru scopuri practice (stabilirea necesității de calciu a solului) titrarea până la punctul de viraj al fenolftaleinei poate da indicații suficiente. Pentru exactitatea determinărilor științifice se impune titrarea electrometrică până la pH = 8,36 spre a obține valorile corespunzătoare saturației așa cum a fost definită de BRADFIELD.

A. BAUMANN și E. GULLY au întrebuișat pentru prima oară acetatul de calciu pentru măsurarea acidității solurilor. Acetații alcalini și acetatul de calciu au fost cei mai întrebuișați (KAPPEN, SAIDEL, PAVLOVSCHI, VAGELER). F. W. PARKER (18)



preconizează întrebuiințarea acetatului de bariu neutral, în timp ce C. J. SCHOLLENBERGER (26) recomandă acetatul de amoniu. Ca metodică H. KAPPEN (13) recomandă extracții repetate cu o soluție normală de CH_3COONa neutralizată față de fenolftaleină. La fiecare extracție se scoate aceeași cantitate care se completează apoi cu o soluție proaspătă de acetat. Calculul se face cu ajutorul unei formule propuse de DAIKUHARA:

$$S = 2 \left[y_1 + \frac{a_1}{1 - K} \right]$$

S = aciditatea totală,

y_1 = numărul de cmc. de NaOH întrebuiințați la prima titrare,

$$a_1 = y_2 - \frac{1}{2} y_1$$

$$K = \frac{a_2}{a_1} = \frac{a_3}{a_2} \text{ etc.}$$

100 g sol se agită cu 250 cmc. soluție de acetat de calciu N o oră. După 18 ore de limpezire se pipetează 125 cmc. și se titrează (y_1). Se completează cu 125 cmc. soluție proaspătă și se repetă ca mai sus afănd pe y_2 .

T. SAIDEL și G. PAVLOVSKI (25) întrebuiințează soluții normale de acetat de Na sau acetat de K neutralizat față de fenolftaleină. Valorile obținute la extracții successive asupra aceleiași probe de sol servesc la calculul cantității totale de hidrogen schimbabil admisibil ca și pentru ceilalți cationi existența a 2 feluri de legături în complex. Trecerea în soluție pentru fiecare din cele 2 legături s'ar face proporțional cu fracțiunea respectivă din complex astfel că se aplică relațiile dela pag. 9. Formula DAIKUHARA este un caz particular al acestei formulări și rămâne valabilă numai când hidrogenul aparține unui singur fel de legătură.

P. VAGELER (30) aplică formula dată la pag. 6 și pentru calculul hidrogenului deplasabil din sol întrebuiințând acetat de sodiu N (125 resp. 250 cmc pentru 50 g sol). Cu ajutorul valorilor obținute la aceste 2 extracții calculează valoarea S și C din formulă.

F. W. PARKER (18) întrebuiințează metoda percolării. Se spală solul cu $(\text{CH}_3\text{COO})_2 \text{Ba } N$ de reacțione neutrală, până ce



filtratul arată același pH ca și soluția proaspătă. Se titrează apoi filtratul până la reacțiunea neutrală. Acidul pus în libertate reprezintă hidrogenul deplasat din sol. Firește că saturarea solului cu bariu până la pH = 7 este justificată numai în cazul că argila saturată cu bariu este nehidrolizabilă și practic neutră. F. W. PARKER (18) găsește pentru solurile saturate după metoda lui o reacțiune neutră. Același fapt este admis de W. P. KELLEY și S. M. BROWN (14) pentru solul saturat cu calciu care ar fi de asemenea nehidrolizabil și deci practic neutră.

C. J. SCHOLLENBERGER și G. W. CONREY (6) întrebuiuțează tot o metodă de percolare dar cu $\text{CH}_3\text{COONH}_4 \text{ N}$, având o reacțiune neutrală. În filtrat titrează acidul liber electromagnetic până la pH = 7. După cum vom vedea mai târziu valoările obținute cu acetat de amoniu neutral sunt comparabile cu cele obținute cu acetați alcalini la pH = 8,3.

B) CERCETĂRI PERSONALE

1. GENERALITĂȚI

Cercetările personale au avut drept scop punerea la punct a unei metode care să permită stabilirea capacității de schimb în astfel de condiții ca rezultatele să fie perfect comparabile la tipurile genetice de sol din România. O asemenea metodă trebuia în primul rând, să țină seama de definiția saturației aşa cum a dat-o R. BRADFIELD (3): Starea de echilibru în prezența unui exces de CO_3Ca la presiunea parțială a CO_2 în atmosferă. În astfel de soluri capacitatea de schimb ar fi exprimată prin diferența dintre suma tuturor cationilor deplasabili (exprimată în milechivalenți) plus cationii legați în carbonat, minus cantitatea echivalentă de carbonat (exprimată în mili-echivalenți) aflată în sol.

Este delă sine înțeles că întrebuiuțând metodele propuse de W. RICE (22) și R. BRADFIELD (32) (vezi pg. 18) se poate determina



capacitatea de schimb la oricare din tipurile zonale de sol în condiții perfect comparabile. Intervin însă dificultăți de ordin tehnic cari fac ca în anumite cazuri aplicarea acestor metode de diferență să devină foarte delicată. Determinarea unei capacitați de schimb mici față de un conținut de CO_3Ca ridicat reclamă o precizie care nu poate fi cerută la determinări de serie în laborator. Admitând capacitatea de 10 me. la 100 g sol cu 10% CO_3Ca , capacitatea de schimb va fi dedusă din diferență 310 me. — 300 = 10. O eroare de numai — 0,5% asupra uneia din cele 2 mărimi se repercuzează cu 15% asupra diferenței. Același lucru se poate spune și despre metoda lui R. BRADFIELD (3) pentru determinarea hidrogenului în cazul când conținutul solului în hidrogen deplasabil este mic.

Pentru aceste motive ne-am gândit să punem la punct o metodă pentru determinarea capacitații de schimb care să fie mai expeditivă dar ale cărei rezultate să fie aceleași cu cele ce s'ar obține cu ajutorul metodelor lui W. RICE și R. BRADFIELD.

O primă indicație a drumului de urmat am găsit-o chiar la R. BRADFIELD și W. B. ALLISON (3). Comparând asupra acelorași probe, rezultatele obținute pentru hidrogenul deplasabil cu metoda carbonatului rezidual cu cele obținute de C. J. SCHOLLENBERGER prin deplasarea hidrogenului cu $\text{CH}_3\text{-COONH}_4\text{N}$ neutral, R. BRADFIELD remarcă între cele 2 metode o oarecare concordanță; în unele cazuri metoda lui R. BRADFIELD, a carbonatului rezidual, dă valori prea ridicate. O altă indicație prețioasă am găsit-o la H. D. CHAPMAN și W. P. KELLEY (15). Cantitatea de NH_4^+ adsorbită la spălarea cu acetat de amoniu, pentru solurile cu $\text{pH} > 5,3$, este practic aceeași fie că solul a fost în prealabil tratat sau nu cu un exces de Ba(OH)_2 (10 g sol + 100 cmc. Ba(OH)_2 0,1 N, digerat 24 ore); sub $\text{pH} 5,3$ se observă o ușoară creștere a capacitații de schimb după tratarea cu Ba(OH)_2 . Acest fapt și-ar avea explicația în acțiunea cunoscută a Ca(OH)_2 sau Ba(OH)_2 de a determina mărirea capacitații de schimb a unui sol acid prin refacerea în parte a complexului distrus (Klammerwirkung) din reprecipitarea componentelor lui (SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3).

Ne-am propus să verificăm asupra solurilor care conțin în mod natural CO_3Ca , întrucât capacitatea de schimb dedusă din cantitatea de NH_4 reținută de complexul adsorptiv dintr-o soluție de $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ N ($\text{pH} = 7$) corespunde capacității de schimb dedusă prin diferență. Saturarea cu NH_4 a complexului prin simpla spălare cu $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ nu se poate realiza atât timp cât mai există CO_3Ca sau CO_3Mg în sol. Deși CO_3Ca și CO_3Mg sunt relativ solubili în soluția de $\text{CH}_3\text{COONH}_4$, spălarea până la completa distrugere a carbonațiilor merge foarte încet (în unele cazuri a reclamat până la 3 l. soluție de acetat). Iată de ce am procedat în prealabil la distrugerea carbonațiilor cu CH_3COOH . Cunoscând conținutul în carbonați am adăugat dintr-o soluție de acid acetic $2 N$ o cantitate echivalentă conținutului în carbonat plus un exces care să nu depășească capacitatea de schimb a solului socotită aproximativ după argilozitatea lui. În asemenea condiții carbonați pot fi distruiți fără ca prin aceasta complexul să fie cătuși de puțin alterat, deoarece acidul acetic este fixat ca acetat de calciu sau acetați alcalini a căror reacție este de același ordin de alcalinitate ca a carbonatului de calciu. Chiar dacă, prință greșită apreciere a capacității de schimb, ar rămâne un exces de acid acetic liber, acesta va fi tamponat de acetații alcalini formați și ca urmare acțiunea lui destrucțivă tot nu s-ar produce.

Reproductibilitatea datelor experimentale apare din următoarele date obținute cu o probă de loess dela Mărculești (Ialomita):

Proba	Ca	Mg	Alcalii	T_{NH_4}	CO_2
1	142,42	20,5	1,98	12,59	154,0
2	142,20	20,4	2,11	12,28	149,7
3	142,42	20,5	1,98	12,45	154,3
Media	142,34	20,5	2,02	12,44	153,5
	$S_1 = 164,86$			$S_2 = 165,34$	

Toate valorile sunt exprimate în miliechivalenți la 100 g substanță uscată la aer.



TABELA 1 a

Verificarea metodei de determinarea capacitatii de schimb din amoniul adsorbit la spalarea solului cu solutie de $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ N ($\text{pH} = 7,0$).
Soluri de stepă cu carbonați.

Nachprüfung der Methode für die Ermittlung der Austauschkapazität mit Hilfe des aus der $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ - N - Lösung ($\text{pH} = 7,0$) adsorbierten Ammoniums.

Carbonathaltige Steppenböden.

Adâncimea Tiefc	Ca me 1	Mg me 2	K me 3	Na me 4	H me 5	S_1 me 6	CO_2 me 7	T_{NH_4} me 8	S_2 me 9
--------------------	---------------	---------------	--------------	---------------	--------------	------------------	--------------------------	------------------------------	------------------

Cernoziom pe Loess — Arciz — Tschernoziom auf Loess

0—15	29,64	5,74	1,11	1,15	0,83	38,47	2,42	34,80	37,22
15—30	30,31	5,93	1,03	0,94	0,84	39,05	1,29	37,40	38,69
30—50	31,41	5,54	0,73	1,08	0,84	39,50	0,53	36,93	37,46
55—75	80,23	5,20	0,72	1,21	0,11	87,47	49,10	33,38	82,48
75—90	323,40	12,11	0,64	1,22	—	337,37	309,76	26,18	335,94
100—110	351,35	18,93	0,53	1,23	—	372,04	349,34	23,91	373,25

Cernoziom pe marnă — Abaclia — Tschernosiom auf Mergel

0—15	36,96	5,25	1,00	0,91	1,16	45,28	1,48	43,53	45,02
15—30	46,64	4,94	1,03	0,70	0,46	53,77	7,81	46,86	54,67
30—50	89,51	5,26	0,94	0,60	0,10	96,40	53,94	43,18	97,12
50—70	163,66	6,34	0,87	0,75	—	171,62	131,47	39,02	170,49
70—90	283,32	10,15	0,78	0,76	—	295,01	265,22	31,98	297,21
100—120	321,21	19,85	0,52	1,03	—	342,61	317,24	26,94	344,18

Ca, Mg, K, Na = Cationi aflați în filtrat după spălarea cu soluție de $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ N ($\text{pH} = 7,0$); H = Hidrogenul deplasat la spălarea cu soluție de CH_3COOK N ($\text{pH} = 8,3$); $S_1 = \text{Ca} + \text{Mg} + \text{K} + \text{Na} + \text{H}$; CO_2 = Conținutul solului în carbonați; T_{NH_4} = Capacitatea de schimb determinată din adsorpția de NH_4 la spălarea cu soluție de $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ N ($\text{pH} = 7,0$); $S_2 = \text{CO}_2 + T_{\text{NH}_4}$. Rezultatele sunt calculate în miliechivleni pentru 100 g sol uscat la 105° C.

