

A. MAKSIMOW i H. OKRUSZKO

SORBCJA I ELEKTRODIALIZA MIEDZI W TORFACH

(Z Zakładu Torfoznawstwa S.G.G.W.).

Cały szereg badań przeprowadzonych w różnych krajach Europy, a nawet w różnych częściach świata (21, 27, 28, 29), oraz obserwacje praktyków wykazały, że dodatkowe nawożenie miedziowe przy uprawie roślin na glebach torfowych, przytorfowych lub glebach o dużej zawartości substancji organicznej, powoduje znaczną zwyżkę plonów roślin uprawnych i zapobiega występowaniu specyficznych chorób w rodzaju t.zw. „choroby nowin“ (boleżń obrabotki, Heidemoorkrankenheit, Witter Tip.). Stosowane dotychczas w praktyce rolniczej dawki nawozów miedziowych w postaci siarczanu miedzi ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) wahają się w granicach od 20 do 50 kg. na ha. Wysokość dawek ustalono drogą eksperymentalną i nie są one w żadnym stosunku do zapotrzebowania roślin uprawnych na ten pierwiastek. Znaną jest rzeczą, że rośliny uprawiane na torfach i glebach mineralnych, pobierają miedź w bardzo małych ilościach. Przytaczamy ze swej poprzedniej publikacji (11) tablicę Nr 1, która podaje ilości pobieranej miedzi z 1 ha. przez średni plon różnych roślin uprawnych.

Z powyższej tablicy widzimy, że plony roślin uprawnych zabierają od 10 do 200 g miedzi z jednego ha. A więc dawki stosowanych nawozów miedziowych, wnoszonych np. w ilości 50 kg siarczanu miedzi na 1 ha, przewyższają potrzeby pokarmowe roślin, nawet przy największym pobieraniu, stokrotnie.

Nasuwa się więc wniosek: te stosunkowo duże, jak na potrzeby pokarmowe roślin, dawki miedzi są w ten lub inny sposób w torfie związane i oddziałują prawdopodobnie nie tylko bezpośrednio na rośliny, lecz i pośrednio wpływają na żyzność torfu.

Na czym polega to dodatnie oddziaływanie miedzi na żyzność torfu—dotychczas jeszcze nie wyjaśniono. Istniejące na ten temat poglądy są rozbieżne i istoty rzeczy właściwie nie wyświełają, na skutek czego zdania uczonych są podzielone.

TABLICA I.

Ilości miedzi pobranej przez plony roślin

Nazwa rośliny		Przeciętny plon w q — ha	Sr. ilość Cu w plonie s. m., w q — ha
Zbożowe	ziarno	25,0	25,4
	słoma	40,0	
Kukurydza	ziarno	30,0	28,5
	łodygi	55,0	
Konopie	nasiona	9,0	21,5
	łodygi	60,0	
Hreczka	ziarno	19,0	80,5
	nasiona	15,0	
Soja	słoma	24,0	32,3
Groch	nasiona	15,0	15,4
Ziemiaki	nać	30,0	45,1
	kłąby	240,0	
Marchew	nać	75,0	199,3
	korzenie	500,7	
Kapusta		700,0	58,8
Szpinak		200,0	107,0
Salata		250,0	34,5

Jedni z nich sprowadzają dodatni wpływ miedzi do natury czysto fizjologicznej, uwypuklając rolę tego pierwiastka w powstawaniu chlorofilu, (Freckmann, Tacke, Brandenburg).

Drudzy tłumaczą występowanie choroby nowin obecnością w torfach trującej substancji organicznej o charakterze białkowym, t.zw. glidyny; dodatnie oddziaływanie nawozów miedziowych widzą w usuwaniu przez nie owej trucizny (Smith). Wariantem tej teorii jest hipoteza, która działanie miedzi stara się tłumaczyć utlenianiem przez nią nieutlenionych związków, występujących w torfie (np. żelazawych), oddziaływujących szkodliwie na rośliny. (Łazarew).

Ostatnio niektórzy uczeni, jak Prianisznikow (20), przypuszczają, że działanie miedzi polega na fizyko-chemicznej melioracji torfu. Antipow-Karatajew (1), również zwolennik tego poglądu, na podstawie swych prac wysunął wniosek, że na glebach torfowych i próchnicznych bagiennego pochodzenia miedź jest sorbowana wymiennie i chemicznie. W swych doświadczeniach wykazał on, że zasorbowane jony miedziowe łatwo są wy-

pierane przez jony wapniowe z gleb mineralnych, natomiast w glebach torfowych i silnie-próchnicznych proces ten przebiega tylko częściowo i bardzo powoli. Zjawisko to autor ten tłumaczył tym, że w glebach torfowych i bagiennych zachodzi proces chemicznego wiązania miedzi przez związki próchnicowe i proces ten jest nieodwracalny.

Z tego wniosek, że głód miedziowy na torfach powodowany jest nie małą zawartością, a małą ruchliwością miedzi.

Antipow-Karatajew dowodzi, że głód ten występuje z chwilą, gdy zawartość miedzi wymiennej jest mniejsza o 50% od zawartości ogólnej. Ilustruje to podana przez niego tablica, załączona poniżej:

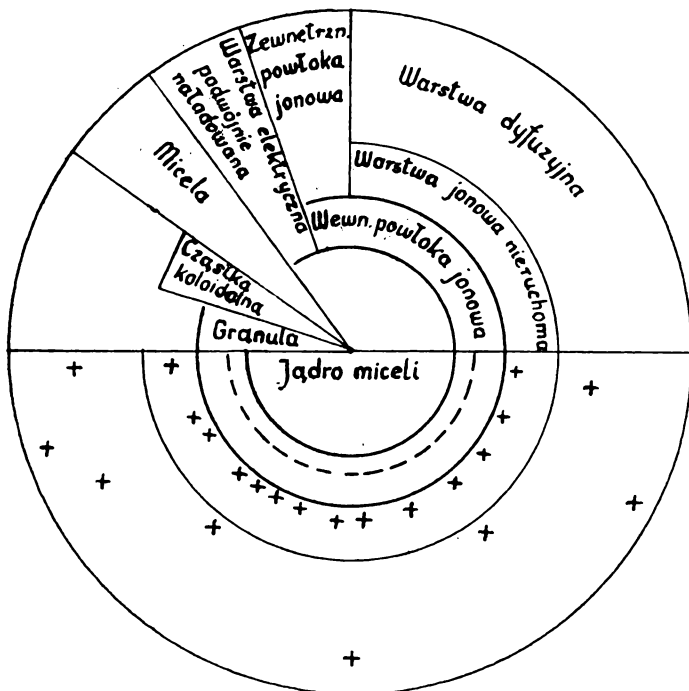
TABLICA II.

Stosunek ilości miedzi ogólnej do wymiennej w różnych glebach próchnicznych (1

Nazwa gleb	Próbka pobrana z głębok. cm	I Ogóła zawartość Cu w mg/kg	II Zawartość Cu przyswajalnej w mg/kg	Cu—wym. Cu—ogln.	Głód miedziowy roślin uprawnych
t. turzycowy	10 20	31,4	6,1	19,3	tak
t. turzycowy	20 30	34,0	7,9	20,2	„
gl. torfowo-zbielicowana	17—22	16,2	3,2	20,0	„
gl. próchniczno-glejowa	2—10	19,0	4,3	22,0	„
gl. torfowo-błotna	5—10	26,4	18,4	74,8	nie ma
t. olszynowy	10—20	35,4	23,7	67,7	„
gl. torfowo-błotna	30—40	37,4	20,5	54,8	„
gl. torfowo-błotna	4 10	40,0	19,2	48,0	„

