

ST. MOSKAL

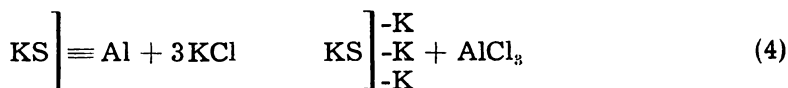
GLIN RUCHOMY W GLEBACH KWAŚNYCH I METODY JEGO OZNACZANIA

(z Zakładu Chemii Rolnej SGGW w Warszawie. Referat wygłoszony na Zjeździe
PTG — Kraków 1952 r.)

Glin jest jednym z najbardziej pospolitych pierwiastków skorupy ziemskiej. Procentowa zawartość tego pierwiastka w powierzchniowej części globu ziemskiego wynosi 7,8% (w przeliczeniu na Al_2O_3 14,74%). Występuje on w bardzo licznych bo aż 250 związkach chemicznych, głównie jednak w postaci glinokrzemianów.

Na skutek wietrzenia chemicznego, to jest procesów rozpuszczania, hydratacji, hydrolizy, karbonatyzacji, glinokrzemiany ulegają ciąglemu i coraz dalszemu rozpadowi. Między innymi takie procesy rozpadu zachodzą i w procesie bielicowania. Cechą charakterystyczną procesu bielicowania jest hydroliza związków mineralnych w środowisku kwaśnym (10). Przy wypieraniu z gleb kationów o charakterze zasadowym kompleks sorbcyjny tych gleb wzbogaca się w jon wodorowy. Przy pewnym nasyceniu glebowego kompleksu sorbcyjnego jonami wodoru zaczyna się proces dyspersji tego kompleksu, a wchodzące w jego skład kwaśne glinokrzemiany ulegają częściowemu rozpadowi, dając między innymi produktami rozpadu $\text{Al}(\text{OH})_3$, a także inne związki zawierające glin. Próchnica, która w warunkach procesu bielicowania jest kwaśna i silnie zdyspergowana działa na powstałe przy rozpadzie związku jako koloid ochronny i ułatwia ługowanie tych związków przez wodę. Wskutek procesu bielicowania ilość glinu ogólnego w glebach zmniejsza się. A. A. Szmuk (15) podaje dla bielicy z okolic Wołogoska 7,34% Al_2O_3 ogólnego. Część związków glinu stanowiących produkt wspomnianych procesów wietrzenia, zostaje zasorbowana przez glebowy kompleks sorbcyjny. Obecność w glebie powstałych przy wietrzeniu kwaśnych glinokrzemianów i zasorbowanych jonów glinowych powoduje, przy działaniu na glebę roztworem KCl , ukazanie się jonów glinowych w wyciągu. Te jony Al^{+++} , zjawiające się w wyciągu glebowym, nazywane są glinem ruchomym lub wymiennym.

Dotychczas nie rozstrzygnięto, czy pojawienie się jonu Al^{+++} w wyciągu glebowym, powodowane jest tylko zwykłą wymianą między jonami K^+ z roztworu KCl , a jonami Al^{+++} z glebowego kompleksu sorbcyjnego w myśl reakcji:



czy też i na skutek rozpadu nietrwałych kwaśnych glinokrzemianów (1).

Glin ruchomy pomimo tego, że stanowi nieznaczną część ogólnej ilości tego pierwiastka w glebie, ma dla rolnictwa duże znaczenie.

Badania moje wykazały, że w naszych glebach glin ruchomy może już występować, jeżeli pH KCl gleby jest niższe od 5.0, a pH H₂O niższe od 6.0. Powszechnie występuje on jednak dopiero w glebach gdzie pH KCl jest niższe od 4.5, a pH H₂O niższe od 5.5.

Kwasowość wymienna gleb nie zawierających Al ruchomego jest mała i wynosi < 0,2 mil. równ. na 100 g gleby nawet wtedy gdy bierzemy pod uwagę nie tylko kwasowość powstałą z wymiany między kompleksem sorbcyjnym a roztworem KCl, ale także kwasowość powodowaną obecnością w glebie kwasów i kwaśnych soli.

Analizy kilku gleb zawierających glin ruchomy wykazały, że jeżeli kwasowość gleby obniży się do pH H₂O 4.8, a pH KCl jest niższe od 3.9 glin zjawia się już i w wyciągu wodnym.

O. C. Magistad (8) w swej pracy o zawartości glinu w roztworze glebowym pisze, że zależy ona od ilości i rodzaju związków glinowych obecnych w glebie i od reakcji gleby. Pojawienie się glinu w roztworze glebowym uważa on za wynik działania kwasów nieorganicznych na łatwo rozpuszczalne związki glinu np. na hydrargilit (gibbsyt).

Badania W. H. Pierre (12) i współpracowników nad zawartością glinu w roztworach glebowych wykazały, że przy tej samej reakcji może być różna koncentracja glinu w roztworze glebowym. Gleby o wysokiej zawartości materii organicznej, zawierają przy danym pH dużo mniej glinu w roztworze aniżeli gleby o niskiej zawartości związków organicznych. Zwiększenie koncentracji rozpuszczalnych soli w glebie, podwyższa zawartość glinu w roztworze glebowym.

Zagadnieniem glinu ruchomego zajmują się gleboznawcy, fizjologzy i chemicy rolni. Tak powszechne zainteresowanie się glinem ruchomym w świecie naukowym powodowane jest tym, że związany jest z nim cały szereg zagadnień.

Pierwszym takim zagadnieniem jest pytanie, czy ruchomy glin powoduje zjawisko kwasowości wymiennej i czy szkodliwe działanie tej kwasowości wywołane jest obecnością ruchomego glinu, czy też jonów H⁺. Poglądy co do roli glinu w powstawaniu kwasowości wymiennej są bardzo różne. K. Gedroń w swoich pierwszych pracach, D. Hissink, C. Wagner, R. Bradfield twierdzą, że kwasowość wymienna powodowana jest tylko obecnością jonów H⁺ w kompleksie sorbcyjnym gleby i przejściem ich do wyciągu przy traktowaniu gleb solami obojętnymi — a po-

jawienie się glinu w wyciągu jest zjawiskiem wtórnym. O. Daikuhara, W. A. Czernow, H. Kappen, w swoich pierwszych pracach, A. W. Sokołow, P. Vageler i M. Trennel utrzymują, że o kwasowości wymiennej decydują tylko jony Al^{+++} kompleksu sorbcyjnego zdolne do wymiany (10,4). N. S. Aleszin i L. I. Aleksina (1) twierdzą, że jony Al^{+++} przechodzą do roztworu nie drogą wymiany, a przez rozpad kwaśnych glinokrzemianów kompleksu sorbcyjnego. Twierdzenie swoje opierają na pracy W. Kelley i H. Jenny, którzy zwiększyli stopień dyspersji frakcji koloidalnej kwaśnych gleb przez długotrwałe mielenie w młynku kulkowym i otrzymywali przez to zwiększenie kwasowości wymiennej.