Ca, Mg, K, Na = Die beim Auswaschen mit $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ -N-Lösung ($\text{pH} = 7,0$) im Filtrat sich befindenden Kationen; H = Austauschfähiger Wasserstoff, beim Auswaschen mit CH_3COOK -N-Lösung ($\text{pH} = 8,3$); $S_1 = \text{Ca} + \text{Mg} + \text{K} + \text{Na} + \text{H}$; CO_2 = Karbonatgehalt des Bodens; T_{NH_4} = Die beim Auswaschen mit $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ -N-Lösung ($\text{pH} = 7,0$) adsorbierte Ammoniummenge, $S_2 = \text{CO}_2 + T_{\text{NH}_4}$.



Determinările au fost conduse cu deosebită grijă pentru a verifica echivalența dintre bazele deplasate și NH_4^+ adsorbit. Rezultă, atât excelenta reproductibilitate a valorilor cât și echivalența dintre amoniul adsorbit și suma bazelor deplasate. Diferența dintre cele 2 valori S nu depășește 1%, adică rămâne în limita erorilor experimentale.

De asemenei, rezultatele cuprinse în tabela Ia ne arată o concordanță mulțumitoare între valorile cuprinse în coloana 6 reprezentând suma (S_1) a tuturor cationilor din filtratul dela tratarea cu $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ și valorile (S_2) cuprinse în coloana 9 reprezentând NH_4^+ adsorbit plus carbonații aflați în sol. Am recurs la acest fel de a compara cele 2 metode spre a pune în evidență că la aceste determinări de serie diferențele rămân încă în limita erorilor experimentale (ca. 2% asupra valorilor experimentale).

De altfel această concordanță nu trebuie să ne surprindă; ea putea fi dedusă « a priori ». Pentru înțelegerea faptului vom da un exemplu practic. Neutralizarea a 100 cmc acid acetic 0,1 n cu 100 cmc soluție 0,1 N a unei baze puternice conduce la un număr de reacție $\text{pH} = 8,87$ în timp ce neutralizarea a 100 cmc acid acetic cu 100 cmc soluție 0,1 N de NH_4OH conduce la un pH final = 7,1 (I. KOLTHOFF, 16, pag. 33—35). Dacă în loc de a titra la valorile $\text{pH} = 8,87$, respectiv $\text{pH} = 7,1$ s-ar titra la valorile 8,36 respectiv 7,0, diferența dintre cantitățile de bază puternică și baza slabă necesare pentru a neutraliza aceeași cantitate de acid acetic rămâne sub 1%. Nu cunoaștem exact ordinea de tărie a funcționării acide a complexului adsorptiv din sol, se pare încă că și pentru cazul neutralizării solului rezultatele obținute pentru capacitatea de schimb prin neutralizarea cu o bază puternică (calciu sau potasiu) la un pH de ca. 8,36 (pH unei soluții de CO_3Ca în echilibru cu $(\text{CO}_3\text{H})_2\text{Ca}$ la presiunea parțială a CO_2 în atmosferă) sau cu o bază slabă (NH_4^+) la un $\text{pH} = 7,0$ stau cam în același raport, ceea ce explică concordanța mulțumitoare a valorilor din tabela Ia.

Concordanța între suma cationilor în soluție (S_1) pe de o parte și suma amoniului adsorbit plus CO_2 exprimată în miliechi-



valenți (S_2) nu subsistă decât atunci când reacțiunea solului corespunde unui pH = 8,3; în măsura în care reacțiunea devine mai acidă, ionii de hidrogen începând să fie adsorbiți în complex, se constată că valorile reprezentând suma amoniu adsorbit + carbonați, rămân sistematic mai mari decât cele reprezentând suma cationilor deplasați. Este interesant de remarcat că acest proces de substituire a hidrogenului în complex se manifestă chiar mai înainte de dispariția completă a carbonatului și mai ales a bicarbonatului din sol. Desigur că determinarea acestui hidrogen pătruns s-ar putea face prin tratare cu exces de hidrat de calciu și dozarea carbonatului rezidual. Am amintit însă marea dificultate de a doza cantități mici printre metode de diferență. Am preferat și de data aceasta o metodă directă. Solul a fost agitat cu o soluție de acetat de potasiu, pregătită astfel ca să aibă reacțiunea corespunzătoare la pH = 8,3. A fost trecut apoi pe filtru și spălat până ce soluția filtrantă nu a mai arătat schimbarea reacției inițiale (pH = 8,3). În acest fel hidrogenul a fost înlocuit cu potasiu în complex. Titrarea acidului acetic pus în libertate, până la pH = 8,3 ne arată cât hidrogen se găsea adsorbit. În locul acestei percolări pe filtru se poate recurge la extracții repetitive la centrifugă care prin sistemul de calcul propus de T. SAIDEL (25) sau prin metoda de extrapolare grafică a lui G. PAVLOVSKI (19) permit stabilirea cantității de hidrogen deplasabil. Determinările noastre au arătat că ambele metode (a percolării sau a extracțiilor repetitive) duc practic la aceleși valori dacă sunt conduse cu acuratețea cuvenită. (Este de preferat să se facă 5—6 extracții).

Adăugarea valorilor obținute pentru hidrogenul deplasabil la suma cationilor celorlalți ne arată o concordanță mulțumitoare a acestei sume față cu suma $\text{CO}_2 + \text{NH}_4$. (Diferențele nu depășesc 1—2%).

După spălarea probelor saturate cu K pentru îndepărțarea completă a excesului de CH_3COOK , mai întâi cu apă și apoi cu alcool (spre a împiedica hidroliza), măsurarea valorii pH conduce la valori oscilând în jurul valorii 8,25, în timp ce



probele saturate cu NH_4 spălate în aceleași condiții arată valori oscilând în jurul mediei $\text{pH} = 7,05$.

Determinarea individuală a diferenților cationi cari satisfac capacitatea de schimb a solului se poate face, după cum am amintit, prin spălarea solului cu o soluție alcoolică de KCl 0,2 N. (5 g sol + 1000 cmc filtrat). În primii 500 cmc de filtrat se dozează calciul. Din valoarea astfel obținută se scade calciul trecut în următorii 500 cmc. Magneziul schimbabil se determină prin diferență, scăzând suma $\text{Ca} + \text{K} + \text{Na}$ din capacitatea de schimb dedusă din adsorpția amoniului.

Din cantitatea totală de magneziu, resp. calciu, trecută în filtrat se scad cantitățile de magneziu, resp. calciu, schimbabil, aflând astfel cât magneziu, resp. calciu, este legat sub forma de CO_3Mg , resp. CO_3Ca . Pentru loessul dela Mărculești se obține:

Miliechivalenți la 100 g sol		Procente din capacitatea de schimb
Alcalii 2,02 me.%	sau	16,25 %
Ca 1,89 »		15,19 »
Mg 8,53 »		68,56 »
$\text{SNH}_4 = 12,44$		100,00 »
$\text{CO}_3\text{Ca} 140,45$ me.	sau	7,02 g
$\text{CO}_3\text{Mg} 12,00$ »	»	0,50 g
la 100 g sol.		

In același mod au fost calculate datele din tabela I b. Este de remarcat că în orizonturile din care carbonații au început să fie spălați, CO_3Mg dispare foarte repede. Solul poate să mai conțină câteva procente de carbonat de calciu fără să putem constata prezența de CO_3Mg . Numai în orizonturile inferioare de acumulare în carbonați sau în roca (loess, marnă) încă nesupusă procesului de levigare, se poate constata prezența de CO_3Mg .

Această constatare concordă pe deplin cu observațiile mai vechi. Mc. INTIRE a arătat absența completă a CO_3Mg ca mineral solid în solurile climei umede; la amendarea cu carbonat de magneziu după 8 săptămâni nu a mai putut fi găsită nici



TABELA 1 b

Alcătuirea capacitatei de schimb a solurilor cu carbonati; calciul si magneziul sunt deduse după metoda CHAPMAN-KELLEY.

Zusammensetzung der Austauschkapazität der karbonathaltigen Böden; das austauschfähige Calcium und Magnesium wurde nach der Methode CHAPMAN-KELLEY bestimmt.

Adâncimea Tiefe	CO ₃ Ca % g	CO ₃ Mg % g	Ca me	Mg me	K me	Na me	H me	T me
	1	2	3	4	5	6	7	8
<i>Cernoziom pe Loess — Arciz — Tschernosiom auf Loess</i>								
0—15	0,12	—	27,22	5,74	1,10	1,15	0,84	36,04
15—30	0,065	—	29,02	5,93	1,03	0,94	0,84	37,76
30—50	0,027	—	30,89	5,43	0,73	1,10	0,84	38,97
55—75	2,72	—	25,76	5,20	0,72	1,21	0,10	32,99
75—90	15,14	0,36	20,64	3,68	0,64	1,22	—	26,18
100—110	16,63	0,66	18,85	3,31	0,53	1,23	—	23,92
<i>Cernoziom pe marnă — Abaclia — Tschernosiom auf Mergel</i>								
0—15	0,074	—	35,48	5,25	1,01	0,91	1,16	43,81
15—30	0,39	—	38,83	4,94	1,03	0,70	0,46	45,96
30—50	2,70	—	35,47	5,26	0,94	0,60	0,11	42,38
50—70	6,57	—	32,19	6,34	0,87	0,75	—	39,02
70—90	12,90	0,21	25,3	5,14	0,78	0,76	—	31,98
100—120	15,16	0,52	18,00	7,39	0,52	1,03	—	26,94

urmă de CO₃Mg în sol. D. J. HISSINK (9) ajunge la aceeași concluzie pentru solurile care conțin carbonați. CHAPMAN și KELLEY admit că pentru regiunile semi-aride ar putea să fie altfel. Rezultatele cercetărilor noastre arată în mod univoc prezența de CO₃Mg în profilul solurilor cu carbonați; carbonatul de magneziu dispără însă repede de îndată ce începe să se manifeste fenomenul de levigare, fapt care concordă cu cele găsite de Mc. INTIRE și D. J. HISSINK.

Pentru solurile fără carbonați, cantitatea de NH₄ adsorbită din soluția de acetat de amoniu N (pH = 7,0) concordă aproape



fără excepție cu suma bazelor adsorbite plus hidrogenul deplasat cu ajutorul soluției de CH_3COOK N (pH = 8,3), atunci când aciditatea solului nu scade sub cea corespunzătoare la pH = 6,0 (Tabela 2 pg. 32). Sub această valoare încep să apară la solurile minerale unele abateri sistematice care devin sensibile mai ales la solurile cu pH sub 5: Cantitatea de NH_4^+ adsorbită depășește suma bazelor plus hidrogenul deplasat cu CH_3COOK N (Tabela 3). Ne-am fi așteptat la rezultatul contrar, dat fiind faptul că la spălarea cu acetat de amoniu N se mobilizează fracțiunea ușor solubilă din humus, ceea ce face ca filtratul să se coloreze. Prin aceasta ar urma, capacitatea de adsorție pentru NH_4^+ să fie ceva mai scăzută față de valoarea reală. Cum am amintit însă, lucrurile se petrec invers și trebuie găsită o altă explicație acestui fenomen: Alături de cationii K, Na, Ca, Mg și H se mai află în complexul adsorptiv cationi care pot fi deplasati de NH_4^+ .