Reasumując to, co było powiedziane wyżej, stwierdzamy, że z zagadnieniem sorbcji miedzi przez torfy związana jest istota uprawy tych gleb. Poznanie warunków sorbcji miedzi to poznanie czynników, które w wysoce dodatni sposób odbijają się na plonowaniu roślin, uprawianych na torfowiskach. Należy podkreślić, że zdolności sorbcyjne gleb znane są od dawna, a pierwsze obserwacje zjawisk sorbcyjnych dokonane zostały daleko wcześniej, zanim gleboznawstwo stało się nauką samodzielną. W ogólnym problemie sorbcyjnych własności gleb mineralnych, sorbcja kationów w czasach obecnych została szczegółowo zbadana. Istnieje w tym kierunku obfita literatura i szereg wyczerpujących monografii (4, 6, 10, 17, 18, 30, 31, 32). Natomiast zagadnienie zdolności sorbcyjnych torfów

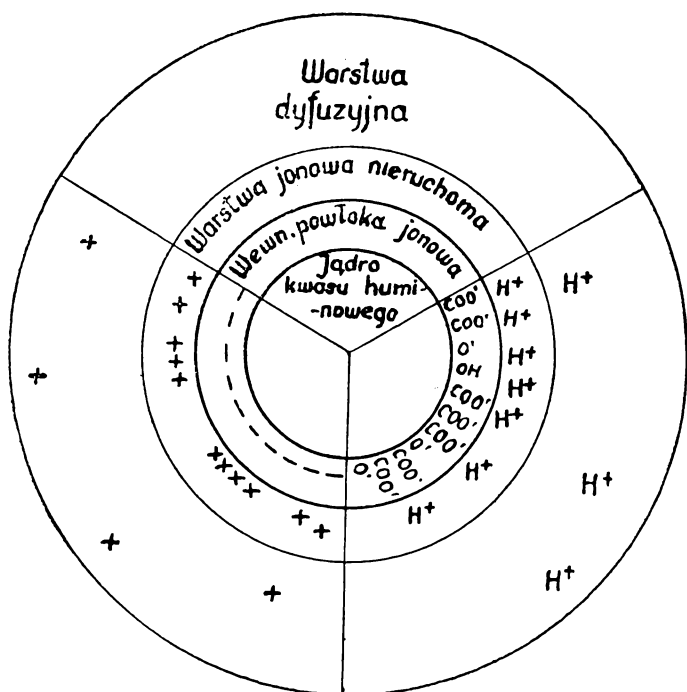
względem poszczególnych kationów, jak dotychczas, traktowano na ogół bardzo pobieżnie, a istniejąca na ten temat literatura przedstawia się dość szczupło. Stosunkowo małe zainteresowanie zdolnością sorbcyjną torfów w naukowej literaturze rolniczej częściowo da się wytłumaczyć tym, że 1) literatura rolnicza, zwłaszcza u nas, mało się interesuje (zresztą zupełnie niesłusznie) torfem jako warsztatem rolniczym; 2) przebieg procesów sorbcyjnych w torfach jest bardziej skomplikowany, aniżeli na glebach mineralnych. Znane jest, że zjawiska sorbcyjne są ściśle powiązane z naturą układów koloidalnych, zaś układy koloidalne gleb mineralnych i torfowych są różne, tak jak różna jest również budowa cząstek koloidalnych gleb mineralnych i torfowych.



Rys. 1. — Schemat budowy miceli. Wg Gorbunowa

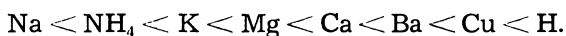
Na rysunku 1 uwidoczniła została budowa miceli koloidu glebowego ze znajdującymi się na jej powierzchni warstwami jonów. Na rysunku 2 przedstawiona jest bardziej złożona budowa miceli kwasu huminowego, która w swej strukturze zbliżona jest do budowy miceli koloidu torfowego. Kwas huminowy, według badań szeregu autorów (16, 22, 29), posiada 4 grupy karboksylowe i 4 grupy hydroksylowe. Wodory tych grup mogą być zastąpione przez różne kationy, przy czym jedni badacze przypuszczają, że wodór grup hydroksylowych staje się aktywny przy zasa-

dowej reakcji środowiska, podczas gdy inni znowu utrzymują, że wodór grup hydroksylowych staje się aktywny dopiero przy obojętnej reakcji środowiska (30). Wynika więc z tego, że ruchliwość wymiennego wodoru zależy od budowy chemicznej substancji organicznej. Należy przypuszczać, że ze wzrostem ilości grup karboksylowych będzie wzrastać pojemność sorbcyjna danej substancji względem kationu. Można oczekiwać, że w podobny sposób zachowują się i inne kwasy organiczne, wchodzące w skład torfów. Na podkreślenie zasługuje fakt, że torf składa się z szeregu bardzo różnorodnych substancji organicznych. Przebieg więc procesów sorbcyjnych w torfach będzie zależał w dużym stopniu od składu chemicznego poszczególnych partii substancji organicznych torfowych. Substancje te przeważnie odznaczają się bardzo skomplikowaną budową i są mało zba-



Rys. 2. — Schemat budowy miceli kwasu huminowego. Wg Gorbunowa

dane. Posiadają one ogólną cechę koloidów hydrofilowych, to jest koloidów silnie uwodnionych. Gorbunow i inni (6, 9, 14, 16), dowodzą, że w koloidach organicznych (a więc i w torfach) sorbcja kationów posiada przeważnie charakter wymienny, energia zaś wejścia poszczególnych kationów do kompleksu sorbcyjnego torfów bardzo różna. Z doświadczeń Musierowicza (16) wynika, że poszczególne kationy wchodzą do kompleksu sorcyjnego torfów, według następującego szeregu:



Widzimy więc, że kation miedzi posiada bardzo dużą energię wejścia, na skutek czego można przypuszczać, że kation miedzi będzie silniej sorbowany przez torfy.

BADANIA WŁASNE

W pracy niniejszej przystąpiliśmy do opracowania następujących kwestii:

- 1) ustalenie wielkości sorbcji kationu miedzi przez niektóre typowe torfy,
- 2) ustalenie wpływu koncentracji roztworów soli miedziowych na przebieg sorbcji,
- 3) elektrodializa nasyconych miedzią torfów dla określenia rodzaju sorbcji i ruchliwości zaabsorbowanych kationów miedzi, a tym samym i dostępności ich dla roślin.

M e t o d y k a b a d a ń

Do badania przebiegu procesów sorbcyjnych użyliśmy 4 torfów: 2 niskie o różnym stopniu rozkładu i 2 wysokie typowe dla swych grup. Do kolb Stohmana (na 500 cm³) odważono jednakowe ilości (10 gr) lekko podsuszonego i rozdrobnionego torfu o zawartości ca 50% wody. Następnie próbki torfu zalewano roztworem siarczanu miedziowego (250 cm³) o rozmaitym stężeniu i trzymano w kolbach przez dobę, a następnie wytrząsano na aparacie rotacyjnym przez 2 godziny. Po skończeniu wytrząsania zawartość kolby przesączano przez impregnowany papierowy sącdek na lejku Büchnera przy użyciu pompki próżniowej. Torf na lejku przemywano wodą destylowaną do zniknięcia reakcji na siarczany (z Ba Cl₂). Przesącz zbierano ilościowo do kolb miarowych, uzupełniano do kresek i analizowano go na zawartość miedzi. Ilość zaabsorbowanej przez torf miedzi określano z różnicy zawartości miedzi w roztworze przed sorbcją i po sorbcji. Po uprzednich wstępnych badaniach ustaliliśmy, że ilość zaabsorbowanej przez torfy miedzi osiąga maksimum przy stężeniu roztworu siarczanu miedzi 0,1N. Większe i mniejsze koncentracje siarczanu miedziowego powodowały zmniejszenie sorbcji. Opierając się na tym, przebieg procesów sorbcyjnych kationów miedzi badano przy stosowaniu następujących koncentracji roztworów siarczanu miedzi: 0,1N, 0,05N, 0,02N i 0,01N. Użycie powyższych koncentracji siarczanu miedzi dało nam możliwość zilustrowania przebiegu sorbcji za pomocą równania Freundlicha. Równanie Freundlicha zupełnie dobrze odpowiada wynikom eksperymentalnym w wypadku stosowania słabych roztworów. Zada-

niem równania Freundlicha jest ujęcie w postaci formuły matematycznej zależności pomiędzy koncentracją soli w roztworze, a ilością substancji zaabsorbowanej.