Wreszcie J. Mukherjee, B. Chatterjee, K. E. Marshall, R. Gupta, D. L. Askinazi, a w ostatnich pracach także K. Gedroń i H. Kappen zajmują stanowisko pośrednie, twierdząc, że zarówno jony H^+ jak i jony Al^{+++} (3; 4; 9) są przyczyną zjawienia się kwasowości wymiennej.

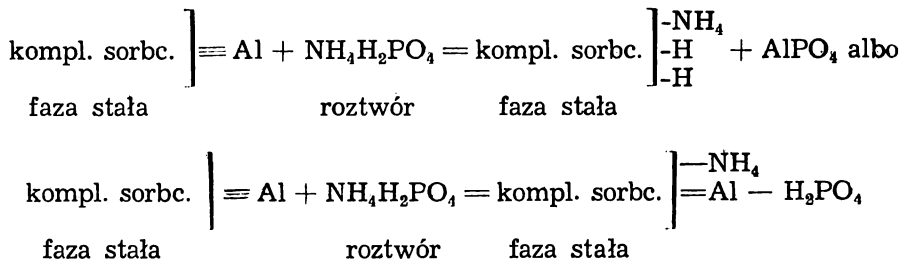
Jeżeli chodzi o szkodliwe działanie kwasowości, to rozległe badania O. C. Magistada (8) wykazały, że zarówno jony H^+ jak jony Al^{+++} działają szkodliwie. Wrażliwość roślin na obecność zarówno jonów H^+ jak i Al^{+++} jest różna.

Drugim zagadnieniem jest kwestia czy, w jakiej koncentracji i w jaki sposób wymienny glin może działać toksycznie na rośliny. Co do tego zagadnienia również panują rozbieżne poglądy: Wszyscy są zgodni co do tego, że glin w większych stężeniach działa szkodliwie na rośliny, a różnice zdań występują co do tego, jakie stężenia mogą być już szkodliwe. Sprawa ta o tyle się komplikuje, że różne rośliny różnie reagują na obecność glinu ruchomego. Najbardziej wrażliwe na obecność ruchomego glinu są lucerna, koniczyna, buraki cukrowe, marchew, pszenica, len i jęczmień. Szkodliwe działanie ruchomego glinu na koniczynę zaczyna się przy koncentracji 3—4 mg tego jonu na 100 g gleby (11). Dużo doświadczeń nad toksycznością glinu na rośliny przeprowadzono w kulturach wodnych.

Jeżeli chodzi o problem w jaki sposób Al^{+++} po przejściu do roztworu glebowego działa szkodliwie na rośliny, to jedni (Pierre, Gołubiew, Ratner, Stuart, Ganża, Burges, Pember twierdzą, że toksyczność glinu ruchomego (Al^{+++}) polega na antagonistycznym działaniu tego pierwiastka w stosunku do fosforu i wiązaniu tego ostatniego w korzeniach, nie wykluczając przy tym szkodliwego działania glinu ruchomego na skutek zmian w budowie korzeni (13, 7, 14, 8). Inni (Magistad, Jerusow, Sokołow, Askinazi, Ligon) uważają, że glin działa szkodliwie bezpośrednio na roślinę (7, 8). Szkodliwe działanie Al^{+++} w roztworze na budowę korzenia polega na jego skracaniu, zmniejszaniu się liczby włókników, grubieniu błon komórkowych, zmianie w związku i przenikliwości protoplazmy, zahamowaniu działalności komórek itp.

Trzecim zagadnieniem jest rola wymiennego glinu w sorbcji kwasu fosforowego. Co do tego zagadnienia też istnieją różne poglądy. Jedni chemicy uważają, że w glebach silnie kwaśnych sorbcja P_2O_5 powodowana jest głównie przez glin ruchomy, inni uważają, że sorbcja ta odgrywa tylko rolę podrzędną. Wielkość a zatem i znaczenie tej sorbcji zależy oczywiście od pH gleby i ilości Al^{+++} (10, 14).

Według A. Musierowicza sorbcja P_2O_5 w glebach kwaśnych zawierających glin wymienny przebiega następująco:



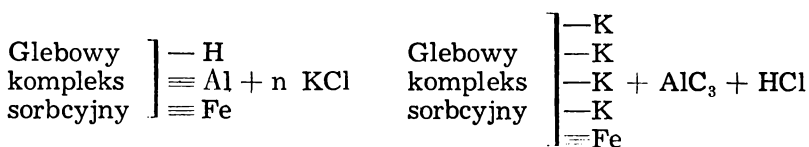
Analizy gleb zawierających glin ruchomy wykazują, że są one z reguły ubogie w fosfor dostępny dla roślin. Również działanie nawozów fosforowych w obecności Al^{+++} jest gorsze. D. L. Askinazi (2) stwierdził słabszy rozkład $Ca_3(PO_4)_2$ w glebach nasyconych jonami Al^{+++} , w stosunku do tych samych gleb nasyconych jonami H^+ .

Badania nad glinem ruchomym przeprowadzane są już od kilkunastu lat, głównie w Związku Radzieckim. W Polsce nie było dotychczas badań nad tą formą glinu. Ze względu na szkodliwe działanie Al^{+++} na rośliny, czy to z powodu zbytnej kwasowości i toksycznego działania, czy to z powodu sorbcji P_2O_5 , celowym byłoby zająć się oznaczaniem tej formy glinu, ponieważ wstępne badania wykazały, że w okolicach górskich i podgórszych występowanie jego jest pospolite.

METODY OZNACZANIA RUCHOMEGO GLINU W KWAŚNYCH GLEBACH (4, 5).

Glin wymienny oznaczamy w wyciągu otrzymanym przez traktowanie gleby 1,0 n KCl i wytrąsaniu w ciągu 1 godziny. Na każde 10 g gleby mineralnej bierzemy 25 ml 1.0nKCl. Dla gleb torfowych na 10 g bierzemy 50 ml 1.0 n KCl.