Cu aceasta ne apropiem de mult desbătuta problemă a existenței aluminiului deplasabil în solurile acide. W. P. KELLEY și S. M. BROWN (14) constată același fenomen pentru solurile acide. Cantitatea de NH_4^+ adsorbită la spălarea solului cu NH_4Cl depășește suma cationilor alcalini mono și divaleńti. Deoarece hidrogenul este deplasat de soluția de NH_4Cl numai într-o mică măsură, ei admit că NH_4^+ a putut fi adsorbit și prin deplasarea cationilor trivalenți. K. K. GEDROIZ presupune că aluminiul trecut în soluție când un sol nesaturat este tratat cu o sare neutră, provine din distrugerea alumino-silicătilor de către acidul produs în reacția de schimb. Această obiecție nu s-ar putea aduce în cazul întrebuișterii acetatului de amoniu, deoarece acidul acetic format prin schimbul cu hidrogenul din sol este puternic tamponat; pentru podzolul dela Bierțan reacțiunea filtratului rămâne între 6—7. Punctul izoelectric al $\text{Al}(\text{OH})_3$ este 6,7; între 5,8—7,0 solubilitatea hidratului de aluminiu este minimă. C. J. SCHOLLENBERGER (26) remarcă că acetatul de aluminiu este solubil în soluția rece de acetat de amoniu la pH = 7; dacă încălzim însă soluția de acetat, precipita $\text{Al}(\text{OH})_3$ care nu se mai redizolvă. Soluția de acetat



TABELA 2

*Verificarea metodei de determinarea capacitatei de schimb din amoniul adsorbit la spalarea solului cu solutie de $\text{CH}_3\text{COONH}_4 \text{ N}$ ($\text{pH} = 7,0$).
Soluri brune de padure.*

Nachprüfung der Methode für die Ermittlung der Austauschkapazität mit Hilfe des aus der $\text{CH}_3\text{COONH}_4 \text{ - N}$ -Lösung ($\text{pH} = 7,0$) adsorbierten Ammoniums. Braune Waldböden.

Adânci- mea	pH	S_A me	S_R me	S_M me	H me	T_A me	T_{NH_4} me
Tiefe	1	2	3	4	5	6	7
<i>Sol brun — Snagov — Brauner Waldboden</i>							
0—20	6,1	15,68	—	—	6,68	22,36	23,30
20—40	6,0	17,80	—	—	4,93	22,73	22,72
50—70	6,2	21,83	—	—	4,14	25,97	26,10
70—90	6,8	24,18	—	—	2,95	27,13	26,82
110—130	7,5	25,53	—	—	1,92	27,45	26,50
150—170	7,8	26,24	—	—	1,06	27,30	26,55
<i>Sol brun — Secaş — Brauner Waldboden</i>							
0—20	6,6	27,56	27,52	27,54	7,77	35,31	35,78
20—40	7,0	33,74	34,19	33,97	4,39	38,36	38,75
40—60	7,2	—	35,71	35,71	4,09	39,80	40,78
60—80	7,2	35,89	36,10	35,99	4,73	40,72	40,30
80—100	7,3	—	33,32	33,32	4,40	37,72	38,42
100—120	7,3	34,18	33,54	33,85	3,67	37,52	37,18
120—140	7,5	34,58	33,31	33,96	2,93	36,89	35,75

S_A = Suma cationilor alcalini mono și divalaenți, determinați individual (S); S_R = Suma cationilor deplasabili determinată după W. RICE; S_M = Media valorilor S_A și S_R ; H = Hidrogenul deplasabil determinat prin spălare cu soluție de $\text{CH}_3\text{COOK-N}$ ($\text{pH} = 8,3$); T_A = Capacitatea de schimb = $H + S$; T_{NH_4} = Capacitatea de schimb determinată din adsorbția de NH_4 la spălare cu soluție de $\text{CH}_3\text{COONH}_4\text{-N}$ ($\text{pH} = 7,0$); Al = Aluminiiul deplasat la percolare cu soluție de KCl ; T = Capacitatea de schimb totală = $S + H + Al$.

Rezultatele sunt calculate în miliechivalenți pentru 100 g sol uscat la 105° C.



TABELA 3

*Verificarea metodei de determinarea capacității de schimb din amoniul adsorbit la spălarea solului cu soluție de $\text{CH}_3\text{COONH}_4 - N$ ($\text{pH} = 7,0$).
Podsoluri secundare.*

Nachprüfung der Methode für die Ermittlung der Austauschkapazität mit Hilfe des aus $\text{CH}_3\text{COONH}_4 - N$ -Lösung ($\text{pH} = 7,0$) adsorbierten Ammoniums. Sekundärpodsolige Böden.

Adânci- mea Tiefe	pH 1	S_A me 2	S_R me 3	S_M me 4	H me 5	T_A me 6	T_{NH_4} me 7	Al me 8	T me 9
<i>Podzol secundar — Daneș — Sekundärer Podsol</i>									
3—11	4,5	0,80	0,66	0,73	8,54	9,27	13,47	4,56	13,83
11—22	4,8	1,93	1,36	1,65	5,17	6,82	9,86	3,27	10,09
22—32	5,3	3,72	3,29	3,50	4,06	7,56	10,28	2,30	9,86
35—55	5,4	18,44	17,00	17,72	10,28	28,00	30,26	6,32	34,32
50—70	5,6	24,92	25,42	25,17	9,79	34,96	38,69	5,12	40,08
70—90	5,8	27,00	26,36	26,68	7,18	33,86	33,76	2,00	35,86
90—110	5,9	27,41	28,50	27,95	3,68	31,63	31,35	—	31,63
<i>Podzol secundar — Bierțan — Sekundärer Podsol</i>									
0—2	—	—	3,07	—	9,91	12,98	17,10	4,41	17,39
2—12	—	—	2,94	—	4,77	7,71	11,10	2,64	10,35
12—27	—	—	3,35	—	3,54	6,89	8,86	1,92	8,81
27—42	—	—	5,29	—	2,89	8,18	11,05	1,75	9,93
42—50	—	—	14,91	—	5,56	20,47	24,80	3,95	24,42
50—65	—	—	25,23	—	8,34	33,57	37,90	4,72	38,29
65—80	—	—	26,24	—	6,87	33,11	37,30	3,04	36,15
80—95	—	—	26,47	—	4,97	31,44	33,60	1,52	32,96
100—120	—	—	26,79	—	3,37	30,16	31,90	0,40	30,56
120—140	—	—	26,82	—	1,05	27,87	31,10	—	29,49
140—160	—	—	27,07	—	0,98	28,05	31,00	—	29,52
Total . . .									
					443,38	—	443,54		

S_A = Summe der austauschfähigen Kationen (Na, K, Ca, Mg), einzelne Bestimmungen; S_R = Die nach W. RICE direkt bestimmte Summe der austauschfähigen Kationen; S_M = Mittelwert zwischen S_A und S_R ; H = Ausgetauschter Wasserstoff, beim Auswaschen mit $\text{CH}_3\text{COOK-N}$ -Lösung ($\text{pH} = 8,3$); $T_A = H + S$ = Austauschkapazität T_{NH_4} = Die beim Auswaschen mit $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ -Lösung ($\text{pH} = 7,0$) adsorbierte Ammonium-Menge; Al = Austauschfähiges Aluminium; T = Gesamtaustauschkapazität = $S + H + Al$. Milliaequivalente pro 100 Gramm bei 105°C getrockneter Boden.



nu are tendință de a peptiza Al(OH)_3 precipitat recent ca alte săruri organice de amoniu. Aluminiul aflat în extractul cu acetat de amoniu este de admis a fi trecut în soluție numai prin mecanismul schimbului de cationi.

Ar fi de obiectat că dacă aluminiul se găsește într'o formă deplasabilă, ar trebui să-l găsim în soluția extractivă în cantități echivalente diferenței amintite. O metodă propusă de G. DAIKUHARA pentru a determina Al deplasabil este aceea de a agita solul cu o soluție de KCl , K este adsorbit în locul aluminiului care ar trece în soluție ca AlCl_3 . Puternica hidroliză a AlCl_3 ca și HCl liber, format prin înlocuirea unei părți din hidrogenul adsorbit cu K, asigură soluției o aciditate suficientă care să permită rămânerea aluminiului ca ion în soluție. Prin agitarea probei de sol, trecerea suspensiunii pe filtru și spălare cu soluție de KCl pe filtru până ce filtratul nu mai este acid, am deplasat aluminiul care se putea deplasa în asemenea condiții. Valorile (T) obținute adăugând aluminiul astfel deplasat sumei cationilor alcalini (S) plus hidrogenul deplasabil ($T - S$) corespund capacitatei de adsorpție pentru NH_4 (T_{NH_4}). Este ușor de văzut că o concordanță perfectă între cele două serii de valori nu poate fi obținută. Eroarea comisă la stabilirea mărimilor T_A și T_{NH_4} poate ajunge și chiar depăși 2%. Insumând toate valorile obținute pentru cele două profile studiate se obține 443,4 pentru T_{NH_4} și 443,5 pentru T ceea ce dovedește că diferențele dintre cele două serii de valori nu sunt sistematice. Ele sunt distribuite după legile erorilor experimentale. Este o problemă de viitor găsirea celei mai juste metode pentru aflarea exactă a aluminiului deplasabil. Deocamdată ne mulțumim cu constatarea că în acest experiment se aduce o nouă dovadă a existenței aluminiului schimbabil în sol, care după ce fusese contestată de unii autori a început să-și găsească din nou drum de reafirmare prin lucrările lui D. WOLF (31), H. RIEHM (24), P. E. TURNER (29) și J. S. SCHOLLENBERGER.

Rezultă din cele precedente:

1. În cazul unui sol cu carbonați, saturarea solului cu NH_4 prin spălare cu acetat de NH_4 ($\text{pH} = 7,0$) după distrugerea



carbonațiilor cu acid acetic, conduce la valori ale capacității de schimb corespunzătoare stării de saturatie a solului în echilibru cu CO_3Ca , la presiunea parțială a CO_2 din atmosferă.

2. Hidrogenul deplasat prin percolare cu o soluție de CH_3COOK N ($\text{pH} = 8,3$) reprezintă efectiv deficitul față de starea de saturatie definită ca echilibru de adsorbție al solului față de un exces de CO_3Ca și corespunde în același timp stării de saturatie în NH_4 față cu o soluție de $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ N perfect neutrală.

3. Atunci când aciditatea solului corespunde la valori $\text{pH} < 6$ capacitatea de schimb dedusă din adsorbția de amoniu din $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ depășește suma cationilor alcalini mono și divalentă plus hidrogenul deplasat cu ajutorul soluției de CH_3COOK . Diferența dintre cele 2 mărimi corespunde aluminiului deplasat cu o soluție N de KCl .

2. METODA ADOPTATĂ

a) *Soluri cu carbonați*. Din proba de sol uscată la aer, mărunțită și trecută prin sita de 2 mm, se cântărește exact 5 g (pentru solurile cu un conținut în argilă de 25—40 g, pentru solurile mai nisipoase această cantitate va putea fi mărită). Solul este trecut într'un pahar Erlenmayer cu gâtul larg și se umectează cu ca. 20 cmc apă. Dacă se cunoaște conținutul în carbonați al solului, se adaugă dintr'o soluție de acid acetic N cantitatea necesară descompunerii carbonațiilor (pentru un gram carbonat de Ca 20 cmc acid acetic) plus un exces care însă nu trebuie să depășească $1/2$ din capacitatea de schimb (în general ca 5 cmc acid acetic N). Dacă conținutul în carbonați nu este cunoscut se va adăuga acidul acetic cu încetul până ce nu se mai observă efervescență în locul în care cade picătura de acid. Excesul de acid acetic va fi tamponat de acetații formați la neutralizare, astfel încât complexul nu va putea fi distrus. Suspensiunea de sol astfel tratată se lasă apoi 2—3 ore fiind agitată din când în când cu mâna. O agitare mecanică poate scurta timpul acesta la $1/2$ oră. Pentru deter-

minăriile în serie am preferat primul procedeu. După timpul acesta, necesar pentru ca să fie trecuți carbonații în acetăți, se adaugă în balonul Erlenmayer ca. 100 cmc soluție normală de acetat de amoniu neutral ($\text{pH} = 7$, cu o toleranță de numai $+ 0,05$ pH). (J. S. SCHOLLENBERGER¹⁾ întrebuiștează totdeauna o soluție de acetat de NH_4 cu $\text{pH} = 7,07$). Se agită mecanic amestecul 5—10 minute și apoi se lasă până a doua zi dimineață agitându-se din când în când.