Równanie Freundlicha (3, 6, 17) wygląda w sposób następujący:

$$\frac{X}{m} = Kc^{1/n}$$

x = ilość zasorbowanej substancji (adsorbtywu)

m = ilość użytego adsorbenta

c = stężenie roztworu

K, n — stałe

Często równanie to przedstawiane jest w innej postaci:

$$\frac{x}{m} = k \left(\frac{a - x}{v} \right)^{1/n}$$

gdzie: x = ilość zasorbowanego adsorbtywu

m = ilość zużytego adsorbenta

a = ilość adsorbtywu początkowa

v = objętość roztworu adsorbtywu.

W tym równaniu podkreślona jest myśl, że ilość substancji zasorbowanej przez adsorbenta rośnie nieproporcjonalnie do wzrostu koncentracji, a wolniej i przy koncentracjach niskich sorbcja jest proporcjonalnie wyższa od sorbcji przy koncentracjach większych. Tym tłumaczymy proporcjonalnie wysoką sorbcję kationów w wypadku, gdy absolutna ilość kationu jest w roztworze niewielka. Stałe k i 1/n zależą od istoty sorbowanej substancji (adsorbtywu) i temperatury doświadczenia. Wielkość $\frac{x}{m}$

możemy oznaczyć w formie t.zw. aktywności adsorbenta: $\frac{100 x}{m} = a_0\%$. Przez „a” Oznacza wtedy ilość adsorbtywu zasorbowaną przez 1 g torfu. Jeżeli przez „c” oznaczymy stężenie roztworu po sorbcji, to równanie przybierze postać:

$$a = kc^{1/n}$$

Odkładając na osi X-ów wartości „a”, na osi Y-ów wartości „c”, otrzymamy krzywą, zwaną izotermą sorbcji.

Izoterma ta posiada kształt paraboli, to znaczy, że przy nieprzerwanym zwiększaniu koncentracji roztworu sorbcja rośnie. Zrozumiałe, że sorbcja maksymalna zależy od pojemności sorbcyjnej adsorbenta. Dla oznaczania stałych izotermy sorbcji równanie Freundlicha przedstawiamy w postaci logarytmicznej:

$$\lg a = \lg k + 1/n \lg c.$$

Jeżeli równanie w tej formie przedstawimy graficznie, odkładając na osi współrzędnych $\lg a$, a na osi odciętych $\lg c$ — to $\lg k$ będzie odcinkiem osi współrzędnych od punktu 0 do przecięcia się osi z izotermą (izoterma przebiega w kształcie linii prostej). Natomiast 1/n równa się tg kąta utworzonego przez izotermę i oś odciętych. Zwykle stałe te określa się drogą graficzną.

M e t o d y a n a l i t y c z n e

Analizę torfu wykonano metodami ogólnie znanymi: azot ogólny (N) metodą Kjeldahla; P_2O_5 — metodą Lorenza; K_2O — nadchlorową; CaO — nadmanganową.

Sumę zasad wymiennych w torfach oznaczono za pomocą elektrodializy. Kwasowość (pH) oznaczono elektrometrycznie. Stopień rozkładu torfu określono orientacyjną metodą Walgrena. Zawartość miedzi w roztworach siarczanu miedzi przed sorbcją i po sorbcji oznaczono metodą jodometryczną.

O p i s m e t o d y j o d o m e t r y c z n e j (7,27).

Metoda ta polega na tym, że przy obecności soli miedzi w zakwaszonym roztworze jodku potasu tworzy się jodek miedziawy i wyzwala się wolny jod, który miareczkujemy roztworem tiosiarczanu sodu o znanym mianie. Co do dokładności, metoda ta zbliżona jest do najlepszej metody oznaczania miedzi — elektrolitycznej, a posiada tę dogodność, że na jej bieg nie wpływa obecność substancji pobocznych poza związkami tlenków azotu, trójwartościowego arsenu i antymonu, trójwartościowego żelaza, sześciowartościowego molibdenu i selenu. Ponieważ w roztworach, którymi się posługiwano, powyższych połączeń nie stwierdzono, metoda ta po porównaniu z innymi okazała się najlepsza. Do zakwaszania roztworów używa się kwasu solnego 1 : 5, względnie kwasu octowego 50% -owego. Konieczny jest nadmiar jodku potasu. (Przeważnie zalecane jest stosowanie 5 g jodku potasu na 100 cm³ roztworu). Badany roztwór miareczkujemy tiosiarczanem sodu do koloru słomkowego, następnie dodajemy kilka cm³ świeżo przygotowanego roztworu skrobi rozpuszczalnej (1 g skrobi w 200 cm³ H₂O) i kontynuujemy miareczkowanie, aż fioletowa barwa roztworu badanego przejdzie w barwę różowawo-białą.

Przy jodometrycznej metodzie kłopotliwe jest ustalenie końcowego punktu miareczkowania roztworów soli miedzi silnie rozcieńczonych. Fioletowa barwa skrobi po bardzo krótkim zniknięciu szybko wraca i uniemożliwia dokładne ustalenie momentu, w którym miareczkowanie należy przerwać. Celem usunięcia tego poważnego mankamentu, z roztworu o dużym rozcieńczeniu — brano do oznaczania miedzi 100—200 cm³ tego roztworu i zagęszczano płyn na łaźni piaskowej do objętości 25—50 cm³. W tak zagęszczonych roztworach ustalenie dokładnego punktu końcowego już nie sprawiało trudności. Według klasycznej metody jodometrycznej, do roztworów badanych przed miareczkowaniem dodajemy 5 cm³ kwasu solnego (1 : 5). Okazało się jednak, że takie ilości kwasu przy dużych rozcieńczeniach badanych roztworów nie są wskazane, utrudniają bowiem ustalenie końcowego punktu miareczkowania. Przy pomocy ślepych prób

przekonaliśmy się, że roztwory rozcieńczone (0,025—0,01 n) lepiej jest zakwaszać w minimalnym stopniu 50%-wym kwasem octowym, pozwala to bowiem na dokładne uchwycenie końcowego punktu miareczkowania. Przy roztworach soli miedziowych bardziej stężonych (wzwyż 0,1 n) również trudno jest uchwycić punkt końcowy miareczkowania, ponieważ duże ilości tworzącego się osadu jodku miedziawego o zabarwieniu różowym utrudniają uchwycenie przejścia od barwy bladofioletowej do różowej. W takich wypadkach stosowano dodawanie azotanu srebra, którego kilka kropli zmienia barwę roztworu z różowej na barwę żółtawą tworzącego się jodku srebra. Uchwycenie przejścia od barwy bladofioletowej do żółtawej jest łatwiejsze i pozwala na dokładne ustalenie końcowego punktu miareczkowania. Sprawie ustalenia końcowego punktu miareczkowania poświęciliśmy sporo uwagi, jako bardzo istotnej. Przy oznaczaniu miedzi w roztworach rozcieńczonych wskazane jest do miareczkowania używać tiosiarczanu sodowego silnie rozcieńczonego, np. 0,03 n.

Charakterystyka badanych torfów.

Celem scharakteryzowania badanych torfów przeprowadziliśmy ich analizę, wyniki której umieszczone są w tablicy Nr 3—4.

I) torf niski (N I) pochodzi z torfowiska Błonie-Topola. Próbkę pobrano z głębokości 50 cm. Jest to przykład torfu zmeliorowanego i przez szereg lat użytkowanego rolniczo. W górnych warstwach torfowiska torf uległ całkowitej humifikacji i w strukturze swej przypomina czarną ziemię bagienną. Skład botaniczny na podstawie szczątków roślin ustalić było trudno. Jednak wiadome jest z pracy Maksimowa (14), że jest to torfowisko pochodzenia trzcinowego. Stopień rozkładu torfu wynosi $\pm 90\%$. Reakcja torfu jest obojętna, względnie słabo alkaliczna. Zawartość części popielnych dość duża (tabl. Nr 3—4).