Następuje reakcja wymiany:



Należy zwrócić baczną uwagę na pH 1.0 n roztworu KCl, które powinno być około — 6,8. Jeżeli próbka wykaże, że pH znacznie odbiega od wyżej wskazanego, chlorek potasu należy przekrystalizować. Jeżeli są nieduże różnice, roztwór KCl przesączamy i przy pomocy HCl lub KOH doprowadzamy do pożądanego pH. Roztwór KCl sporządzamy na wodzie destylowanej, wygotowanej w celu usunięcia CO₂. Wyniki oznaczenia zarówno kwasowości wymiennej jak i glinu ruchomego w znacznej mierze zależą od jakości roztworu KCl. Czernow dla met. Peiwe podaje pH roztworu KCl 6.0—6.3. Jeżeli roztwór KCl doprowadzamy do odczynu obojętnego przy pomocy HCl lub KOH, należy mierzyć jego pH po kilku godzinach. Przy wytrząsaniu gleby z 1 n. KCl żelazo nie powinno przejść do wyciągu. Należy jednak zrobić próbę na żelazo. W tym celu bierzemy do próbówki kilka ml wyciągu glebowego w 1 norm. KCl zakwaszamy kilkoma kroplami 10% HCl i dodajemy parę kropli rodanku amonu. Pojawienie się czerwonego zabarwienia wskazuje na obecność żelaza. Wyniki oznaczeń glinu w obecności żelaza są niedokładne.

Żelazo usuwa się przez dodanie 6 normalnego roztworu NaOH wolnego od węglanów. Fe (OH)₃ nie rozpuszcza się w NaOH. Al(OH)₃ rozpuszcza się.

Metody oznaczania ruchomego glinu możemy podzielić na:

- a) metody bezpośredniego oznaczania
- b) metody pośredniego oznaczania.

A. Metody bezpośredniego oznaczania Al w roztworach zawierających kwasy.

N. A. Geld (4) w roku 1930 w swojej pracy wskazał na możliwość oznaczania glinu w obecności kwasów w jednym roztworze, drogą potencjometrycznego miareczkowania przy użyciu elektrody wodorowej i chinhydronowej. Otrzymał on dwa skoki potencjału, jeden przy końcu miareczkowania kwasu, drugi przy końcu miareczkowania soli glinowej.

W tym samym czasie W. D. Tredwell podał metodę oznaczania glinu w roztworze w obecności kwasu, którego normalność nie przekracza 8—10⁻³ n. Do badanego roztworu dodawał taką samą objętość 96% etanolu i chlorku sodu aż do nasycenia. Potem w ciągu 5 minut przez roztwór przepuszczał CO₂ dla usunięcia z niego powietrza. Następnie dodawał 2 krople skoncentrowanego roztworu soli żelaza dwuwartościowego, ze śladami żelaza trójwartościowego i przy nieprzerwanym dostępie CO₂ miareczkował fluorkiem sodu, w obecności gładkiej elektrody platynowej, służącej za indykator potencjału oksy-redukcyjnego (Fe²⁺/Fe³⁺). Fluorek sodu wiąże glin w Na₃AlF₆ praktycznie niedysocjujący w warunkach miareczkowania.

W roku 1936 J. W. Peiwe przedstawił metodę oznaczania glinu polegającą na tym, że przygotowuje się skalę stężeń przez odpowiednie rozcieńczenie wyciągu glebowego 1.0 n roztworem KCl. Następnie wytrąca się glin w postaci $\text{Al}(\text{OH})_3$ przy pomocy NH_4Cl z NH_4OH . Wytrącony $\text{Al}(\text{OH})_3$ zabarwiamy wskaźnikiem (czerwień kongo). Szukamy takiego stężenia glinu, przy którym nie można już zauważyć wytrąconego wodorotlenku. Stężenie glinu w tym rozcieńczeniu jest znane.

Rozległe i wszechstronne badania, dotyczące metodyki oznaczania glinu w roztworach w obecności kwasów, prowadzi W. A. Czernow od roku 1938. Przeprowadził on analizę istniejących już metod, zmodyfikował niektóre z nich i przedstawił własne metody oznaczania glinu ruchomego.

W roku 1941 W. A. Czernow i N. S. Niekrasow opracowali metodę oznaczania glinu polegającą na tym, że wytrącony w wyciągu przy pomocy amoniaku wodorotlenek glinu przeprowadzamy mianowanym kwasem solnym w chlorek glinu. Następnie wiążemy glin w nieropuszczalną sól kompleksową przy pomocy fluorku sodu. Nadmiar kwasu odmiareczkowujemy ługiem.

Obecnie podam dokładnie opracowane, bardziej znane w literaturze metody oznaczania ruchomego glinu.

1. M e t o d a W. D. T r e d w e l l a w m o d y f i k a c j i W. A. C z e r n o w a.

Metoda ta oparta jest na następującej zasadzie: Przy miareczkowaniu fluorkiem sodu roztworu zawierającego jony Al^{+++} i Fe^{+++} tworzy się najpierw sól kompleksowa Na_3AlF_6 i dopiero po całkowitym przejściu Al w wyżej wspomniany związek zaczyna się tworzyć NaFeF_6 . W tym momencie następuje wyraźna zmiana potencjału. Z ilości zużytego fluorku do tego momentu obliczamy ilość Al^{+++} . Posługujemy się przy tym uprzednio sporządzonym wykresem, który robimy na podstawie oznaczeń glinu w roztworach standartowych. Standart sporządzamy z $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$. Na osi odciętych odkładamy ilości glinu, na osi rzędnych ilości zużytego przy miareczkowaniu fluorku sodu.

Wykonanie analizy. Do oznaczonej objętości wyciągu glebowego (w 1,0 n KCl) dodaje się NaCl lub KCl do nasycenia (nadmiar soli nie ma znaczenia). Następnie dodajemy 10 ml, 1,00 n kwasu octowego i etanolu w objętości równej objętości wyciągu plus kwas octowy. Przez tak sporządzony roztwór przepuszczamy w ciągu 5 minut CO_2 , a po tym dodajemy odrobinę FeSO_4 , dla wywołania potencjału oksy-redukcyjnego (żelazawo-żelazowego). Następnie przy dalszym przepuszczaniu CO_2 , miareczkujemy fluorkiem sodu, w obecności gładkiej elektrody platynowej

jako indykatora potencjału oksy-redukcyjnego aż do zmiany tego potencjału.

2. Metoda J. W. Peiwe.

Wykonanie analizy.