După acest timp se decantează lichidul împede printr'un filtru cantitativ Schleicher & Schull 589₂ (bandă albă) de mărime convenabilă (pentru 5 g sol, 9 cm). Pământul se trece apoi pe filtru cu ajutorul unei vine de apă trimise în pahar dintr'un stropitor cu soluție de acetat de amoniu *N*. După trecerea cantitativă a pământului, se continuă spălarea pe filtru cu soluție normală de acetat de amoniu neutral, prințându-se filtratul într'un pahar Berzelius din sticlă de Duran, cu capacitatea de 600 cmc. Se lasă de fiecare dată lichidul să se scurgă complet; la o nouă adăugare, soluția de acetat de amoniu se toarnă astfel încât pământul să fie agitat ușor. În general este suficientă o spălare cu 500 cmc soluție spre a deplasa complet acetații formați, din distrugerea carbonaților și bazele adsorbite, pentru solurile mai argiloase și bogate în CO_3Ca . Ca regulă generală spălarea poate fi considerată ca terminată atunci când în filtrat nu se mai constată prezența calciului (încercare cu soluție de oxalat de amoniu). Pentru siguranță, după acest moment se mai spală pământul cu umplerea filtrului de ca.

¹⁾ Pentru acest scop Schollenberger întrebuiștează 3 sticle; în prima prepară din soluție de amoniac concentrat o soluție exact 2 *N*, în a 2-a prepară o soluție de acid acetic 2 *N* în timp ce în a 3-a se amestecă volume egale din aceste două soluții. Dacă primele 2 soluții au fost bine preparate amestecul va fi exact la $\text{pH} = 7$. Este de dorit totuși un control potențiometric al reacțiunii și în cazul unei abateri se va determina cantitatea de bază sau acid ce urmează să fie adăugată amestecului pentru a avea $\text{pH} = 7$. Întrucât la amestecul celor 2 soluții are loc o contracție de 25 cmc. la 2l, în cazul când vrem să avem o soluție exact normală va trebui să diluăm cu apă distilată în proporția cuvenită. Acest fapt nu are importanță practică.

10 ori (ca. 50 cmc. soluție). Ne asigurăm totodată de neutralitatea soluției de acetat. Pentru a nu avea pierderi, încercările se vor face numai după ce se va colecta ca. 300 cmc. de filtrat.

Imediat după terminarea spălării, filtrele cu pământ se umple de 3—4 ori cu alcool etilic absolut (sau metilic) liber de amoniu și redistilat cu KOH spre a reține excesul de aciditate. Umplerea se face până la acoperirea completă a hârtiei de filtru, fără însă a depăși marginea superioară a filtrului. De fiecare dată se așteaptă scurgerea completă a alcoolului. În acest mod se înlătură excesul de acetat de amoniu și se îndepărtează apa adsorbită în sol. Se lasă apoi filtrele acoperite cu hârtie până la evaporarea alcoolului. Solul uscat se spală din nou de 3—4 ori cu alcool. Acest procedeu de spălare cu uscare intermitentă permite înlăturarea excesului de acetat de amoniu cu foarte puțin alcool (70—100 cmc). Spălarea cu alcool se continuă până ce reactivul lui Nessler cu câteva picături de filtrat nu mai dă o nuanță roșcată, ci o simplă coloare galbenă. C. J. SCHOLLENBERGER și F. R. DREIBELBIS (26) recomandă pentru spălare alcool etilic 80% (16 volume alcool etilic 95% și 3 volume apă). Cum alcoolul astfel preparat este de obicei slab acid, ei adaugă soluție de hidrat de amoniu în cantitate suficientă pentru a obține cu albastru de brom-timol nuanță de coloare pe care o dă cu soluția de acetat de amoniu. În general cantitatea de soluție de amoniac adăugată în acest scop este așa de mică încât n'ar avea nicio influență tulburătoare. Pentru 100 g sol se întrebunțează 500 cmc soluție alcoolică 80%. Credem însă că pentru solurile mai argiloase este nevoie cu acest procedeu de ca 100 cmc pentru 10 g sol.

După ce cea mai mare parte din alcool s'a evaporat, pământul cu hârtia de filtru cu tot se trece în balonul respectiv ale unei instalații obișnuite pentru distilarea amoniului. Se adaugă puțină parafină (fiartă în prealabil cu NaOH conc. și apoi spălată cu apă) și 4—5 grăunțe de piatrăponce. Se aşeză apoi balonul la locul lui și după adăugare de 150 cmc apă și 50 cmc soluție de NaOH 40% se distilă prințându-se amoniul



distilat în soluție $0,05N$ de acid sulfuric. Distilarea este terminată de obicei când lichidul în balon a scăzut la $\frac{1}{2}$ (Incercarea cu Nessler este de recomandat). Prin titrarea acidului sulfuric rămas liber se deduce cantitatea de amoniu reținută de sol, capacitatea de schimb a solului, care pentru solurile cu carbonați este tot una cu suma cationilor deplasati S .

W. P. KELLEY (15) recomandă antrenarea amoniului adsorbit prin aerare, după adăugarea unei soluții de CO_3Na_2 . Procedeul are avantajul că se evită descompunerea acelor compuși organici cu azot, cari la fierbere cu soluție concentrată de NaOH pot libera amoniac. Dacă se urmărește o exactitate deosebită, recomandăm o distilare în aceleasi condiții a solului nefiltrat și scăderea corecției obținute din capacitatea de adsorție pentru amoniu. Pentru determinările curente această corecție este neglijabilă.

Paharele Berzelius pline cu filtrat se trec la evaporare. Noi întrebuiuñăm pentru aceasta o placă Heraeus cu reglare automată a temperaturii, pe care pot încăpea comod 12—14 pahare de 600 cmc. Cu puñină experienñă se poate regla temperatura placii astfel ca evaporarea să se facă în timpul nopñii până aproape de sec, câstigându-se un timp preñios.

După evaporare, prin tratarea rezidiului cu HCl , urmată de evaporare se convertesc acetătii în cloruri. Mersul mai departe al analizei este cel obiñuit: După separarea urmelor de sesquioxizi, se separă și se dozează pe rând Ca , Mg , Na , K . Amintim numai că am dozat calciul oxidimetric (cu MnO_4K) după separare cu oxalat de amoniu; magneziul a fost separat și dozat ca oxichinolat; potasiul oxidimetric (cu MnO_4K) după separare ca cobaltinitrit; iar sodiul a fost dedus prin diferenñă prin scăderea potasiului din suma sulfañilor.

In filtrat se află suma tuturor cationilor deplasati de acidul acetic și acetatul de amoniu: cationii legañi în carbonați plus cationii legañi de complexul adsorptiv. Scăzând din această sumă echivalentul carbonañilor, obñinem suma cationilor legañi adsorptiv. Conñinutul în carbonați l-am determinat gravimetric prin metodele cunoscute (distrugerea carbonañilor cu HCl



și prinderea CO_2 degajat în tuburi cu calce sodată). Este de remarcat că pentru determinarea capacității de schimb și a carbonațiilor trebuie să întrebuițăm aceeași probă de sol, bine omogeneizată.

Evident că pentru cazul solurilor conținând CO_3Ca și CO_3Mg valorile obținute la dozarea K și Na în filtratul dela spălarea cu $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ N reprezintă K și Na adsorbit. Dacă solul conține numai CO_3Ca , se poate afla cantitatea de Ca adsorbită scăzând din cantitatea totală de calciu aflată în filtrat cantitatea corespunzătoare conținutului în CO_3Ca al solului, dedusă prin descompunerea carbonatului cu acid (clorhidric sau acetic) și măsurarea cantității de CO_2 degajate. Dar mai ales se poate afla conținutul în calciu schimbabil scăzând suma K + Na + Mg din capacitatea totală de schimb aflată prin determinarea NH_4 adsorbit din soluția de $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ N.

Problema devine mai grea atunci când alături de CO_3Ca avem și CO_3Mg . În acest caz experiența noastră a arătat că trebuie să recurgem la dozarea calciului schimbabil într'o probă separată. Recomandăm pentru aceasta ca fiind cea mai convenabilă și exactă metoda KELLEY - CHAPMAN: 5 g din solul omogeneizat, conținând CO_3Ca și CO_3Mg , se trec într'un pahar Erlenmayer cu gât larg, se adaugă 100 cmc soluție alcoolică de KCl 0,5 N (15 g KCl + 200 apă dist. + 800 alcool absolut). Se supune amestecul unei agitări mecanice timp de $\frac{1}{2}$ oră. Se lasă să se depună și se decantează printr'un filtru Schleicher & Schull (589₂ bandă albă) cu diametru de 9 cm. Filtratul se prinde în pahare sau cilindre marcate pentru 500 cmc. Decantarea se face cu grije astfel încât pământul trecut pe filtru să fie în cantitate neglijabilă. Se adaugă din nou 100 cmc soluție proaspătă peste pământul din balonul Erlenmayer și se supune unei agitări mecanice de $\frac{1}{2}$ oră. Se filtrează prin aceleași filtre în recipientele (pahare sau cilindre) marcate pentru 500 cmc trecându-se de astă dată și pământul pe filtre. Se continuă apoi spălarea lăsând să se scurgă de fiecare dată complet soluția din filtru, până la completarea a 500 cmc de filtrat. Se continuă apoi spălarea colectând într'un alt pahar



500 cmc filtrat. Cele 2 pahare se evaporă apoi până aproape de sec pentru a goni alcoolul și se dozează calciul în mod obișnuit. Scăzând din cantitatea de calciu aflată în primii 500 cmc filtrat, cantitatea aflată în următorii 500 cmc filtrat, aflăm calciul deplasabil. Pentru determinările în serie ne putem mulțumi cu colectarea numai a primilor 500 cmc de filtrat. Cantitatea de calciu aflată în următorii 500 cmc, care reprezintă solubilitatea CO_3Ca , oscilează foarte puțin dela o probă la alta în jurul mediei de 0,083 me Ca pentru 5 g sol și 500 cmc soluție, bine înțeles dacă condițiile se păstrează aceleași. Trebuie să se evite la trecerea pământului pe filtru ca și în timpul spălării întrebunțarea stropitorului obișnuit deoarece CO_2 expirat din plămâni schimbă cu totul și în mod necunoscut condițiile de lucru.