II) torf niski (N II) pochodzi z torfowiska „Kołbiel“, dzikiego, niezmeliorowanego, nieuprawianego. Próbkę pobrano z głębokości 50 cm, po usunięciu wierzchnicy. Torfowisko pochodzenia turzycowego, o stopniu rozkładu $\pm 50\%$. Nawet gołym okiem można odróżnić resztki korzonków turzyc. Torf kwaśny — pH = 5.0.

III) torf wysoki (W I) z torfowiska „Czaplinek“. Próbkę pobrano z głębokości 50 cm (po usunięciu wierzchnicy). Jest to typowy torf sfagnowy, o stopniu rozkładu $\pm 25\%$, części popielnych = 2%. Reakcja torfu kwaśna — pH. 3.6.

IV) torf wysoki (W II), próbkę pobrano z głębokości 60 cm z torfowiska „Braniewo“. Torfowisko to znajduje się w stanie dzikim, składa się przeważnie z roślinności sfagnowej z pewną domieszką wełnianki ($\pm 5\%$). Słaby stopień rozkładu torfu — 10%. Torf bardzo kwaśny — pH 3.4. Zawartość części popielnych — mała, około 2%.

TABLICA III.
Własności fizyko-chemiczne badanych torfów

Torf	w %/0 abs. such. masy torfów				pH		całkow. pojemn. wodna w %/0	stopień rozkładu torfu w %/0
	popiół surowy	krzemion z piask.	substan. organ.	azot ogół.	w H ₂ O	w KCl		
(NI) niski Błonie	21,35	10,75	78,65	3,28	6,5	5,5	450	90
(NII) niski Kołbiel	14,13	8,43	85,87	1,60	5,0	4,1	600	50
(W I) wysoki Czaplonek	2,05	0,90	97,95	0,52	3,6	3,0	1250	25
(W II) wysoki Braniewo	1,80	0,74	98,20	0,74	3,4	2,2	1100	10

TABLICA IV.
Skład chemiczny popiołu torf. w %/0

Torf	Zawartość popiołu czyst. w %/0 abs. s. m.	%/0 abs. s. m. torfu				
		P ₂ O ₃	K ₂ O	CaO	R ₂ O ₃	Cu
(NI) Błonie	10.60	0.38	0.43	4.69	3.37	ślady
(NII) Kołbiel	5.70	0.24	0.19	2.30	2.51	„
(W I) Czaplonek	1.15	0.09	0.13	0.30	0.48	
(W II) Braniewo	1.06	0.10	0.09	0.28	0.39	

Z e s t a w i e n i e w y n i k ó w s o r b c j i k a t i o n u m i e d z i
p r z e z t o r f y .

Dane liczbowe, dotyczące sorbcji kationu miedzi przez poszczególne torfy, przedstawione są tabelarycznie, w jednakowy dla wszystkich torfów sposób.

W tablicach tych umieszczono kolejno normalność stosowanego roztworu siarczanu miedzi, zawartość kationu miedzi w tym roztworze przed sorbcją i po sorbcji i procentową wielkość sorbcji. Podano również ilości zaabsorbowanych kationów miedzi na 100 gr. ab. s. masy torfów, w miligramach i w milirównoważnikach (tabl. Nr 5). Przypatrując się danym, umieszczonym dla poszczególnych torfów w tablicy 6, oraz wykresowi Nr I, widzimy, że torfy niskie sorbują zdecydowanie większe ilości miedzi, aniżeli torfy wysokie. Poza tym występuje zupełnie wyraźnie zależność sorbcji miedzi od stopnia rozkładu torfów.

TABLICA Nr 5.

Torf niski I Błonie—Topola

(próbki o wadze 10 g., zawierające po 4.45 g absolutnie suchej masy torfu)

L. p.	Normalność roztworu n. $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	b Zawartość początkowa mg Cu w 250 cm^3 roztworu	c Zawartość mg Cu w roztworze po sorbencji	Sorbacja Cu w %	100 g. torfu abs. such. sorb. Cu.		
					w mg	milirównow.	% wagi torfu
1	0,1	807,5	567,0	29,77	5404	170,0	5,40
2	0,05	403,7	174,0	56,89	5162	162,4	5,16
3	0,02	161,5	5,8	96,41	3499	110,1	3,49
4	0,01	80,7	—	100,00	1813	57,6	1,81

Torf niski II Kołbiel

(próbki o wadze 10 g zawierające 3,75 absolutnie suchej masy torfu)

1	0,1	807,5	720,7	10,75	2315	72,9	2,31
2	0,05	403,7	324,1	20,46	2203	69,3	2,20
3	0,02	161,5	88,3	45,07	1928	66,7	1,93
4	0,01	80,7	20,4	74,72	1608	50,9	1,61

Torf wysoki I Czaplonek.

(próbki o wadze 10 g zawierające 3,9 g absolutnie suchej masy torfu)

1	0,1	807,5	749,9	7,32	1515	47,7	1,52
2	0,05	403,7	355,0	12,02	1244	39,1	1,24
3	0,02	161,5	124,2	22,42	954	30,0	0,95
4	0,01	80,7	47,5	41,02	851	26,7	0,85

Torf wysoki II Braniewo

(próbki o wadze 10 g zawierające 5 gr absolutnie suchej masy torfu)

1	0,1	800,8	741,6	7,39	1184	37,2	1,18
2	0,05	400,4	348,1	13,06	1046	32,9	1,05
3	0,02	160,2	117,4	26,71	856	26,9	0,86
4	0,01	80,1	41,2	48,74	778	24,5	0,78

Uderza nas fakt, że zarówno niskie, jak i wysokie torfy więcej rozłożone sorbowały większe ilości miedzi od torfów mniej rozłożonych. Celem szybszego zorientowania się w przebiegu sorbcji miedzi w zależności od koncentracji stosowanych roztworów, przytaczamy poniżej zbiorową tablicę nr 6, w której umieszczone zostały ilości zasorbowanej miedzi z roztworów 0,1N i 0,01N siarczanu miedzi, jako roztworów krańcowych.

TABLICA Nr 6.

Ilość zaabsorbowanej miedzi przez badane torfy

L. p.	Torf	Ilość zaabsorbowanej miedzi (Cu.)			
		w g. na 100 g. absolut suchej masy torfowej		w ‰ od pierwotnej ilości miedzi w roztworze	
		z roztw. 0,1 n	z roztw. 0,01 n	z roztw. 0,1 n	z roztw. 0,01 n
1	niski I	5,40	1,81	29,77	100,00
2	niski II	2,32	1,61	10,75	74,22
3	wysoki I	1,52	0,85	7,32	41,02
4	wysoki II	1,18	0,78	7,39	48,74