Przygotowujemy 10 probówek ponumerowanych, mających znaczek przy 5 ml pojemności i wlewamy do nich następujące ilości wyciągu glebowego:

Nr. probówki	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Ilość ml przesączu	0,0	1,0	1,2	1,5	1,8	2,0	2,5	3,0	4,0	5,0

W probówkach od 1 do 9 przesącz dopełniamy 1,0 n roztworem KCl do 5 ml. W ten sposób powstaje skala koncentracji. Chcąc uzyskać większą dokładność oznaczeń, bierzemy większą ilość probówek i zmniejszamy różnicę w stężeniach dając np. 5,0 ml 4,8 ml 4,5 ml wyciągu. Następnie dodajemy do probówek 1 ml odczynnika wytrącającego glin w postaci $\text{Al}(\text{OH})_3$, wstrząsamy i dodajemy kroplę wskaźnika czerwien kongo. Wskaźnik ten jest silnie sorbowany przez wodorotlenek, który przybiera czerwone zabarwienie, ułatwiające jego stwierdzenie. Po wymieszanu wkłada się probówki do wrzącej łaźni wodnej na przeciąg 10 minut a po wyjęciu pozostawia się je w celu wychłodzenia przez 30—40 minut. Następnie wyszukuje się probówkę, w której nie ma już osadu lub zmętnienia, spowodowanego obecnością zabarwionego wodorotlenku glinu. Koncentracja glinu w tej probówce wynosi 0,0013 mg w 1 ml roztworu (1,3 mg w 1 litrze). Probówki zawierają po 6 ml roztworu, zatem ilość Al w probówce bez osadu wynosi $0,00013 \times 6 = 0,00078$ mg.

Obliczenie ilości glinu ruchomego na 100 g gleby, w wypadku gdy np. osadu nie było już w probówce zawierającej 2,5 ml przesączu przedstawia się następująco:

1 ml przesączu odpowiada	— 0,4 g gleby
2,5 „ „ „	— 1,0 „ „

Jeżeli więc w probówce z 2,5 ml przesączu nie było już osadu to 100 g danej gleby zawiera: $0,0078 \text{ mg} \times 100 = 0,78 \text{ gm Al}$. Poniższa tabela przedstawia ile glinu ruchomego znajduje się w 100 g gleby, jeżeli przy określonej ilości przesączu w probówce nie ma już osadu,

Nr probówki	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Ilość ml przesączu	1,0	1,2	1,5	1,8	2,0	2,5	3,0	4,0	5,0
mg Al/100 gleby	1,95	1,62	1,30	1,08	0,97	0,78	0,65	0,49	0,39

Zawartość próbówki Nr 1 nie zawierającej wyciągu glebowego służy do sprawdzenia czy odczynniki użyte do analizy nie zawierają glinu. Jeżeli w próbówce Nr 2 przy ilości przesączu 1 ml jest jeszcze osad należy przesącz odpowiednio rozcieńczyć 1,0 n roztworem KCl i sporządzić od nowa skalę koncentracji.

Odczynniki.

1. Wskaźnik czerwień kongo — 0,1 g wskaźnika rozpuszcza się w 100 ml gorącej destylowanej wody.
2. Rodanek amonu — 1% wodny roztwór
3. Odczynnik wytrącający — do nasyconego (w temperaturze pokojowej) chlorku amonu po przesączeniu dodajemy 1 ml 25% amoniaku. pH tego roztworu powinno być 7,8—7,9.

Metodę tę sprawdzałem na czystych solach glinowych i otrzymałem wyniki (tab. 1) przy skali stężeń dokładniejszej niż to podano wyżej.

T a b l i c a 1.
Wyniki oznaczania glinu w roztworze met. Peiwe

L. p.	Wzięto do analizy mg Al	Znaleziono mg Al
1	2,0	1,95 — 2,00
2	3,0	3,00 — 3,00
3	4,0	3,90 — 4,11
4	5,0	5,20 — 4,88
5	6,0	6,00 — 6,00

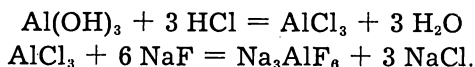
Przy użyciu skali omawianej w metodzie wyniki były mniej dokładne. Przy porównaniu dokładności i zgodności metod na kilku glebach, wyniki otrzymane tą metodą były wyższe od wyników otrzymanych innymi metodami.

3. Metoda W. A. Czernowa i N. C. Niekrasowa.

Wykonanie analizy.

50 ml wyciągu glebowego w 1 n KCl wlewamy do naczynek wirówki o pojemności 70—75 ml., dodajemy 2—3 krople indykatora (błękit bromotymolowy), a następnie 1% amoniaku aż do zabarwienia się roztworu na niebiesko. Nie należy dawać amoniaku w nadmiernej ilości. Przy wytworzonej przez amoniak zasadowej reakcji glin wytrąca się w postaci $Al(OH)_3$, który odwirowujemy przez 1—2 minuty przy 1500—2000 obrotów na minutę. Osad przemywa się parę razy destylowaną wodą dla usunięcia nadmiaru amoniaku i soli amonowych i za każdym razem odwirowuje się.

Przemyty osad $\text{Al}(\text{OH})_3$ rozpuszcza się w mianowanym 0,02 n kwasie solnym. Następnie dodajemy fluorku sodu w celu związania glinu w niedysocjującą w warunkach miareczkowania sól kompleksową Na_3AlF_6



Nadmiar kwasu solnego odmiareczkuje się 0,02 n NaOH wobec fenoltaleiny. Z ilości kwasu zużytego na przeprowadzenie $\text{Al}(\text{OH})_3$ w AlCl_3 obliczamy ilość glinu. Przy obliczaniu ilości glinu otrzymuje się mniejsze ilości glinu, aniżeli rzeczywiście się znajdują w wyciągu. Dla otrzymania rzeczywistych ilości stosujemy wzór empiryczny

$$\begin{aligned}y &= 6,15 + 1,01 x \\ y &= \text{rzeczywista ilość Al} \\ x &= \text{znaleziona ilość Al} \\ &0.16 \text{ i } 1.081 \text{ współczynniki.}\end{aligned}$$

Przed rozpoczęciem oznaczeń w wyciągu glebowym, sprawdzamy metodę na roztworach standartowych sporządzonych z $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$.

Przy sprawdzaniu metody otrzymałem wyniki podane w tab. 2.

T a b l i c a 2.

Oznaczenie glinu w roztworze met. Czernowa-Niekrasowa

L. p.	Wzięto do analizy mg Al	Znaleziono mg Al
1	0,5	0,53
2	1,0	0,96
3	1,33	1,34
4	2,0	2,05
5	2,65	2,72

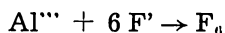
W. A. Czernow w jednej ze swoich prac zaznacza, że metoda ta nadaje się do oznaczania glinu w takich wyciągach gdzie jego ilość jest nie mniejsza od 4 milirównoważników na 1 litr wyciągu. Przy mniejszej koncentracji glinu, wyniki mogą być obarczone znacznymi błędami. Przy późniejszym podawaniu tej metody w innej pracy nie zamieszcza Czernow już tej wzmianki.