Cantitatea de calciu schimbabil stabilită în modul arătat se adună sumei K + Na. Scăzând valoarea astfel obținută din capacitatea de schimb (adsorbția de NH_4) se află prin diferență cantitatea de Mg schimbabil. Scăzând valorile obținute din cantitățile totale de Ca și Mg aflate în filtratul dela spălarea cu $\text{CH}_3\text{COONH}_4$, aflăm cât Ca și cât Mg revine carbonațiilor din sol.

b) *Soluri fără carbonați dar cu un grad de saturatie peste 80% ($\text{pH} = 6-8,3$).* Se lucrează ca la solurile cu carbonați cu diferență că tratarea preliminară cu acid acetic nu este necesară. Solul se amestecă într'un Erlenmayer cu gât larg cu acetatul de amoniu N ($\text{pH} = 7$), se agită mecanic 10—15 minute și se lasă apoi până a 2-a zi. Spălarea pe filtru se continuă până ce filtratul este liber de calciu, se continuă apoi până ce reacțiunea filtratului este aceeași ca a acetatului de amoniu proaspăt ($\text{pH} = 7$), spre a fi siguri că hidrogenul a fost înlocuit complet. Dacă filtrarea s'a făcut în pahare Berzelius din sticlă de Duran, atunci trecerea acetațiilor în oxizi se va putea face chiar în aceste pahare; altfel va trebui să evităm evaporarea până la uscare, transvasând apoi în capsule de quartz sau platină. Noi am întrebuințat ambele procedee. Trebuie să recunoaștem că

prin întrebuițarea paharelor de Duran se câștigă mult timp. În literatură se recomandă calcinarea în pahare Duran pe o placă de quartz. În lipsa unei asemenea plăci am întrebuițat obișnuitele pânze metalice cu asbest. După evaporarea la sec și uscarea rezidiului, paharele Duran se aşeză pe pânza metalică acoperită cu asbest sub care se află un bec Bunsen prevăzut cu o ciupercă. Paharele se acoperă cu o sticlă de ceasornic tot de Duran. Ridicarea temperaturii se face treptat și după descompunerea acetătilor se dă maximum de intensitate flacării. De obicei calcinarea este gata când cărbunele format la descompunerea acetătilor a fost ars. După cantitatea de rezidiu, calcinarea poate dura $\frac{1}{2}$ oră. Se lasă apoi paharele să se răcească cu încetul. Se adaugă un exces de $HCl\ 0,2\ N$ de titru cunoscut și apoi paharele sunt lăsate acoperite într-o atmosferă fără acizi sau baze volatile timp de mai multe ore (după W. RICE peste noapte), agitând din când în când. Se retiterează apoi excesul de HCl cu $NH_4OH\ 0,1\ N$ deducându-se astfel suma totală (S) a cationilor legați adsorptiv în complex. Evident că atunci când se procedează la dozarea individuală a diferenților cationi această operație de dozare a sumei nu are decât rostul unui control și ne putem lipsi de ea.

Amoniul adsorbit în sol se determină la fel ca pentru solurile cu carbonați. Diferența dintre cantitatea de amoniu adsorbită exprimată în miliechivalenți și S , exprimat tot în miliechivalenți, reprezintă deficitul de saturatie ($T - S$).

După J. S. SCHOLLENBERGER (6,26) se poate determina hidrogenul deplasat chiar în filtratul dela spălarea cu $CH_3COONH_4\ N$. Se adaugă în filtrat chinhidronă și se titrează electrometric cu soluție de hidrat de amoniu până la valoarea pH corespunzătoare soluției inițiale de acetat. Această titrare nu poate fi condusă decât electrometric, dat fiind puternica tamponare a acetatului de amoniu. În cazul titrării cu chinhidronă, după evaporare, trebuie să distrugem chinhidrona cu apă regală și numai apoi se continuă.

Deficitul de saturatie ($T - S$), poate fi determinat direct. Se prepară o soluție de $CH_3COOK\ N$ neutrală față de fenolfta-



leină (va corespunde unui pH măsurat electrometric de 8,3). 10 g din solul trecut prin sită de 2 mm se tratează cu 100 cmc soluție de acetat de potasiu. Se agită amestecul timp de 20—30 minute cu ajutorul unui agitator rotativ. Se decantează apoi pe un filtru Schleicher & Schull 589₂ (bandă albă); se trece solul cantitativ pe filtru cu soluție de acetat de potasiu și se continuă spălarea până ce 10 cmc din filtrat cu o picătură de fenolftaleină dau o colorație roz; se titreează apoi acidul acetic liberat prin deplasarea hidrogenului, cu hidroxid de sodiu 0,05 N (fenolftaleină ca indicator, până la roș accentuat) sau electrometric până la pH = 8,36. Dacă se lucrează cu 10 g sol numărul de cmc de soluție 0,05 N divizat cu 2 reprezintă miliechivalenți de hidrogen deplasat la 100 g sol. În general 100—250 cmc filtrat sunt suficienți pentru deplasarea hidrogenului. și în cazul deplasării cu acetat de potasiu cele mai bune valori se obțin prin titrarea electrometrică a acidului pus în libertate, în special pentru cantități mici de hidrogen deplasat sau atunci când filtratul este puternic colorat de humusul mobilizat (soluri de munte).

c) *Soluri acide cu un grad de saturare sub 80% (pH < 6).* La astfel de soluri pe măsura debazificării are loc o creștere a gradului de dispersiune a humusului astfel încât la tratarea cu acetat de amoniu o parte din humus trece în soluție ca humat de amoniu, ceea ce se cunoaște după culoarea filtratului. Capacitatea de schimb dedusă din cantitatea de amoniu adsorbită va fi deci ceva mai mică decât cea reală. Eroarea va fi neglijabilă pentru cazurile când fracțiunea din capacitatea totală de schimb care revine părții minerale a complexului adsorptiv predomnește față de fracțiunea care revine părții organice a complexului adsorptiv. Pentru asemenea soluri capacitatea de schimb va putea fi determinată prin adsorpția amoniului, cu o suficientă exactitate. Pentru solurile, cum sunt cele de munte, în care capacitatea de schimb revine aproape în întregime complexului organic, metoda aceasta nu va mai putea fi aplicată. Pentru toate solurile din această categorie



cea mai bună metodă pentru aflarea capacității de schimb va fi de a determina în extrasul cu acetat de amoniu N suma bazelor schimbabile și de a determina deficitul de saturare prin deplasarea hidrogenului cu ajutorul unui acetat, fie prin percolare, fie prin extracții repetate și extrapolare. Suma celor 2 mărimi va reprezenta capacitatea de schimb a solului. Fiește că pentru asemenea soluri acide se vor lua la o determinare cel mult 5 g sol. Deplasarea completă a hidrogenului reclamă de multe ori până la 400 cmc soluție de acetat.

Pentru solurile acide a căror capacitate de schimb revine în special părții minerale a complexului adsorptiv (argilă) este de dorit aflarea ambelor mărimi (adsorpția de amoniu S_{NH_4} și $T = S + H$). Diferența dintre cele două valori ($S_{NH_4} - T$) va indica existența de cationi trivalenti (Al, Fe) schimbabili.

d) Pentru determinarea aluminiului deplasabil se agită la agitatorul rotativ 10 g sol uscat la aer, din proba trecută prinsă de 2 mm, cu 100 cmc soluție KCl N , timp de $\frac{1}{2}$ oră. Se decantează pe filtru și se adaugă 100 cmc soluție KCl N , proaspătă, agitându-se din nou timp de $\frac{1}{2}$ oră. Se decantează și apoi se trece solul pe filtru continuându-se spălarea pe filtru până la completarea a 400 cmc filtrat. Se concentrează filtratul și se precipită Al după BERG ca oxichinolat.

In mod obișnuit față de conținutul în aluminiu deplasabil se poate neglija fierul și manganul ce pot fi deplasați cu soluția de KCl.





Institutul Geologic al României

C) ZWECK UND ERGEBNISSE DER VORLIEGENDEN ARBEIT

Meine persönlichen Untersuchungen verfolgten den Zweck eine Methode auszuarbeiten, welche die Bestimmung der Austauschkapazität unter solchen Bedingungen erlaubt, dass die erhaltenen Ergebnisse bei den genetischen Bodentypen Rumäniens untereinander streng vergleichbar werden. Eine solche Methode muss vor allem die Definition der Sättigung berücksichtigen, wie sie von R. BRADFIELD (3) gegeben wurde: Der Adsorptionsgleichgewichtszustand bei Vorhandensein eines Überschusses von CaCO_3 im Boden und einer CO_2 -Spannung die derjenigen der Atmosphäre entspricht. In solchen Böden wäre die Austauschkapazität ausgedrückt durch die Summe sämtlicher austauschfähiger Kationen (in Milliequivalenten) plus sämtlichen in Karbonaten gebundenen Kationen, minus der äquivalenten Menge der im Boden befindlichen Karbonate (in Milliequivalenten).

Es versteht sich von selbst, dass bei Gebrauch der von W. RICE (22) und R. BRADFIELD (3) vorgeschlagenen Methoden sich die Austauschkapazität bei allen zonalen Bodentypen unter streng vergleichbaren Bedingungen bestimmen lässt. Es treten jedoch technische Schwierigkeiten auf, wodurch in bestimmten Fällen die Anwendung dieser Differenzmethoden (Restkarbonatmethoden) Schwierigkeiten bereitet. Die Bestimmung einer kleinen Austauschkapazität im Verhältnis zu einem hohen CaCO_3 -Gehalt erfordert eine Genauigkeit, die bei serienmässigen Bestimmungen im Laboratorium schwer zu verlangen ist. Unter der Annahme, dass die Austauschkapazität 10 Me bei 100 g Boden mit einem 10 %-igen CaCO_3 -Gehalt beträgt, wird



die Austauschkapazität durch die Differenz $310 \text{ Me} - 300 \text{ Me} = 10 \text{ Me}$, bestimmt. Ein Fehler von nur 0,5% bei einem der beiden Werte ergibt einen Fehler von 15% bei der Differenz. Dasselbe kann auch über die Methode von R. BRADFIELD (3) für die Bestimmung des austauschbaren H gesagt werden, wenn der Gehalt des Bodens an austauschbarem H gering ist.

Aus diesen Gründen haben wir eine Methode zur Bestimmung der Austauschkapazität auszuarbeiten versucht, welche mehr expeditiv ist, deren Resultate jedoch denjenigen der Methoden von W. RICE (22) und R. BRADFIELD (3) gleichkommen.

Einen ersten Anhalt über den einzuschlagenden Weg fanden wir bei R. BRADFIELD und W. B. ALLISON (3) selbst.

Bei Vergleich der eigenen, mit Hilfe der Restkarbonatmethode erhaltenen Ergebnisse mit jenen die C. J. SCHOLLENBERGER (6,26) durch Verdrängung des H mit neutraler $\text{NH}_4\text{-CH}_3\text{COO-N-Lösung}$ erhielt, bemerkte R. BRADFIELD und W. B. ALLISON eine gewisse Übereinstimmung; in einigen Fällen jedoch ergab die Restkarbonatmethode von R. BRADFIELD zu hohe Werte. Einen weiteren, wichtigen Fingerzeig fanden wir bei H. D. CHAPMAN und W. P. KELLEY (15). Die Menge des adsorbierten NH_4 ist, bei Waschung mit Ammoniumazetat, für Böden mit $\text{pH} > 5,3$ praktisch die gleiche, unabhängig davon ob der Boden vorher mit einem Überschuss von Ba(OH)_2 behandelt wurde oder nicht. Bei $\text{pH-Werten} < 5,3$ ist eine kleine Erhöhung der Austauschkapazität nach Behandlung mit Ba(OH)_2 zu bemerken. Diese Tatsache erklärt sich durch die bekannte Klammerwirkung des Ca(OH)_2 oder des Ba(OH)_2 , wodurch eine Vergrößerung der Austauschkapazität eines sauren Bodens durch teilweise Wiederherstellung des zerstörten Komplexes durch erneute Zusammenlegung seiner Komponenten (SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3) stattfindet.