Przypatrując się danym analitycznym tablicy nr 6., widzimy, że wagowo (na 100 gr. ab. s. m.) sorbcja w torfach wahała się od 1,18 do 5,4 g. (z roztw. 0,1 N) i od 0,78 do 1,81 (z roztw. 0,01 N). Procentowo zaś (do ilości miedzi w stosowanym roztworze) sorbcja miedzi wahała się od 7,32% do 29,77% (z roztw. 0,1 N) i od 41,02% do 100% (z roztw. 0,01 N). Wynika więc z tego, że z roztworów bardziej skoncentrowanych wagowo miedź była sorbowana w ilościach większych, natomiast odwrotnie jest jeśli chodzi o stosunki procentowe w odniesieniu do ilości miedzi w roztworze. Miedź była sorbowana przez wszystkie torfy w większych ilościach z roztworów rozcieńczonych. Z naszych doświadczeń wynika, że torfy mogą zaabsorbować poprostu ogromne ilości miedzi. Jeśli 100 gr absolutnie suchego torfu niskiego (nawozy miedziowe stosowane są przeważnie na torfach niskich) z roztworu 0,01 N sorbowało 1,81 gr kationu miedzi, to wobec tego warstwa orna torfu z jednego ha (o wadze 300.000 kg) w przeliczeniu na abs. such. masę zaabsorbuje 20.000 kg siarczanu miedzi. (CuSO₄ · 5H₂O). Zrozumiałą jest rzeczą, że nasze rozważania liczbowe posiadają charakter raczej teoretyczny i nie zajdzie potrzeba w praktyce rolniczej stosowania tak wysokich dawek. Biorąc jednak pod uwagę ogromną zdolność sorbcyjną torfów względem miedzi, możemy wysnuć wniosek, że kationy miedzi wchodzi do kompleksu sorbcyjnego torfów z dużą energią, gdzie są wiązane przez koloidy torfowe. Z kompleksu sorbcyjnego torfów miedź powoli ulega uruchamianiu i prawdopodobnie stopniowo, z pewną trudno-

ścią, przechodzi do roztworu torfowego. Tym możemy tłumaczyć, że stosowanie wysokich dawek na torfach nawozów miedziowych nie działa toksycznie na rośliny. Praktyka rolnicza obawia się przenawożenia miedzią torfów i na skutek tego często stosowane są dawki nawozów miedziowych zbyt małe (20—40 kg $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ /ha), nie wystarczające. Jeżeli potraktujemy nawożenie torfów miedzią jako ich fizyko-chemiczną meliorację (zgodnie z poglądem Prianisznikowa), to dawki nawozów miedziowych muszą być stosowane o wiele większe, zwłaszcza w pierwszych latach na dopiero co wziętych pod uprawę torfowiskach.

Ciekawe pod tym względem doświadczenia przeprowadzone były przez Musierowicza (17). Autor ten stwierdził, że pewne ujemne działanie na wzrost roślin dużych dawek siarczanu miedzi na torfach obserwuje się dopiero przy wniesieniu 8000 kg/ha $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. Natomiast już bardzo dużą depresję w rozwoju roślin powodowała dawka siarczanu miedziowego, wynosząca aż 12.000 kg/ha.

Streszczając się, możemy powiedzieć:

- 1) sorbcja miedzi uzależniona jest od stopnia humifikacji torfów. Torfy więcej rozłożone sorbuja miedź w większych ilościach;
- 2) bezwzględne ilości zaabsorbowanej miedzi, przeliczone na 100 gr ab. s. m. torfu wzrastają ze zwiększeniem koncentracji roztworów, czyli ze wzrostem zawartości miedzi w roztworze;
- 3) procentowe ilości zaabsorbowanej miedzi (w stosunku do początkowej ilości) wzrastają w miarę rozcieńczenia roztworem;
- 4) przy stosowaniu normalnych dawek nawozów miedziowych na torfach nie może istnieć obawa zatrucia roślin miedzią;
- 5) nasuwa się przypuszczenie, że jest możliwość opracowania metody oznaczania stopnia rozkładu torfu na podstawie ilości zaabsorbowanej miedzi.

Wpływ koncentracji roztworów siarczanu miedzi na przebieg sorbcji miedzi w torfach w świetle równania Freundlicha

Równanie Freundlicha zupełnie dobrze odpowiada wynikom eksperymentalnym w wypadku stosowania słabych roztworów. Zadaniem tego równania jest ujęcie w postaci formuły matematycznej zależności pomiędzy koncentracją soli w roztworze, a wielkością sorbcji. Wyniki obliczeń przytoczone są w tablicy Nr 7; izotermi sorbcji podają wykresy Nr I i II.

Zestawienie wyników sorbcji do wzoru równania Freundlicha w postaci logarytmicznej

TABLICA Nr 7.

Sorbca miedzi przez torf niski I. Błonie—Topola.

(próbki o wadze 10 g zawierające 4,45 g absolutnie suchej masy torfu)

L. p.	a = ilość Cu zasorbowanej przez 1 g tortu absolutnie suchego		c = ilość Cu w 1 cm ³ roztworu po sorbcji	
	a	lg a	c	lg c
1	0,05404	--- 1,2673	0,002268	--- 1,6444
2	0,05162	--- 1,2673	0,000696	--- 2,1574
3	0,03499	--- 1,4561	0,000232	--- 3,6345
4	0,01813	--- 1,7416	0,0	

Torf niski II — Koźbiel.

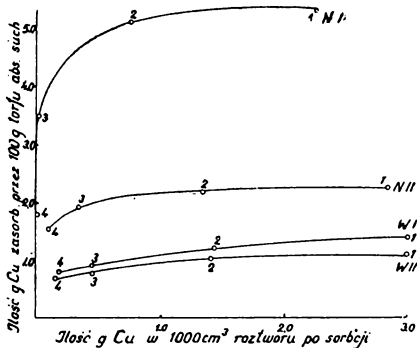
1	0,02315	--- 1,6354	0,002883	--- 2,5402
2	0,02203	--- 1,6570	0,001284	--- 2,8914
3	0,1928	--- 1,7149	0,0003532	--- 3,5965
4	0,01608	--- 1,7937	0,0000816	--- 4,0993

Torf wysoki I — Czaplnek

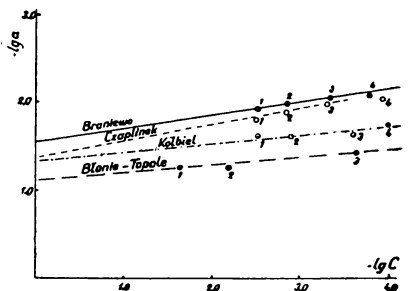
1	0,01515	--- 1,8196	0,002992	--- 2,5240
2	0,01244	--- 1,9052	0,001420	--- 2,8477
3	0,00954	--- 2,0205	0,0004368	--- 3,3038
4	0,00851	--- 2,0701	0,000190	--- 3,7212

Torf wysoki II — Braniewo

1	0,01184	--- 1,9266	0,002966	--- 2,5278
2	0,01046	--- 1,9815	0,001392	--- 2,8564
3	0,00856	--- 2,0675	0,0004696	--- 3,3283
4	0,00778	--- 2,1089	0,0001648	--- 3,7830



Wykres I. Izotermy sorbcji Cu w torfach.



Wykres II. Izotermy sorbcji Cu w torfach — w siatce logarytmicznej.

Elektrodializa torfów, nasyconych miedzią

Metoda określania zaabsorbowanych kationów, anjonów, lub też ogólnej sumy zasad wymiennych drogą elektrodializy polega na tym, że kationy wymienne zastępuje jon H wody. Proces ten przebiega w sposób następujący: niewielka ilość drobin wody podlega dysocjacji na jony H i OH. Jon H wyciska z gleby (desorbuje) zaabsorbowane kationy, które dzięki prądowi elektrycznemu ulegają dyfuzji i wędrują przez membranę do katody, aniony zaś idą do anody. W dializacie katodowym za pomocą miareczkowania słabym kwasem o znanym mianie oznaczamy ogólną sumę desorbowanych kationów. W dializacie anodowym za pomocą miareczkowania zasadą o znanym mianie można oznaczyć ogólną sumę anionów.

Przy stosowaniu elektrodializy nie dodajemy do badanych torfów żadnych innych składników; dializat wolny jest od nadmiaru soli w porównaniu z przemywaniem torfu chociażby BaCl_2 ; desorbowane jony usuwane są ze sfery działania masy torfowej do naczyń katodowych i anodowych.