B. Metody pośredniego oznaczania glinu ruchomego

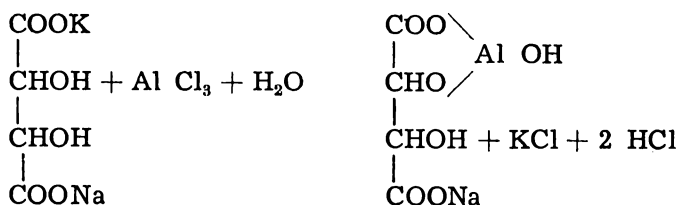
Pośrednie oznaczenie glinu polega na oznaczaniu ilości kwasu powstałego wskutek hydrolizy soli glinowych. Ponieważ w wyciągu glebowym

są także wymienne jony H^+ , a poza tym kwasy i kwaśne sole będące uprzednio w roztworze glebowym, wykonujemy 2 oznaczenia. Jedno oznaczenie wykonujemy dla sumy kwasowości wywołanej obecnością soli glinowych, innych soli i kwasów. Drugie oznaczenie wykonujemy, po związaniu Al^{+++} w niedysocjującą sól kompleksową, dla kwasów i kwaśnych soli będących uprzednio w roztworze oraz kwasu powstałego przez przejście jonów H^+ z kompleksu sorbcyjnego do wyciągu. Z różnicy w ilości ługu zużytego przy pierwszym i drugim miareczkowaniu obliczamy ilość glinu w wyciągu. Zastosowano 2 różne odczynniki dla związania Al^{+++} w niedysocjującą w warunkach oznaczania związek. Pierwszym z nich jest fluorek sodu lub potasu.

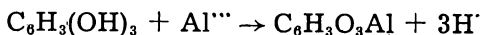
Glin zostaje związany wg reakcji:



Na reakcję tą Creig zwrócił już uwagę w roku 1911. W roku 1935 wspomniana reakcja znalazła potwierdzenie w pracach I. W. Tananajewa i S. Kuraszwili. N. J. Czerwjakow i G. N. Deiczman polecają odmiareczkowanie kwasowości ługiem w obecności 2 wskaźników fenolftealiny i błękitu bromotymolowego. Oznaczenie sumy kwasowości i glinu proponują wykonać w obecności soli Seignett'a. Zachodzi wtedy następująca reakcja:



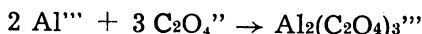
A. W. Pawlinowa poleca użycie w tym celu pyrogalolu. Reakcja przebiega następująco:



W roku 1939 A. W. Sokołow posługując się fluorkiem sodu w celu związania Al^{+++} i oznaczając kwasowość ługiem wobec fenolftealiny, opracował metodę oznaczania glinu ruchomego, która znana jest obecnie pod nazwą metody Sokołowa.

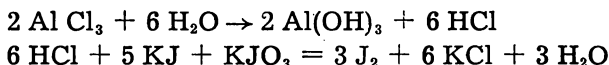
Na_3AlF_6 jest trwały przy pH 8,2—8,5. Pozwala to na odmiareczkowanie kwasu wobec fenolftealiny.

E. Feigel i G. Kraus w roku 1925 przedstawili inny sposób wiązania glinu w niedysocjującą w pewnych warunkach sól, kompleksową, przez wprowadzenie do badanego roztworu szczawianu sodu lub potasu. Zachodzi wtedy reakcja:



Ilość szczawianu powinna być 5—6 razy większa niż to wynika z powyższej reakcji.

Wolne kwasy oznaczali drogą jodometrycznego miareczkowania.



F. Hahn i E. Hartleb (1927) proponują odmiareczkować kwasowość ługiem w obecności fenoltaleiny. A. K. Bobko (1935 r.) stwierdza w swojej pracy, że miareczkowanie wobec fenoltaleiny wykazuje zbyt duże ilości kwasów i twierdzi, że lepiej jest użyć jako indykatora czerwieni metylowej, ale pod warunkiem ograniczonego wprowadzenia szczawianu (2—5 moli na 1 mol glinu). Wspomniani już poprzednio Czerwjakow i Deiczman polecają miareczkowanie w obecności fenoltaleiny. Oznaczanie sumy Al^{+++} i kwasowości przeprowadzali w obecności soli Seignett'a.

Czernow twierdzi, że przy pH 8,2—8,5 kiedy to fenoltaleina zabarwia się na różowo następuje już częściowy rozpad kompleksu szczawianowego i, że oznaczenie kwasowości w obecności tego kompleksu można przeprowadzić tylko drogą elektrometrycznego miareczkowania.

S. N. Aleszin i G. I. Goletiani opierając się na wykonanych uprzednio pracach dotyczących wiązania Al przez szczawiany i określeniu kwasowości jodometrycznie opracowali w roku 1935 metodę oznaczania ruchomego glinu w wyciągu glebowym.

1. Metoda A. W. Sokołowa.

Wykonanie analizy.

100 g gleby wytrząsa się w 250 ml 1n KCl w ciągu 1 godziny, a następnie przesącza. Bierzemy 50 ml przesączu do kolbek Erlenmayera, zagotowujemy w ciągu 5 minut dla usunięcia CO_2 i miareczkujemy 0,01 n (0.02 n). NaOH na gorąco w obecności fenoltaleiny do słabo różowego zabarwienia. Można też zatkać kolbki korkiem, w którym są 2 otwory; w jednym z nich umieszczone jest połączenie do rurki z wapnem sodowanym, w drugim jest bagietka (w czasie miareczkowania zakończenie biurety) i przesącz możemy przestudzić. Zużyta ilość zasady odpowiada ilości kwasu powstałego na skutek przejścia jonów H^+ i Al^{+++} z kompleksu sorbcyjnego do wyciągu, a poza tym kwasów i kwaśnych soli będących uprzednio w roztworze glebowym. Następnie bierzemy 50 ml przesączu, zagotowujemy, dajemy 3 ml 3,5% NaF i miareczkujemy jak w pierwszym wypadku. Glin zostaje unieruchomiony przez wejście w skład soli kompleksowej.



Według badań Czernowa należy wziąć 166% tej ilości NaF jaka wynika z powyższej reakcji. W tym wypadku 3 ml 3,5% NaF starczą na

związanie ca 7 mg Al. Jeżeli więc kwasowość przy pierwszym miareczkowaniu przekroczy 0,75 milirównoważnika, należy wziąć odpowiednio więcej ml NaF do drugiego miareczkowania.

Zużyta przy drugim miareczkowaniu ilość NaOH odpowiada ilości kwasu powstałego na skutek przejścia jonów H^+ z kompleksu sorbcyjnego do wyciągu, a poza tym kwasom i kwaśnym solom będącym uprzednio w roztworze glebowym.