Wir haben uns vorgenommen, an Böden, die im Sättigungsgleichgewicht einen Überschuss an CaCO_3 in der Natur aufweisen, zu untersuchen, inwieweit die durch die Menge des vom adsorbierenden Komplex aus einer N-Lösung von NH_4 -



CH_3COO zurückgehaltene NH_4 -Menge der durch Differenz bestimmten Austauschkapazität entspricht. Die Sättigung des Komplexes mit NH_4 durch einfaches Waschen mit $\text{NH}_4\text{CH}_3\text{COO}$ kann nicht erreicht werden, solange CaCO_3 oder MgCO_3 im Boden vorhanden ist. Obwohl CaCO_3 und MgCO_3 verhältnismässig leicht in $\text{NH}_4\text{CH}_3\text{COO}$ löslich sind, so geht das vollständige Auswaschen bis zur restlosen Zerstörung der Karbonate sehr langsam vor sich (in einigen Fällen waren dazu 3 l Azetatlösung notwendig). Aus diesem Grunde griffen wir zur vorhergehenden Zerstörung der Karbonate durch CH_3COOH . Bei bekannter Menge der Karbonate gaben wir von einer 2 N-Lösung von Essigsäure eine den Karbonaten äquivalente Menge zu, plus einem Überschuss, der die Austauschkapazität des Bodens, die nach seinem Tongehalt geschätzt wurde, nicht überschreiten soll. Unter diesen Bedingungen können die Karbonate zerstört werden, ohne dass der Komplex im geringsten eine Änderung erleidet, da die Essigsäure entweder durch das Kalziumazetat oder die alkalischen Azotate, deren Reaktion von derselben Ordnungsgrösse wie diejenige des Calciumkarbonates ist, gebunden wird. Selbst wenn, infolge einer falschen Schätzung der Austauschkapazität, ein Überschuss an freier Essigsäure verbleibt, wird dieser durch die gebildeten Alkaliazotate gepuffert, sodass er seine zerstörende Wirkung nicht ausüben kann.

Die Reproduzierbarkeit der Experimentaldaten geht aus den folgenden Ergebnissen, die aus einer Lössprobe von Mărculești (Ialomița) erhalten wurden, hervor:

Probe	Ca	Mg	Alkalien	S	CO_2
1	142,42	20,5	1,98	12,59	154,0
2	142,20	20,4	2,11	12,28	149,5
3	142,42	20,5	1,98	12,45	154,3
Mittel	142,34	20,5	2,02	12,44	152,9
	$S_1 = 164,86$			$S_2 = 165,34$	

Alle Werte sind ausgedrückt in Milliequivalenten, für 100 g lufttrockenen Bodens. Die Bestimmungen wurden mit be-



sonderer Sorgfalt durchgeführt, um die Äquivalenz zwischen den verdrängten Basen und dem adsorbierten NH_4 zu beweisen.

Es ergibt sich sowohl die ausgezeichnete Reproduzierbarkeit der Werte als auch die Äquivalenz zwischen dem adsorbierten Ammonium und den verdrängten Basen. Die Differenz der beiden Werte S übersteigt nicht 1 %, bleibt also innerhalb der zulässigen Fehlergrenzen.

Ebenso zeigen die in Tafel Ia (Seite 26) gegebenen Resultate eine zufriedenstellende Übereinstimmung zwischen den Werten der Kolonne 6, welche die Summe (S_1) aller Kationen aus dem Filtrat der Behandlung mit $\text{NH}_4\text{CH}_3\text{COO}$ angeben, als auch den Werten (S_2) der Kolonne 9, welche den Wert des adsorbierten NH_4 und der im Boden befindlichen Karbonate darstellen. Wir haben diese Art des Vergleiches zwischen den beiden Methoden gewählt um zu zeigen, dass bei diesen Serienbestimmungen die Differenzen noch innerhalb der zulässigen Experimentalfehler bleiben (2 % der Experimentalwerte).

Im Übrigen darf uns diese Übereinstimmung nicht wundern, da sie bereits a priori abgeleitet werden konnte. Für das nähere Verständnis des Falles wollen wir ein praktisches Beispiel geben: Die Neutralisierung von 100 ccm 0,1 N-Essigsäure mit 100 ccm 0,1 N-Lösung einer starken Base führt zu einer Reaktionszahl $\text{pH} = 8,87$, während die Neutralisierung von 100 ccm Essigsäure mit 100 ccm 0,1 N-Lösung von NH_4OH zu einem Endwert $\text{pH} = 7,1$ führt (KOLTOFF, 16, pg. 31). Wenn anstatt beim Wert $\text{pH} = 8,87$ resp. 7,1, bei den Werten 8,36 resp. 7,0 titriert würde, so würde die Differenz zwischen der Menge der starken Base und der schwachen Base, welche nötig ist, um dieselbe Menge Essigsäure zu neutralisieren, unter 1 % bleiben. Wir kennen die Stärke der Säuren des adsorbierenden Bodenkomplexes nicht genau; es scheint aber, dass auch für den Fall der Neutralisierung des Bodens die Resultate, die mit einer starken Base (Ca oder K) bei einem pH von circa 8,36 (pH einer Lösung von CaCO_3 im Gleichge-



wicht mit $\text{Ca}(\text{CO}_3)\text{H}_2$ bei einer CO_2 -Spannung die derjenigen der Atmosphäre entspricht) erhalten wurden, oder die mittelst einer schwachen Base (NH_4) bei einem $\text{pH} = 7,0$ erhaltenen ungefähr in demselben Verhältnis stehen, was die zufriedenstellende Übereinstimmung der Werte in der Tabelle 1 a (Seite 26) erklärt.

Die Übereinstimmung zwischen der Summe der in Lösung befindlichen Kationen einerseits und der Summe des adsorbierten Ammoniums plus CO_2 (ausgedrückt in Milliäquivalenten), andererseits, bleibt nur dann bestehen, wenn die Bodenreaktion einem $\text{pH} = 8,3$ entspricht. Sobald der pH -Wert unter 8,3 sinkt, indem die Wasserstoffionen im Komplex adsorbiert zu werden beginnen, kann festgestellt werden, dass die Summe des adsorbierten Ammoniums plus Karbonate grösser ist als diejenige der verdrängten Kationen. Es ist interessant zu bemerken, dass dieser Vorgang der Substituierung des Wasserstoffs im Komplex sich bemerkbar macht, ehe die Karbonate, vor allem das Bikarbonat des Bodens, vollständig verschwunden sind. Freilich könnte die Bestimmung dieses eingedrungenen Wasserstoffs durch Behandlung mit einem Überschuss von Calciumhydrat und durch Dosierung des rückständigen Calciums durchgeführt werden. Wir haben aber auf die Schwierigkeiten, kleine Mengen mit Hilfe einer Differenzmethode zu dosieren, hingewiesen. Wir haben auch diesmal eine direkte Methode vorgezogen. Der Boden wurde mit einer Lösung von Kaliumazetat behandelt, die so vorbereitet war, dass sie einen pH -Wert von 8,3 aufwies. Dann wurde er aufs Filter gebracht und gewaschen, bis die filtrierte Lösung keine Änderung der anfänglichen Reaktion ($\text{pH} = 8,3$) aufwies. Auf diese Weise wurde der Wasserstoff im Komplex durch K ersetzt. Die Titrierung der Essigsäure, die bis zu einem $\text{pH} = 8,3$ frei ward, zeigt uns, wie viel H adsorbiert wurde. Anstelle dieser Auswaschung auf dem Filter kann man auch zu wiederholten Auszügen mittelst der Zentrifuge greifen, die nach dem von T. SAIDEL (25) vorgeschlagenen Berechnungssystem

oder nach der graphischen Extrapolationsmethode von G. PAVLOVSKI (19) die Bestimmung der verdrängbaren Wasserstoffmenge gestatten. Unsere Bestimmungen haben gezeigt, dass beide Methoden (Perkolation oder wiederholte Auszüge) praktisch dieselben Werte ergeben, wenn sie mit der notwendigen Sorgfalt ausgeführt werden. (Es sollen womöglich 6 Auszüge gemacht werden).

Die Addierung der für den verdrängbaren Wasserstoff erhaltenen Werte zur Summe der übrigen Kationen zeigt, dass diese Summe mit der Summe $\text{CO}_2 + \text{NH}_4$ in zufriedenstellender Weise übereinstimmt, indem die Differenzen 1—2% nicht übersteigen. (Tabelle 1a, Seite 26).

Nach dem Waschen der mit K gesättigten Proben, um den Überschuss von CH_3COOK vollständig zu entfernen (zuerst mit Wasser und dann mit Alkohol um die Hydrolyse zu verhindern), ergeben die Messungen für pH Werte um 8,25, während die mit NH_4 gesättigten und unter denselben Bedingungen gewaschenen Proben für pH Werte um 7,05 ergeben.

Die Einzelbestimmung der verschiedenen Kationen, welche die Austauschkapazität des Bodens bestimmen, kann durch Waschen des Bodens mit einer alkoholischen 0,2 N-Lösung von KCl (5 g Boden + 1000 ccm Filtrat) nach CHAPMAN und KELLEY (15) vorgenommen werden. In den ersten 500 ccm des Filtrates wird das Ca dosiert. Von dem so erhaltenen Wert wird das Ca, das in den folgenden 500 ccm enthalten ist, abgezogen. Das austauschbare Mg wird durch Differenz bestimmt, indem die Summe Ca + K + Na von der durch die Adsorption des Ammoniums abgeleiteten Austauschkapazität abgezogen wird.

Von der Gesamtmenge des in das Filtrat übergegangenen Magnesiums resp. Calciums werden die Mengen des austauschbaren Magnesiums resp. Calciums abgezogen und man erhält demnach die Menge des in der Form MgCO_3 resp. CaCO_3 gebundenen Magnesiums resp. Calciums.



Für den Löss von Mărculești wurde auf diese Weise erhalten:

	Milliäquivalente für 100 g Boden.	Prozente der Austauschkapazität.
Alkalien	2,02 Mäquiv.	oder 16,25%
Ca	1,89 "	" 15,19%
Mg	8,53 "	" 68,56%
SNH_4	12,44 "	100,00%
		$CaCO_3$ 140,45 Mäquiv. oder 7,02 g
		$MgCO_3$ 12,00 " " 0,50 g
		bei 100 g Boden.

Auf dieselbe Art wurden auch die Werte der Tabelle I b (Seite 30) errechnet. Es ist zu bemerken, dass das $MgCO_3$ in den Horizonten, die ausgewaschen zu werden beginnen, sehr rasch verschwindet. Der Boden kann noch einige % $CaCO_3$ enthalten, ohne dass $MgCO_3$ konstatierbar ist. Nur in den unteren Horizonten, wo eine Anhäufung der Karbonate stattfindet oder im Gestein selbst (Löss, Mergel), also in Teilen die noch nicht dem Auswaschungsprozess ausgesetzt sind, kann das Vorhandensein von $MgCO_3$ festgestellt werden.

Diese Feststellungen stimmen vollkommen mit älteren Beobachtungen überein. Mc. INTIRE zeigte das vollkommene Fehlen von $MgCO_3$ als festes Mineral in den Böden des feuchten Klimas. 8 Wochen nach Zufügung von $MgCO_3$ konnte keine Spur mehr davon im Boden gefunden werden. D. J. HISSINK (9) kommt für die holländischen karbonathaltigen Böden zu demselben Schluss. CHAPMAN und KELLEY vermuten, dass die Verhältnisse in semi-ariden Gebieten anders sein könnten. Die Ergebnisse unserer eigenen Untersuchungen zeigen klar, dass im Profil der Steppenböden $MgCO_3$ vorhanden ist. Das Magnesiumkarbonat verschwindet jedoch sehr schnell, sobald der Auswaschungsprozess beginnt, was mit den Beobachtungen von Mc. INTIRE und D. J. HISSINK übereinstimmt.

Für karbonatfreie Böden stimmt die in *N*-Ammoniumazetatlösung ($pH = 7,0$) adsorbierte Menge von NH_4 vollkommen, fast ohne Ausnahme, mit der Summe der adsorbierten Basen

plus des durch $N\text{-CH}_3\text{COOK}$ ($\text{pH} = 8,3$) verdrängten Wasserstoffes überein, wenn der pH-Wert des Bodens nicht unter 6,0 (Tabelle 2, Seite 32) sinkt. Unterhalb dieses Wertes beginnen bei Mineralböden einige systematische Abweichungen, welche besonders bei Böden mit $\text{pH} < 5$ fühlbar werden (Tabelle 3, Seite 33).