Zastosowaliśmy tę metodę dla określenia szybkości i wielkości desorbcji kationów miedzi; poza tym chodziło nam o uchwycenie ruchliwości poszczególnych frakcji zaabsorbowanych przez torfy kationów miedzi. Ruchliwością kationów nazywamy (6) desorbcję kationów, wyrażoną w %% ich ilości zaabsorbowanych. Poznanie ruchliwości poszczególnych zaabsorbowanych kationów lub poznanie ruchliwości poszczególnych frakcji zaabsorbowanego tego samego kationu może mieć poważne znaczenie w praktyce nawożenia. Zdając sobie sprawę z ruchliwości tych lub innych kationów soli nawozowych, możemy do pewnego stopnia przewidzieć, czy kation stosowanej soli nawozowej zostanie wypłukany z górnych warstw torfu lub gleby, czy też może być zaabsorbowany przez kompleks sorbcyjny mniej lub więcej trwale. Niejednakowe zachowanie się zaabsorbowanych kationów, niejednakowa ich ruchliwość i desorbcja stwierdzone zostały przez Giedrojcia i inn. (2, 5, 12, 13). Wskutek tego niektórzy uczeni (6) wszystkie zaabsorbowane katony dzielą na 4 grupy:

1) kationy, wchodzące w skład siatki krystalicznej miceli koloidów, które są unieruchomione całkowicie;

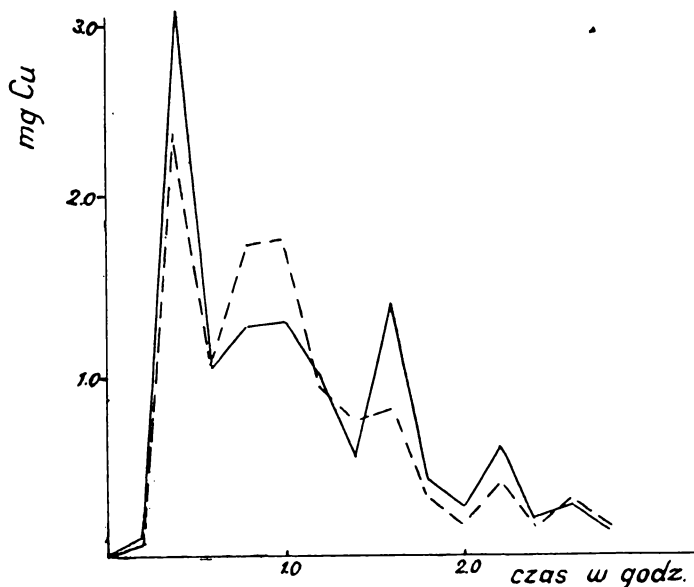
2) kationy niewymienne, których nie można usunąć z kompleksu sorbcyjnego roztworami elektrolitów;

3) kationy wymienne, lecz mocno związane przez koloidy kompleksu sorbcyjnego, wskutek czego są one mało ruchliwe i słabo desorbowane przy elektrodializie;

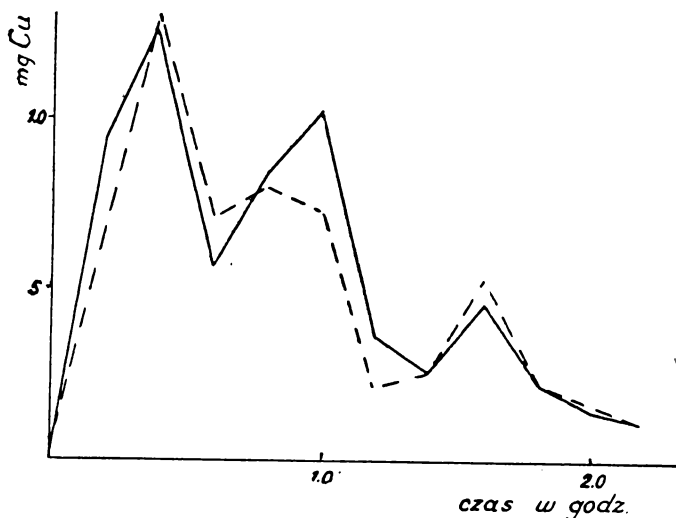
4) kationy wymienne, luźnie związane w zewnętrznej warstwie dyfuzyjnej miceli koloidów, w wyniku czego łatwo są desorbowane przy elektrodializie.

Desorbcja za pomocą elektrodializy poszczególnych portii. zaabsorbowanego kationu może nam wykazać różny stopień wiązania sorbowanych kationów, a tym samym określić naturę i rodzaj sorbcji.

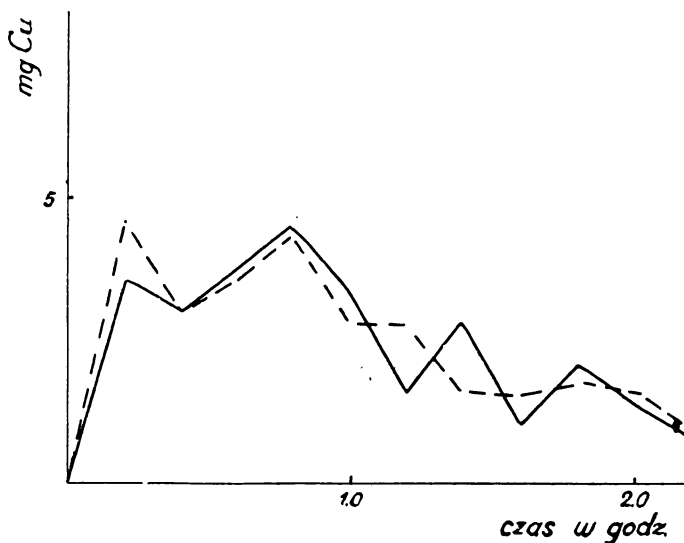
Chcąc więc wyjaśnić, z jakim rodzajem sorbcji miedzi mamy do czynienia w torfach, podaliśmy badane torfy, nasycone miedzią elektrodializie. Posługiwaliśmy się aparatem konstrukcji Maksimowa (12). Elektrodializę przeprowadzono w ściśle identycznych warunkach, przy stałym napięciu 100 V. Próbkę torfów (w podwójnych powtórzeniach) wagowo zawsze odpowiadały 2,5 g abs. s. m. torfów. Elektrodializę przerywano z chwilą stwierdzenia, że ilość wydzielonej miedzi w dwugodzinnym okresie działania prądu jest nieznaczna, czyli, praktycznie rzecz biorąc, wydzielanie kationu miedzi ustawało. Podczas przebiegu elektrodializy, dializaty zmieniano i analizowano na zawartość miedzi co 2 godziny. Ze względu na brak miejsca nie przytaczamy tabel z liczbowymi danymi poszczególnych analiz, a otrzymane wyniki zamieszczamy w postaci krzywych (wykresy Nr III, IV, V i VI). Przebieg desorbcji (wydzielanie się) kationów miedzi z równoległych próbek torfu, jak to widzimy na załączonych krzywych, nie był jednakowy. Wyniki jednak końcowe elektrodializy w równoległych próbkach torfu można przyjąć za jednakowe, ponieważ różnica w zawartości wydzielonych kationów miedzi wynosiła za cały okres zaledwie kilka miligr. miedzi, leżących zresztą w granicach błędu



Wykres III. Ilości wydzielonej Cu w poszczególnych dwugodzinnych okresach elektrodializy. Torf niski I — Błonie Topole.



Wykres IV. Ilości wydzielonej Cu w poszczególnych dwugodzinnych okresach elektrodializy. Torf niski II — Kotbiel.



Wykres V. Ilości wydzielonej Cu w poszczególnych dwugodzinnych okresach elektrodializy. Torf wysoki I — Czaplinek.