Ilość ruchomego glinu oblicza się z różnicy pierwszego i drugiego miareczkowania.

Ponieważ do oznaczania wzięto odpowiednik 20 g gleby, otrzymany wynik mnożymy przez 5. Ilość milirównoważników NaOH mnożymy przez 9 (gdyż 1 milirównoważnik Al wynosi 9 mg.) i otrzymujemy zawartość Al w mg na 100 g gleby.

Metodę Sokołowa, na podstawie wypowiedzi dotyczących metod oznaczania glinu szeregu badaczy w tym także i Czernowa, oraz na podstawie moich badań, uznałem za nadającą się najlepiej do masowych oznaczeń glinu ruchomego.

Przeprowadziłem badania nad dokładnością tej metody przy oznaczaniu Al w 1,0 n roztworze KCl oraz w wyciągach glebowych w KCl. Wyniki tych badań umieszczone są w tab. 3.

Tablica 3.
Wyniki oznaczania glinu w roztworze metodą Sokołowa.

L.p.	Dodana ilość mg Al	Z n a l e z i o n o m g g l i n u				
		po dodaniu do roztworu 1 n KCl, glinu w postaci			po dodaniu do wyciągu zawierającego Al ruch.	
		AlCl ₃ ch. cz.	Al ₂ /SO ₄ / ₂ puris	Al ₂ /SO ₄ / ₂ ch. cz.	z 6 gleb	z 1 gleby
1	0,1	0,09	0,09		0,00	
2	0,2	0,20	0,22		0,20	
3	0,3	0,29	0,31		0,33	
4	0,4	0,43	0,42		0,42	
5	0,5	0,51	0,53		0,52	
6	1,0	1,01	1,00	1,06	1,02	1,01
7	2,0	2,04	2,06	1,98	2,05	1,96
8	3,0	3,03	3,00		3,15	
9	4,0	4,01	4,10	3,99		4,01
10	5,0	5,06	5,08			

Badania przeprowadziłem w ten sposób, że znane ilości soli glinowych dodawałem do 1,0 n KCl względnie do wyciągu glebowego w 1,0 n KCl, a następnie oznaczałem glin metodą Sokołowa.

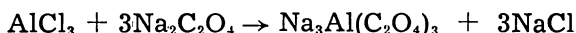
Odczynniki.

1. NaOH 0,02 n (Sokołow podaje 0,01 n) — sporządzony na wodzie destyl. wygotowanej, z NaOH po wytrąceniu węglanów. 1 kropla odpowiada \pm 0,01 mg Al.
2. Florek sodu — 3,5% na wodzie destyl. po usunięciu CO₂. Odczynnik chem. czysty. Sprawdzenie neutralności roztworu: do 3 ml 3,5% roztworu NaF dodajemy 5 ml 0,1 n roztw. Al₂(SO₄)₃ nie zawierającego wolnych jonów H⁺ i 1 kroplę 0,1 n NaOH wobec fenoltaleiny; powinno powstać trwałe różowe zabarwienie.

2. Metoda S. N. Aleszina i G. L. Goletiani

Wykonanie analizy.

Do 25 ml wyciągu glebowego dodaje się 10 ml roztworu jodku potasu z jodanem potasu. W obecności silnego kwasu np. HCl (w naszym wypadku powstałego na skutek reakcji wymiennej między kompleksem sorbcyjnym i roztworem KCl oraz wskutek hydrolizy soli glinowych powstałych w drodze wymiany — $\text{AlCl}_3 + 3\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Al}(\text{OH})_3 + 3\text{HCl}$) zachodzi następująca reakcja: $6\text{HCl} + 5\text{KJ} + \text{KJO}_3 = 3\text{J}_2 + 6\text{KCl} + 3\text{H}_2\text{O}$ wydzielający się jod miareczkujemy mianowanym roztworem tiosiarczanu w obecności roztworu skrobi (1 ml) jako wskaźnika. Skrobię dodajemy wtedy, gdy miareczkowany roztwór przez dodawanie tiosiarczanu doprowadzimy do żółtego zabarwienia. W ten sposób oznaczyliśmy jony H⁺ z wolnych kwasów i jony H⁺ powstałe z hydrolizy soli glinowych. Bierzemy drugą porcję wyciągu (25 ml) dodajemy 10 ml nasyconego roztworu szczawianu sodu lub potasu. Zachodzi wtedy reakcja, w wyniku której glin zostaje związany w sól kompleksową nie ulegającą praktycznie dysocjacji:



Następnie dodaje się 10 ml roztworu jodku potasu z jodanem potasu i postępuje się jak z pierwszą porcją. W tym wypadku oznaczamy kwasowość wywołaną obecnością wolnych kwasów i kwaśnych soli będących uprzednio w roztworze glebowym.

Z różnicy użytego tiosiarczanu sodu w I i II miareczkowaniu obliczamy ilość glinu.

Odczynniki.

1. Roztwór jodku potasu z jodanem potasu — 260 g KJ i 13,4 g KJO₃ w 1000 ml wodnego roztworu.
2. Roztwór skrobi rozpuszczalnej 0,5% wodny roztwór zabezpieczony przed zepsuciem HgJ₂ (10 mg/1000 ml roztworu).
3. Roztwór tiosiarczanu sodu 0,02 n — 2,4822 g Na₂S₂O₃ · 5H₂O i 0,05 g Na₂CO₃ w 500 ml wodnego roztworu.

Sprawdzając tą metodę uzyskałem wyniki zamieszczone w tab. 4.

T a b l i c a 4.

Wyniki oznaczenia glinu w roztworze metodą Aleszina-Goletiani.

L. p.	Wzięto do analizy mg Al	Znaleziono mg Al
1	0,3	0,32 — 0,31
2	0,5	0,51 — 0,51
3	1,0	0,99 — 1,01
4	2,0	2,01 — 2,01
5	3,0	2,93 — 2,00
6	5,0	4,81 — 4,81

Dla porównania metod oznaczania glinu ruchomego oznaczałem glin w kilku glebach przy pomocy metod: Sokołowa, Aloszina — Goletiani oraz Peiwe.

Wyniki są umieszczone w tab. 5.

T a b l i c a 5.

Porównanie metod oznaczania glinu ruchomego.