Die Menge des adsorbierten NH_4 übersteigt die Summe der Basen plus den mit N -Lösung CH_3COOK verdrängten Wasserstoff. Wir hätten das gegenteilige Ergebnis erwartet, da doch beim Waschen mit $N\text{-NH}_4$ -Azetat die leicht lösliche Fraktion des Humus mobilisiert wird, wodurch sich das Filtrat schwach färbt. Daraus würde folgen, dass die Adsorptionskapazität für NH_4 etwas kleiner sein müsste als in Wirklichkeit. Doch wie wir erwähnten, findet gerade das Umgekehrte statt und dies Phänomen muss anders erklärt werden:

Neben den Kationen K, Na, Mg und H finden sich im Komplex auch Kationen, die durch NH_4 verdrängt werden können. Damit nähern wir uns dem viel diskutierten Problem des verdrängbaren Aluminiums in sauren Böden. W. P. KELLEY und S. M. BROWN (15) stellen dasselbe für saure Böden fest; die Menge des beim Waschen des Bodens mit NH_4Cl adsorbierten NH_4 übersteigt die Menge der ein und zweiwertigen Kationen. Da der Wasserstoff durch die Lösung von NH_4Cl nur in einem kleinen Ausmass verdrängt werden kann, nehmen diese Autoren an, dass NH_4 auch durch die Verdrängung von dreiwertigen Kationen adsorbiert werden kann. K. K. GEDROIZ nimmt an, dass das in Lösung gegangene Aluminium, wenn ein ungesättigter Boden mit einem neutralen Salz behandelt wird, aus der Zerstörung der Alumosilikate durch die in der Wechselreaktion erzeugte Säure stammt. Diesen Einwand könnte man im Falle der Verwendung von Ammoniumazetat nicht machen, da die Essigsäure, die durch den Austausch mit dem Wasserstoff des Bodens gebildet wird, stark gepuffert ist; für den Podsol von Biertan bleibt die Reaktion des Filtrats zwischen 6 und 7. Der isoelektrische Punkt von Al(OH)_3 ist 6,7. Zwischen 5,8 und 7,0 ist die Löslichkeit des Al(OH)_3 minimal.



C. I. SCHOLLENBERGER (26) bemerkt, dass das Aluminiumazetat in kalter Lösung von Ammoniumazetat bei einem $\text{pH} = 7$ löslich ist; wenn wir jedoch die Azetatlösung erwärmen, so fällt Al(OH)_3 aus, das sich nicht wieder löst. Die Azetatlösung hat nicht die Tendenz frisch ausgefälltes Al(OH)_3 zu peptisieren, wie andere organische Ammoniumsalze. Das Aluminium, das sich im Extrakt von Ammoniumazetat befindet, kann nur durch den Mechanismus des Kationenaustausches in Lösung gegangen sein.

Man könnte einwenden, dass, wenn das Aluminium in einer verdrängbaren Form vorhanden wäre, man es auch in der extraktiven Lösung in einer der erwähnten Differenz äquivalenten Menge finden müsste.

Eine von DAIKUHARA (13) vorgeschlagene Methode zur Bestimmung des verdrängbaren Aluminiums besteht in der Behandlung des Bodens mit KCl -Lösung. Das K wird an Stelle des Al adsorbiert, und dieses müsste als AlCl_3 in Lösung gehen.

Die starke Hydrolyse des AlCl_3 und der freien HCl die durch Ersetzung eines Teiles des adsorbierten Wasserstoffes mit K gebildet wird, verleiht der Lösung eine genügende Azidität, die es dem Aluminium ermöglicht, als Ion in Lösung zu bleiben. Die mit N-Lösung behandelte Bodenprobe wird auf das Filter gebracht und mit KCl -Lösung weiter gewaschen bis das Filtrat keine ausgesprochene Azidität mehr zeigt. Dadurch haben wir das Aluminium, welches unter diesen Bedingungen verdrängbar war, verdrängt. Das so verdrängte Aluminium, die Summe der Alkalikationen (S), plus der verdrängbaren Wasserstoffmenge ergeben die Werte (T) welche in der Größenordnung der Adsorptionskapazität für NH_4 entsprechen. (Seite 33) Es ist leicht zu sehen, dass eine vollkommene Übereinstimmung zwischen den beiden Serien der Werte nicht erreichbar ist. Der Fehler bei der Bestimmung der Größen T_A und T_{NH_4} kann 2% und darüber erreichen. Die Summe aller erhaltenen Werte für die beiden untersuchten Profile beträgt 443,4 für T_{NH_4} und 443,5 für T , wodurch bewiesen wird, dass die Differenzen zwischen den beiden Serien nicht systematischer Natur



sind. Sie entsprechen blosz zufällig auftretenden Experimentfehlern. Es bleibt ein Problem der Zukunft, die beste Methode für die Bestimmung des verdrängbaren Aluminiums zu finden. Vorläufig begnügen wir uns mit der Feststellung, dass mit diesem Experiment ein neuer Beweis für die Austauschfähigkeit des Aluminiums im Boden gebracht wird, welche, von einigen Autoren angezweifelt, nun aufs Neue durch die Arbeiten von D. WOLF (31), H. RIEM (24), P. E. TURNER (29) und J. S. SCHOLLENBERGER sich durchzusetzen beginnt.

Aus Vorhergehendem ergibt sich:

1. Im Falle eines karbonathältigen Bodens führt die Sättigung des Bodens mit NH_4 , durch Waschung mit NH_4 -Azetat ($\text{pH} = 7,0$) nach Zerstörung der Karbonate durch Essigsäure zu Werten der Austauschkapazität, die dem Sättigungszustand des Bodens im Gleichgewicht mit CaCO_3 bei einer CO_2 -Spannung, die derjenigen der Atmosphäre gleich ist, entsprechen.

2. Der durch Perkolation mit einer *N*-Lösung CH_3COOK ($\text{pH} = 8,3$) verdrängte Wasserstoff bedeutet effektiv das Defizit gegenüber der Sättigung, definiert als Adsorptionsgleichgewicht des Bodens gegenüber einem Überschuss an CaCO_3 . Dieses Defizit entspricht zugleich dem Sättigungszustand in NH_4 , gegenüber einer vollkommen neutralen *N*-Lösung von $\text{NH}_4\text{CH}_3\text{COO}$.

3. Wenn die Bodenazidität einem Wert $\text{pH} < 6$ entspricht, so übersteigt die durch die Adsorption des Ammoniums aus einer Lösung von $\text{CH}_3\text{COO NH}_4$ geleitete Austauschkapazität die Summe der mono und bivalenten Alkali-Kationen plus dem mit Kaliumazetatlösung verdrängten Wasserstoff. Die Differenz zwischen diesen beiden Werten entspricht dem mit einer *N*-Lösung von KCl verdrängten Aluminium.

ANGEWENDETE METHODE

Gestützt auf die im Vorhergehenden beschriebenen Experimente haben wir für die Bestimmung der Austauschkapazität und der austauschfähigen Kationen folgende Methode angewendet.



a) *Karbonathaltige Böden.* Es werden 5 g lufttrockenen Bodens gewogen, homogenisiert und soweit zerkleinert, dass die Probe durch ein 2 mm-Netz durchgeht und in einem weithalsigen Erlenmayer-Kolben aufgefangen wird. Es wird mit 20 ccm destilliertem Wasser durchfeuchtet, weiterhin wird N-Lösung von Essigsäure in einer dem Gehalt an Karbonaten äquivalenten Menge zugesetzt, plus einem Überschuss, der die Hälfte der Austauschkapazität des Bodens nicht überschreiten soll. Falls der Gehalt an Karbonaten nicht annäherungsweise geschätzt werden kann, so wird die Essigsäure tropfenweise zugesetzt, bis keine Efferveszenz mehr stattfindet. Das Gemisch wird sodann 2 Stunden lang stehen gelassen und hie und da mit der Hand durchgeschüttelt. Nachher werden 100 ccm N-Lösung von $\text{NH}_4\text{CH}_3\text{COO}$ ($\text{pH} = 7,0$) zugesetzt. Anfangs wird 2—3 Minuten durchgeschüttelt, später seltener, sodann werden die Kolben über Nacht stehen gelassen.

Die klare Flüssigkeit wird durch ein Filter Schleicher & Schull 589² (weisses Band) von 9 cm Durchmesser dekantiert, dann wird die Bodenprobe mit N-Lösung von Ammoniumazetat auf das Filter gebracht und das Auswaschen mit derselben Lösung fortgesetzt, indem die Lösung jedesmal vollständig durchfliessen gelassen wird, bis das Calcium aus dem Filtrat verschwindet und die durch den Boden filtrierte Lösung einen pH-Wert = 7,0 aufweist. Im Filtrat werden die verschiedenen Kationen nach den allgemein gültigen analytischen Methoden bestimmt.

Die Bodenprobe auf dem Filter wird mit redestilliertem 95 %-igen Äthyl-Alkohol gewaschen, bis mit dem Nessler'schen Reaktiv nur eine gelbe Farbe erhalten wird. Der Alkohol wird jedesmal vollständig durchfliessen gelassen; nach dem dritten Füllen wird die Bodenprobe an der Luft getrocknet. Bei diesem Verfahren sind circa 70 ccm Alkohol erforderlich. Die Bodenprobe wird sodann zusammen mit dem Filter in den Ballon einer Ammoniak-Destillierzvorrichtung gebracht. Es werden 50 ccm 40 %-ige NaOH, 100 ccm destilliertes Wasser und etwas Paraffin beigegeben; weiterhin wird auf die gewöhn-



liche Art und Weise fortgesetzt. Auf diese Weise erhält man das adsorbierte Ammonium.

Die Karbonate wurden durch Zerstörung mit HCl und durch Bindung des CO₂ in mit Natronkalk gefüllten U-Röhren bestimmt, und zwar mit einem Teil derselben Bodenprobe, in welcher wir auch die Basen verdrängt haben.