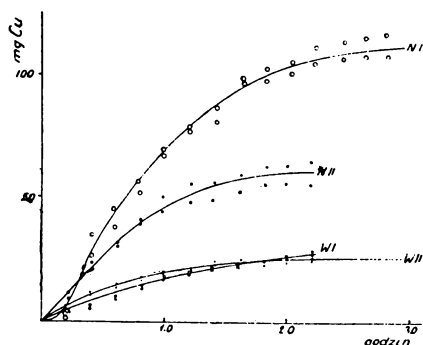
analitycznego. Niejednakowy zaś przebieg procesu wydzielania kationu miedzi tłumaczymy różną powierzchnią zbiorową drucianych elektrod platynowych. Przypatrując się krzywom (wykr. III, IV i V), widzimy, że w pierwszych 6 godzinach elektrodializy została wydzielona większa ilość zaabsorbowanych kationów miedzi ($\pm 50-60\%$). Grupą tych kationów



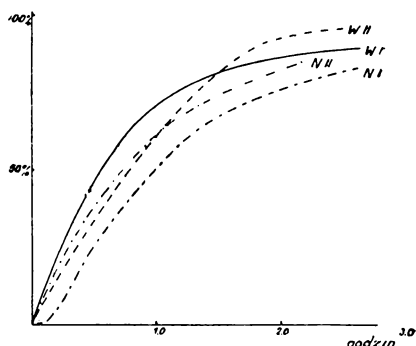
Wykres VI. Ilości wydzielonej Cu w poszczególnych dwugodzinnych okresach elektrodializy. Torf wysoki II — Braniewo.

należy prawdopodobnie do 1-szej frakcji wymiennych kationów miedzi, luźnie związanych w warstwie dyfuzyjnej. W następnych godzinach elektrodializy prąd widocznie zaczyna oddziaływać na kationy miedzi również wymienne, lecz mocniej związane i znajdujące się w warstwie jonowej nieruchomej, wskutek czego desorbcja kationów spada. Należy przy tym zaznaczyć, że elektrodializa była przeprowadzana z przerwami (np. noc). Oczywiście, że dializat wtenczas usuwano. Wydaje się nam, że w czasie przerwy w układzie koloidalnym masy torfowej ustala się pewna równowaga. Frakcje kationów trudniej wymiennych z warstwy jonowej nieruchomej dysocjowały wtedy do warstwy defuzyjnej, dążąc w ten sposób do zachowania naturalnej równowagi układu koloidalnego. Zawartość kationów wymiennych miedzi w warstwie dyfuzyjnej była w tym wypadku o wiele mniejsza, wskutek czego wysokość nowego wierzchołka krzywej nie dorównywała wysokości wierzchołków poprzednich. W dalszym okresie elektrodializy desorbcja kationów silnie spadała, a krzywe dążyły do kierunku równoległego do osi X-ów. Stwierdziliśmy ciekawą rzecz przy przeprowadzaniu elektrodializy torfów wysokich, a mianowicie zjawisko elektroosmozy, t.j. wędrowania wody z naczynia anodowego do naczynia katodowego.

Przechodzimy obecnie do omówienia wykresu Nr VII, krzywe którego zobrazują nam ogólną ilość wydzielonej miedzi w zależności od czasu trwania elektrodializy. Otóż z przebiegu krzywych (wykres VII) wynika, że przyrost ilości desorbowanych kationów miedzi na torfach wysokich następował łagodnie, dając na wykresie linię bardziej poziomą. Nato-



Wykres VII. Ilość wydzielonej Cu w zależności od czasu trwania elektrodializy.



Wykres VIII. Wydzielanie się Cu w procentach całkowitej ilości zasorbowanej.

miast przy elektrodializie torfów niskich przyrost zdesorbowanych kationów zachodził bardzo energicznie, zwłaszcza intensywne zjawisko to występowało w wypadku torfu niskiego N I. Według ilości wydzielonej miedzi, próbki torfu układają się w następujący szereg: NI, NII, WI, WII, W tablicy Nr 8 i wykresie VIII uwidoczniła została desorbcja kationów miedzi w % od całkowitej ilości kationów zaabsorbowanych.

Tablica Nr 8.

Ilości desorbowanych kationów miedzi (Cu) wydzielonych zapomocą elektrodializy.

Torfy	Ilość zaabsorb. miedzi (Cu) w mg	Wydzielono miedzi (Cu)		Pozostałość miedzi (Cu) w kompl. sorbc. torfu w $\frac{0}{0} \frac{0}{0}$ od ilości zasorbowanych
		w mg	w $\frac{0}{0} \frac{0}{0}$ od ilości zaabsorbowanych	
NI Bł. Topola	138,6	110,0	80,0	20,0
NII Koźbiel	74,2	58,4	78,7	21,3
WI Czaplinek	32,2	29,6	91,8	8,2
WII Braniewo	29,4	28,1	95,5	4,5

Z tablicy Nr 8 i wykresu Nr VIII widzimy, że największa desorbcja kationu miedzi występowała w torfach wysokich (W I 91, 8; W II 95, 5% od ilości zasorbowanych). Zjawisko to stanie się dla nas zupełnie zrozumiałe, jeżeli przypomnimy sobie, że stopień rozkładu torfów wysokich był nieznaczny, na skutek czego wiązanie kationów miedzi w kompleksie było luźne, w wyniku czego frakcja kationów znajdowała się w stanie łatwym wymiennym, a więc sorbcja miedzi w torfach wysokich w 95% miała charakter sorbcji wymiennej. Co zaś dotyczy torfów niskich NI i NII, desorbcja kationów miedzi w nich była znacznie mniejsza i wynosiła dla

torfu NI 80%, dla torfu NII — 79%, od ilości kationów zaabsorbowanych. Wynika więc z tego, że w torfach niskich w 80% miała miejsce sorbcja wymienna i w 20% sorbcja o charakterze prawdopodobnie chemicznym.

Nasze wnioski, dotyczące desorbcji kationów za pomocą elektrodializy, można sformułować w sposób następujący:

1) desorbcja zasorbowanej miedzi występuje jakby poszczególnymi frakcjami, przy czym frakcja wydzielonych kationów miedzi w pierwszych godzinach elektrodializy jest największa;

2) W torfach wysokich zaabsorbowana miedź znajduje się prawie wyłącznie (95%) w stanie łatwo-wymiennym;

3) w torfach niskich zaabsorbowane kationy miedzi znajdują się w większej części w stanie wymiennym (80%), mniejsza zaś część ich prawdopodobnie jest zasorbowana chemicznie (20%).

P o r ó w n a n i e z w y k ł e j m e t o d y c h e m i c z n e j z e l e k t r o d i a l i z ą

Obecnie istnieje wiele zwykłych metod chemicznych do oznaczania ilości kationów wymiennych w glebie; niektóre z tych metod były porównywane przez nas (13) z elektrodializą. Chcąc porównać ilości wydzielonych wymiennych kationów miedzi za pomocą elektrodializy z ilością ogólnych kationów zwykłą metodą chemiczną, przeprowadziliśmy wypieranie zaabsorbowanej miedzi w badanych torfach roztworem chlorku barowego. Postępowaliśmy w sposób następujący: nasycone próbki torfów zlewano w kolbach Stohmana 250 cm³ In roztworu chlorku barowego, pozostawiono w spokoju przez jedną dobę i wyrzäsano następnie przez dwie godziny na aparacie rotacyjnym. Następnie sączono i w przesączu oznaczano ilość miedzi, wypartej przez bar. Porównanie wyników obrazuje tablica Nr 9.

T a b l i c a N r 9.

Porównanie ilości wypartej miedzi (Cu) za pomocą elektrodializy i chlorku barowego (BaCl₂) z torfów sorbcyjnie nasyconych miedzią.