Nr próbki glebowej	mg Al wg. metody		
	Sokołowa	Aloszin i Golet	Peiwe
9	--	18	20
18	0	0	0
21	63	58	65
25	44	41	49
36	0	0	0
45	37	35	39
49	109	119	135
51	44	47	49
56	0	0	0

ZAGADNIENIA ZWIĄZANE Z OZNACZANIEM GLINU RUCHOMEGO W GLEBACH

Przy oznaczaniu glinu ruchomego wpływa zagadnienie, czy przy jednokrotnym wytrząsaniu gleby w 1,0 norm. roztworze KCl w ciągu 1 godziny całkowicie wymienny glin przechodzi do roztworu.

Jeżeli wyjść z założenia, że kwasowość wymienna wywołana jest tylko wymiennym glinem, to należałoby znaną ilość glinu pomnożyć przez 1.75 współczynnik podany przez Daikuharę.

Gdy natomiast przyjmiemy, że kwasowość wymienna powodowana jest przejściem do roztworu jonów Al^{+++} i jonów H^+ staniemy przed pytaniem, ile glinu może przejść jeszcze do wyciągu przy dalszych wytrząsa-

niach i czy w ilościach równoważnych powstałej przy tym kwasowości wymiennej. Dla stwierdzenia jaki jest udział glinu w kwasowości wymiennej badałem w 14 glebach kwasowość wymienną wg. met. Daikuhary i glin ruchomy. Uzyskane wyniki umieszczone są w tablicy 6. Kwasowość wymienną i ilość glinu obliczałem wg. wzoru Daikuhary:

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

gdzie: S — całkowita kwasowość wymienna w 100 g gleby

y_1 — wynik I miareczk. w ml 0,1n NaOH

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

y_2 — wynik II miareczkowania w ml 0,1n NaOH

K — współczynnik = 0,85.

Tablica 6.

Udział glinu ruchomego w kwasowości wymiennej.

Nr próbki glebowej	Kwas. wymien. milirówn. NaOH		Współ- czynnik kwasowości wymiennej	Ilość glinu w mg		Współ- czynnik dla glinu	% udział glinu w kwas. wy- mien. wg. Daikuhary	% udział glinu w kwas. wy- mien. I wy- trząsania
	Jednokrotne wytrząsanie	Oblicz. wg. Daikuhary		Jednokrotne wytrząsanie	Oblicz. wg. Daikuhary			
414	0,21	0,58	2,69	0,62	0,62	1,00	13,5	26
417	0,20	0,51	2,63	0,28	0,28	1,00	7,0	17
442	0,14	0,43	3,12	0,28	0,28	1,00	8,0	23
454	0,10	0,34	3,34	0,11	0,11	1,00	4,0	13
417	1,20	2,56	2,13	8,33	16,81	2,02	73,0	77
418	0,65	1,55	2,38	4,13	5,87	1,42	42,0	71
423	0,34	0,93	2,76	1,13	4,54	4,00	54,0	37
448	1,20	2,33	1,95	9,53	18,06	1,90	86,0	88
462	1,05	1,87	1,77	8,33	15,90	1,91	94,5	88
325	0,49	0,81	1,65	3,29	5,56	1,69	76,0	74
327	0,31	0,79	2,55	1,59	2,95	1,86	41,5	57
328	0,34	0,72	2,11	1,87	4,14	2,21	64,0	61
346	0,36	0,68	1,89	2,44	4,33	1,78	71,0	79
395	0,31	0,68	2,15	1,64	2,40	1,46	39,5	58

Jak widać z przytoczonych w tablicy liczb kwasowość wymienna oznaczona met. Daikuhary wywołana jest przejściem do wyciągów jonów Al^{+++} i H^+ . Przy małej koncentracji glinu ruchomego w wyciągu przy pierwszym wytrząsaniu, może on już nie wystąpić przy drugim wytrząsaniu.

Przy większej zawartości glinu ruchomego w glebach, w dalszych wytrząsaniach występuje on zwykle w ilościach niższych niż to wynika ze wzrostu kwasowości wymiennej.

Z przytoczonych liczb wynika, że procentowy udział glinu ruchomego w powstawaniu kwasowości wymiennej, powiększa się wraz ze wzrostem jego zawartości w glebie (co prawda nieproporcjonalnie). Jeżeli ilość glinu ruchomego jest < 1 mg/100 g gleby, to stanowi on najwyżej kilkanaście % kwasowości wymiennej. Jeżeli natomiast ilość glinu ruchomego wzrośnie do kilkunastu mg na 100 g gleby, to kwasowość wymienna powodowana już jest conajmniej w $3/4$ obecnością jonu Al^{+++} .

Współczynnik, przez który należy pomnożyć wynik jednokrotnego oznaczenia glinu ruchomego dla obliczenia jego całkowitej ilości, wynosi dla gleb zawierających > 1 mg Al^{+++} na 100 g gleby około 1,75.

Współczynnik 1,75 podany przez Daikuharę dla obliczenia całkowitej kwasowości wymiennej, dla naszych gleb silnie kwaśnych jest za mały i należałoby przyjąć współczynnik 2,25.

W dalszym ciągu badań nad kwasowością wymienną, przeprowadziłem badania w celu stwierdzenia co powoduje tę część kwasowości wymiennej, która nie jest wywołana jonami glinu.

Gleby, w których oznaczono kwasowość wymienną i glin ruchomy, wytrząsałem z wodą w ciągu 1 godziny. Wyniki podane są w tablicy 7.

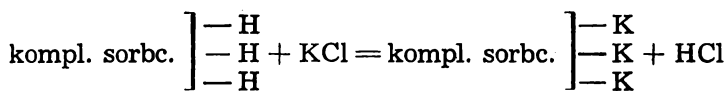
T a b l i c a 7.

Wyniki analiz dotyczących kwasowości nie wywołanej jonami glinu.

Nr. prób gleb	Oznaczenie w KCl				Oznaczenia w H_2O			
	Zużyto ml NaOH		znal. mg Al^{*}	pH_{KCl}	Zużyto ml NaOH		znal. mg Al	pH_{H_2O}
	bez NaF	z NaF			bez NaF	z NaF		
419	17,45	0,85	38,80	3,79	0,70	0,60	0,23	4,74
420	12,45	1,00	26,75	3,69	0,90	0,70	0,45	4,29
428	8,15	0,80	17,20	3,30	0,80	0,60	0,45	4,31
438	1,18	0,48	1,60	4,26	0,35	0,35	0,00	5,04
440	4,98	0,50	10,45	4,07	0,40	0,40	0,00	4,87

*) Przy I wytrząsaniu.