Das verdrängbare Calcium wurde nach der von KELLEY und CHAPMAN beschriebenen Methode bestimmt: 5 g des homogenisierten karbonathältigen Bodens werden in einen weithalsigen Erlenmayer-Kolben gebracht, es werden 100 ccm alkoholische 0,5 N-Lösung von KCl (15 g KCl + 200 ccm dest. Wasser + 800 ccm Alkohol) zugegeben und das Gemisch wird mittelst des Rührwerkes $\frac{1}{2}$ Stunde lang durchgerührt. Es wird durch ein 9 cm-Filter dekantiert, ohne dass auch der Boden auf das Filter gebracht wird. Es werden aufs neue 100 ccm frischer Lösung zugegeben und es wird $\frac{1}{2}$ Stunde gerührt. Sodann wird die Lösung durch dasselbe Filter filtriert, diesmal wird auch der Boden auf das Filter gebracht; das Waschen wird dann bis zum Erhalt von 500 ccm Filtrat fortgesetzt. Als dann wird das Waschen in einem zweiten Messkolben fortgesetzt bis zu weiteren 500 ccm Filtrat. Das Calcium wird in beiden 500 ccm-Filtraten dosiert. Die Differenz zwischen den beiden erhaltenen Werten entspricht dem verdrängbaren Ca. Das so erhaltene Calcium (in Milliäquiv.) wird der Summe Na + K (in Milliäquiv.) die aus dem Filtrat durch Waschen mit N-Lösung von NH₄CH₃COO erhalten wurde, zugezählt und die Gesamtsumme wird von der durch die Adsorption des Ammoniums abgeleiteten Austauschkapazität abgezogen. Auf diese Weise erhält man das austauschfähige Magnesium.

b) *Karbonatfreie Böden, jedoch mit einem Sättigungsgrad über 80% ($pH = 6 - 8,3$)*. Die Bestimmung der adsorbierten Basen (S) wird wie bei den karbonathältigen Böden durchgeführt, jedoch mit dem Unterschied, dass die vorherige Behandlung mit Essigsäure nicht nötig ist. Bei diesen Böden kann die Summe S der adsorbierten Basen nach der von W. RICE vor-



geschlagenen Methode bestimmt werden: Nach dem Waschen mit N -Lösung von $\text{NH}_4\text{CH}_3\text{COO}$, wird das Filtrat trocken verdunstet; die Azetate zerfallen beim Erhitzen und gehen in Karbonate und Oxyde über, die titriert werden können, indem ein Überschuss von $1/5-N$ -Lösung beigegeben und die frei gebliebene Säure mit einer $1/10-N$ -Lösung NaOH zurücktitriert wird. Die Trockenverdunstung und das Erhitzen wurde zunächst in Platinschalen ausgeführt, später wurde versucht, das Erhitzen in Duranbechern, auf Asbestnetz, durchzuführen, was zufriedenstellende Ergebnisse zeigte. Der austauschbare Wasserstoff kann durch die Differenz T (das adsorbierte Ammonium) — S (die Summe der verdrängten Basen) bestimmt werden. Da die bei diesen Böden erhaltenen Werte sehr klein sind, so ist die Bestimmung auch direkt vorzunehmen. Hierzu werden 10 g Boden im Rührwerk mit einer N -Lösung von CH_3COOK ($\text{pH} = 8,36$) $1/2$ Stunde lang durchgerührt. Es wird dekantiert, der Boden auf das Filter gebracht und das Auswaschen fortgesetzt, bis einige Tropfen des Filtrats mit Phenolphthalein eine ausgesprochene rosa-Färbung ergeben (Im Allgemeinen genügen 100 ccm Filtrat). Im Filtrat wird die freigewordene Essigsäure mit einer $0,05-N$ -Lösung von NaOH bis zu $\text{pH} = 8,3$ titriert (wenn möglich elektrometrisch).

c) Für saure Waldböden mit einem Sättigungsgrad unter 80% ($\text{pH} < 6$) haben wir den Wert S auf die oben beschriebene Weise mit $N\text{-NH}_4\text{COO}$ -Lösung bestimmt. Das Sättigungsdefizit ($T - S = H$) wurde in der oben beschriebenen Weise mit N -Lösung von CH_3COOK ($\text{pH} = 8,3$) bestimmt. Wie erwähnt, adsorbieren diese Böden eine grössere Menge von Ammonium als die Summe der verdrängten Basen und des verdrängten Wasserstoffes. Die Differenz ergibt das austauschbare Aluminium. Die Bestimmung des letzteren wurde durch $1/2$ stündiges Schütteln von 10 g Boden mit 100 ccm N -Lösung von KCl durchgeführt. Nach dem Schütteln wird dekantiert, 100 ccm frische Lösung zugegeben und abermals $1/2$ Stunde geschüttelt. Es wird dekantiert, die Bodenprobe wird aufs Filter



gebracht und das Waschen bis zum Erhalt von 400 ccm Filtrat fortgesetzt. Das Filtrat wird konzentriert und das Aluminium wird nach R. BERG als Oxychinolat bestimmt.

d) Für humusreiche Bergböden kann die Bestimmung der Austauschkapazität durch Adsorption des Ammoniums nicht mehr durchgeführt werden, da die in solchen Böden enthaltenen Formen des Humus leicht löslich sind. Bei diesen Böden wurde der Wert S durch Waschen mit 0,5-N-Lösung von $\text{NH}_4\text{CH}_3\text{COO}$ bestimmt. Das Sättigungsdefizit ($T-S$) wurde durch Waschen mit N-Lösung von CH_3COOK , wie oben, bestimmt. Es wurden höchstens 5 g Boden genommen, da diese Böden sehr reich an verdrängbarem Wasserstoff sind. Die Titrierung des Filtrates muss elektrometrisch erfolgen da es durch den verdrängten Humus intensiv gefärbt erscheint.



B I B L I O G R A F I E

1. ARANY, S. A. 1933 Bemerkungen zur Bestimmung der austauschbaren Basen in Karbonatböden. *Verhandl. der II-en Komm. der Int. Bodenkundl. Gesell.* Kjöbenhavn, pg. 52.
2. BOJKO, E. W. und ASKINASI, D. L. 1926, Bestimmung der adsorptionskapazität und des Ungesättigkeitsgrades der Böden. *Ztschr. für Pflanzenernährung u. Düngung* A. Vol. 6, p. 99.
3. BRADFIELD, R. und ALLISON, W. B. 1933 Criteria of base saturation in soils. *Verhandl. der II-en Komm. der Intern. Bodenkundl. Gesellschaft*. Kjöbenhavn, p. 63.
4. CERNESCU, N. C. 1931 Kationenumtausch und Struktur. *Anuarul Institutului Geologic al României*. Vol. XVI, p. 777—877.
5. CSIKY, J. S. 1932 On the determination of the ion exchange capacity of soils. *Soil Science* 34: 269—279.
6. CONREY, G. W. und SCHOLLENBERGER, C. J. 1927 The effect of weathering on exchangeable bases. *Proc. and Papers of the 1st. Intern. Congress of Soil Science Washington Ind Comm.* p. 212—229.
7. CROWTHER, E. M. și BASU, J. K. (cit. după WRIGHT, Soil Analysis);
8. DI GLERIA, J. und KOTZMANN, L. 1933 Die Ungesättigkeit der Böden vom Standpunkte der Kolloidlehre aus betrachtet. *Verhandl. der II-en Komm.* Kjöbenhavn, p. 79.
9. HISSINK, D. J. 1922 Beitrag zur Kenntnis der Adsorptionsvorgänge im Boden. *Intern. Mitt. für Bodenkunde*. Vol. XII, p. 81—172.
10. HISSINK, D. J. 1925 Der Sättigungszustand des Bodens. *Ztschr. für Pflanzenernähr. und Düngung* A. Vol. IV, p. 137—177.
11. Imperial Bureau of Soil Science, 1934 The Determination of exchangeable bases in soil, Techn. Communication No. 30.
12. JENSEN, S. TOVBORG 1924 Über die Bestimmung der Pufferwirkung des Bodens. *Intern. Mitt. für Bodenkunde*. Vol. XIV, p. 112—130.
13. KAPPEN, H. 1929 Die Bodenazidität Berlin. Julius Springer.
14. KELLEY, W. P. and BROWN, S. M. 1927 Base unsaturation in Soils. *Proc. and Papers of the 1st Intern. Congres Soil Sci.* Washington. Vol. 2, p. 491—507.



15. KELLEY, W. P. and CHAPMAN, H. D. 1930 The determination of the replaceable bases and the base exchange capacity of soils. *Soil Sci.* Vol. XXX, p. 391—406.
16. KOLTHOFF, J. M. 1926 Concentration des Ions hydrogène Paris Gauthiers-Villars.
17. MAGISTAD, O. C. and BURGESS, P. S. 1928 The use of alcoholic salt solutions for the determination of replaceable bases in calcareous soils. *Ariz. Agric. Exp. Sta. Techn. Bul.* 20, citat după W. P. KELLEY (15).
18. PARKER, F. W. 1927 Methods for the determination of the amount and avidity of exchangeable hydrogen in Soils. *Proc. and Papers of the I-st Intern. Congress of Soil Science II-nd Comm.* Vol. 2, p. 164—174.
19. PAVLOVSKI, G. 1934 Eine neue graphische Deutung der Ergebnisse von wiederholten Auszügen. *Analele Inst. de Cercetări Agro-nomice al României*. Vol. VI, p. 276—291.
20. PRIANISCHNIKOV, D. N. 1913 Quantitative Bestimmung der im Boden vorhandenen absorptiv gebundenen Basen. *Landw. Vers. Sta.* 79 și 80: 667—680.
21. PURI, A. N. und UPPAL, H. L. 1939 A critical examination of the methods of finding base-exchange capacity of soils. *Soil Science* 47: p. 245—254.
22. RICE, WILLIAMS. 1932 The determination of exchangeable bases in carbonate soils. *Journ. of Agric. Sci.* Vol. 22, p. 838—844.
23. RICE, WILLIAMS. 1933 The acetic acid method for the determination of exchangeable bases in carbonate free Soils. *Proc. and Papers of the II-nd Intern. Con. of Soil Sc. Moscow*. Vol. II, p. 28—33.
24. RIEHM, H. 1932 Untersuchungen über die Faktoren die die Reaktion des Erdbodens bestimmen. *Den Kong. Veterinaer- og Lanbo-højskole København Aarksskrift*, p. 21—80.
25. SAIDEL, T. 1931 Über die Lösungsgesetzmässigkeiten von Bodenbestandteilen. *Anuarul Inst. Geologic al României*. Vol. XVI, p. 707—777.
26. SCHOLLENBERGER, C. J. and DREIBELBIS, F. R. 1930 Analytical Methods in base exchange investigations on soils. *Soil Science* 30: p. 161—172.
27. VON SIGMUND, ALEXIUS, A. J. 1926 Die Bestimmung der Austausch-fähigen Kationen, Sättigungszustand und Aziditätsverhältnisse im Boden. *Verhandl. der II-en Komm. der Intern. Bodenkundl. Gesellschaft*. Groningen, A p. 55—71.
28. TIURIN, E. V. 1927 Pedology 22: 2—24 citat după C. H. WRIGHT (32), p. 201.
29. TURNER, P. E. 1931 Replaceable iron and aluminium in Soils. *Soil Sci.* 32: p. 447—458.



30. VAGELER, P. 1932 Kationen und Wasserhaushalt des Mineralbodens, Berlin. Julius Springer, p. 316—325.
31. WOLF, D. und KÄCHELE, R. 1933 Über das chemische Verhalten der Tonsubstanz. *Verhandl. der II-ten Komm. der Intern. Bodenkundl. Gesell.* Köbenhavn, p. 153—181.
32. WRIGHT, C. H. 1934 Soil Analysis. London Th. Murby.

6162





Institutul Geologic al României

S U M A R

A. Considerații introductive	3
1. Determinarea valorii S	4
a) Soluri fără carbonați sau săruri solubile	4
b) Soluri cu carbonați greu solubili	10
2. Determinarea valorii $T - S$	13
a) Intrebuințarea hidraților alcalini	13
b) Intrebuințarea acetaților alcalini sau de amoniu	19
B. Cercetări personale	23
1. Generalități	23
2. Metoda adoptată	36
C. Zweck und Ergebnisse der vorliegenden Arbeit	45
Angewendete Methode	54
Bibliographie	59

01162





Institutul Geologic al României

PUBLICAȚIUNILE SERVICIULUI AGROGEOLOGIC DIN INSTITUTUL GEOLOGIC AL ROMÂNIEI APĂRUTE ÎN »STUDII TECHNICE SI ECONOMICE»

- T. SAIDEL. L'étude du sol en Roumanie et le problème de l'organisation internationale de l'étude du sol. Vol. 12.
- N. CERNESCU. Facteurs de climat et zones de sol en Roumanie. Seria C (Ştiinţa solului) Nr. 2.
- M. POPOVAT. Analyse mécanique des sols (Buts et Procédés). Seria C (Ştiinţa solului) Nr. 3.
- N. CERNESCU. Capacité maximum et intensité d'échange des alumino-silicates hydratés. Seria C (Ştiinţa solului) Nr. 4.
- N. CERNESCU. Determinarea capacitatii de schimb si a cationilor schimbabili la sol (Metode).—Die Austauschkapazität und die austauschfähigen Kationen des Bodens (Methoden).—Seria C (Ştiinţa solului) Nr. 5.

Că 55.560.



Institutul Geologic al României