Torf	Ilość zasorb. miedzi (Cu)	Ilości wypartej miedzi (Cu) w mg		Ilości wypart. miedzi w % _{0,0} od zaabsorbowanej	
		BaCl ₂	elektrodial.	BaCl ₂	elektrodial.
N I	138,6	62,1	110,0	44,8	80,0
N II	74,2	42,0	58,4	56,6	78,7
W I	32,2	28,5	29,6	88,6	91,8
W II	29,4	27,8	28,1	94,5	95,4

Z danych powyższej tablicy widzimy, że wyniki, otrzymane drogą elektrofiltracji i drogą wypierania za pomocą chlorku barowego, są bardzo do siebie podobne dla torfów wysokich. Wyniki te potwierdzają nasze przypuszczenia, że w torfach wysokich przebieg sorbcji miedzi posiada charakter prawie wyłącznie wymienny. Natomiast w torfach niskich również jednorazowe traktowanie ich chlorkiem baru spowodowało wyparcie zaabsorbowanych kationów miedzi w ilości znacznie mniejszej, a mianowicie: z torfu N I za pomocą BaCl_2 wyparte zostało 44,8% kationów miedzi od ilości zaabsorbowanej, z torfu zaś N II — 56,6% od ilości kationów zaabsorbowanych. Należy przypuszczać, że z torfów niskich BaCl_2 zdołał wycisnąć pierwszą frakcję luźnie związanych wymiennych kationów miedzi, lecz nie zdołał już wycisnąć z drugiej frakcji również wymiennych kationów, znajdujących się w warstwie jonowej nieruchomej miceli koloidów torfowych. Ażeby zbadać czy dalsze działanie chlorkiem baru na zasorbowane przez torf kationy miedzi zwiększy ich desorbcję, próbki torfu wysokiego i niskiego nasycone miedzią traktowaliśmy chlorkiem baru w sposób wyżej opisany 4-krotnie.

Wyniki desorbcji podaje tablica Nr 10.

T a b l i c a N r 10.

Ilości wypartej miedzi z torfów sorbcyjnych nasyconych przy wielokrotnym traktowaniu chlorkiem barowym.

Rodzaj torfu	niski I		wysoki I	
Zasorbował miedzi	276 mg = 100 ^{0/0}		73,6 mg = 100 ^{0/0}	
Chlorek baru wyparł miedzi w ^{0/0} ilości zasorbowanej:		łącznie		łącznie
za I potraktowaniem	45,00 ^{0/0}	45,00 ^{0/0}	71,87 ^{0/0}	71,87 ^{0/0}
za II „	12,32 ^{0/0}	57,32 ^{0/0}	14,84 ^{0/0}	86,71 ^{0/0}
za III „	1,30 ^{0/0}	58,62 ^{0/0}	1,31 ^{0/0}	88,03 ^{0/0}
za IV „	ślady	58,62 ^{0/0}	ślady	88,03 ^{0/0}

Widzimy więc, że kilkakrotne działanie chlorkiem baru na zasorbowane przez torf kationy miedzi w istocie zjawiska desorbcji nie zmienia. Charakter tego zjawiska został już właściwie określony bezpośrednio po jednorazowym potraktowaniu chlorkiem baru badanych na desorbcję torfów. Ilości wypartej miedzi otrzymane za pomocą BaCl_2 odpowiadają ilości miedzi, wypartej przez elektrodializę w pierwszych sześciu godzinach. Streszczając się, możemy powiedzieć, że:

1) desorbcja kationów wymiennych na drodze elektrodializy równa się w wypadku torfów wysokich desorbcji kationów wymiennych za pomocą BaCl_2 ;

2) desorbcja kationów wymiennych miedzi drogą elektrodializy z torfów niskich jest znacznie większa od desorbcji kationów z tychże torfów przeprowadzonej przy pomocy wypierania chlorkiem baru.

A. MAKSIMOW i H. OKRUSZKO
(Central College of Agriculture, Warsaw)

ABSORPTION AND ELECTRODIALYSIS OF COPPER IN PEAT SOILS

S u m m a r y

The authors conducted a laboratory experiment to study the absorption of copper by peat. Four different kinds of peat were saturated with solutions of Cu SO_4 of various concentrations, and the absolute and relative amounts of absorbed copper cations were determined. Afterwards the cations of copper absorbed by the peat were subjected to a process of desorption by electro dialysis and chemically by the use of BaCl_2 . The results obtained were as follows:

1) The amount of absorption of copper by different kinds of peat increased with the degree of decomposition of the peat.

2) The absolute amounts of copper absorbed by 100 grams of dry peat increased with higher concentration of copper in the solutions.

3) The relative amounts of absorbed copper increased with the degree of dilution of the solutions.

4) There is no danger of plants being poisoned by the application of normal amounts of copper fertilizers on peat and muck soils, owing to the great copper absorption capacity of these soils.

5) It seems possible that a method could be evolved for determining the degree of decomposition of peat by measuring the amount of copper absorbed.

6) The desorption by electro dialysis of copper cations in high peat amounted to 95%; in such cases the absorption is almost entirely of the exchange type.

7) The absorption of copper agreed with the Freundlich equation (graph N. 1—2).

8) From low peat the desorption process by electro dialysis recovered 80% of the absorbed copper cations; in this case besides the exchange absorption, probably chemical absorption took place also (20%) (graph N. 3—4).

9) In the desorption of copper cations from high peat similar results were obtained both by the electro dialysis and the chemical method.

10) The desorption of copper cations from low peat was greater with the electro dialysis method than it was with the chemical method.

LITERATURA

1. Antipow - Karatajew N. — Poczwowiedienie Nr 11 (1947) 650.
2. Antipow - Karatajew N. — Trudy Poczwowiennogo Inst. im. Dokuczajewa. 8 (1939).
3. Freundlich H. — Kapillarchemie, Lipsk (1922) 153.
4. Gedrojć K. — Uczenie o pogłotitielnoj sposobnosti poczw. Moskwa. (1932) 201.
5. Gedrojć K. — Udobrenije i urozaj 6 (1930).
6. Gorbunow N. — Pogłotitielnaja sposobnosti poczw. i jej priroda. Moskwa (1948) 215.
7. Hillebrand W. — Praktyczeskoje rukowodstwo po nieorganiceskomu analizu. Moskwa (1937) 976.
8. Hissink D. — Base Exchange in Soils. Trans. Far. Soc. (1925).
9. Kappen H. i Heimann H. — Zeit. f. Pflanzenern. u. Düng. A. 1 (1926).
10. Maksimow A. — Mikroelementy i mikronawozy, Warszawa. (1949) 286.
11. Maksimow A. — Sorbcja i kwasowość gleb. Warszawa. (1937) 149.
12. Maksimow A. — R. N. R. i 34 (1933) 27
13. Maksimow A. — Acta Soc. Bot. Pol. 13 (1936).
14. Maksimow A. — Inżynieria rolna 6 (1931) 12.
15. Mattson A. — Poczwiennyje kołoidy. Moskwa. (1938) 430.
16. Musierowicz A. — R. N. R. i L. 29 (1933) 329.
17. Musierowicz A. — R. N. R. i L. 50 (1948) 51.
18. Musierowicz A. Absorbcyjne własności gleb. Warszawa. (1947) 34.
19. Musierowicz A. — Koloidy glebowe. Warszawa (1947) 53.
20. Prianisznikow D. — Agrochimia. Moskwa (1940) 429.
21. Rademacher B. — Bodenkunde und Pflanzenern. 19 (1940) 60.
22. Rydaleckaja M. i Tiszczeko B. Poczwowiedienije N 10 (1944).
23. Świętochowski B. — Zarys uprawy torfowisk niziny. Warszawa (1935) 121.
24. Świętosławski W. — Chemia fizyczna. 2 (1924) 432.
25. Stadnikow F. — Chimia torfu. Moskwa (1930) 130.
26. Struszyński M. — Analiza chemiczna ilościowa. Warszawa 2 (1948) 385.
27. Tacke B. — Neue Erfahrungen auf dem Gebiete der Moor- und Heidenkultur des Grünland. (1924).
28. Teahle T. — Journ. Dept. Agr. West. Austral. 19 (1942) 71.
29. Wiegner G. — Koloid Zeitschrift 36 (1925).
30. Wiegner G. i Jenny U. — Zeit. f. Pflanz. Düng. d. Bodenk. A. 6 (1929).
31. Zieniuk A. — Miednyje udobrenja. Moskwa (1937) 92.