Umieszczone w tablicy liczby wskazują na to, że ta część kwasowości wymiennej, która zachowuje się jeszcze w wyciągu glebowym po dodaniu do niego roztworu fluorku sodu powodowana jest głównie obecnością kwasów i kwaśnych soli znajdujących się już przed tym w glebie, a nie powstaniem kwasu na drodze wymiennej wg. następującej reakcji:



Kwasowość powstała na skutek wymiany między roztworem KCl a kompleksem sorbcyjnym gleby czyli „czysta kwasowość wymienna“

stanowi w wypadku badanych gleb najwyżej 1/3 całkowitej kwasowości wymiennej, nie wywołanej obecnością glinu ruchomego. Jeżeli dane te przeniesiemy na wyniki otrzymane przy oznaczaniu współczynnika dla glinu ruchomego i % udziału tego ostatniego w kwasowości wymiennej, (podane w tablicy 1) to musimy dojść do przekonania, że czysta kwasowość wymienna powodowana jest głównie obecnością jonów glinu.

Z danych tablicy 7 wynika, że jeżeli pH H₂O gleby jest niższe od 4,8 to glin zjawia się w wyciągu wodnym tej gleby.

Ilość ruchomego glinu zmienia się znacznie ze zmianą głębokości, dlatego też przy wynikach analiz gleb na zawartość glinu ruchomego należy podać dokładnie głębokość z jakiej pobrano próbkę glebową. Wyniki analiz kilku gleb z różnej głębokości na zawartość glinu ruchomego podane są w tablicy 9. Wskazują one na to, że w wierzchniej warstwie gleby do 20 cm w większości wypadków ilość glinu ruchomego jest mniejsza aniżeli na głębokości 20—40 cm. Zdarza się jednak, że ilość glinu ruchomego zmniejsza się ze wzrostem głębokości. Znaczne zwiększenie ilości glinu ruchomego a co za tym idzie i kwasowości wymiennej w warstwie gleby poniżej 20 cm, może częściowo powodować, że dawki wapna obliczone według kwasowości wymiennej lub hydrolitycznej dla warstwy ornej są nie wystarczające.

Tablica 8.

Zawartość glinu ruchomego w zależności od głębokości pobrania próbki glebowej.

Rodzaj gleby*)	Głębokość z jakiej pobr. prób. gleb w cm	pH _{KCl}	mg Al ruchomego na 100 g gleby
Mada lekka	0 — 10	3,63	26,9
	10 — 20	3,57	43,7
	50 — 70	3,20	63,2
Gleba gliniasta ciężka, średnio głęboka	0 — 7	4,08	10,3
	10 — 30	3,69	42,5
Mada średnia	0 — 20	3,79	38,8
	30 — 40	3,43	45,6
	60 — 80	4,09	19,2
Żwir piaszczysty, gliniasty	0 — 10	3,30	17,2
	20 — 30	4,26	5,5
	60 — 70	4,20	7,6
Gleba gliniasto pyłowa, średnio głęboka	0 — 20	4,07	10,5
	20 — 40	3,96	23,2

* Gleby z pow. Jasło.

Obecność glinu ruchomego w glebie zależna jest od reakcji gleby. Zakwaszenia gleby przy pomocy kwasu np. do pH KCl 4,5 spowoduje pojawienie się glinu ruchomego. Podwyższenie pH(>5) w glebie zawierającej

glin ruchomy przez dodatek wapna powoduje zniknięcie glinu ruchomego z tej gleby. Jeżeli będziemy dodawać sole glinowe do gleby o pH wyższym od tego, w którym zaczyna pojawiać się glin ruchowy (pH KCl 5) to glinu w wyciągu glebowym w 1,0 n KCl nie znajdziemy. Glin ruchomy zjawi się dopiero wtedy, gdy dodamy tak duże ilości soli glinowych, że pH obniży się do takiej wartości, przy której normalnie glin ruchomy występuje. Jeżeli natomiast dodajemy sole glinowe do gleby zawierającej już glin ruchomy, to odnajdujemy całą ilość dodanego glinu a nawet nieco więcej (dzięki zwiększeniu kwasowości). Wyniki analiz przedstawione są w tablicy 9.

Tablica 9.
Zachowanie się soli glinowej ($AlCl_3$) w glebach o różnym pH.

L. p.	Dodano do 100 g gleby mg Al	Znaleziono po 2 dobch			
		Gleba z Turowej Woli		Gleba z Makowa	
		mg gleby ruchom. w 100 g gleby	pHKCl	mg glinu ruchom. w 100 g gleby	pHKCl
1	0	2,3	4,35	0,0	6,97
2	5	5,1*	4,30	0,0	5,70
3	10	10,8*	4,10	0,0	5,30
4	15	16,1*	4,10	0,0	5,00
5	20	20,8*	4,00	4,5	4,60
6	25	26,0*	3,95	4,7	4,40
7	30	—	—	8,8	4,30
8	35	—	—	14,5	4,10
9	40	—	—	18,8	4,05
10	45	—	—	23,7	4,05
11	50	—	—	25,5	4,00

* Odliczono ilość glinu (2,3 mg) zawartą w glebie.

Zagadnieniem dotyczącym metodyki oznaczania ruchomego glinu jest również suszenie próbek glebowych. Powstaje pytanie, czy jeżeli pobieramy próbkę w stanie wilgotnym, a następnie suszymy ją, to czy nie powoduje to zmian w zawartości ruchomego glinu. Tym zagadnieniem zajmował się B. I. Filosov (6). Podaje on, że powietrznie sucha gleba może być używana do oznaczeń.

Zwiększenie rozdrobnienia próbki glebowej, ponad normalnie przyjęte powoduje nieznaczny wzrost ilości glinu.

Ważnym zagadnieniem dotyczącym glinu ruchomego jest jego dynamika w ciągu roku. Nie znalazłem danych dotyczących glinu ruchomego, ale jest dość dużo materiałów dotyczących glinu znajdującego się w roztworze glebowym, a które mogą rzucić pewne światło na omawiane przez nas zagadnienie.

W. H. Pierre i współpracownicy (12) badali dynamikę glinu znajdującego się w roztworze glebowym. Dane dotyczące jednej z takich gleb podane są w tablicy 10.

T a b l i c a 10.
Zawartość glinu w roztworze glebowym (12).

Nr gleby	Data pobrania próbki	pH wyciągu glebowego	mg Al części na 1000 g gleby
554 A	I,	4,53	3,05
B	21.V.	4,35	4,75
C	10.VII.	4,40	7,75
D	17.X.	4,60	3,20

Analizy tej jak i innych gleb wykazały, że najwięcej glinu w roztworze glebowym było letnią porą.

S t r e s z c z e n i e .

Podano krótki przegląd teorii powstania ruchomego glinu, jego udziału w kwasowości wymiennej i sorbcji P_2O_5 oraz jego toksycznego działania na rośliny.

Opisano metody oznaczania ruchomego glinu.

Oznaczano glin w czystych solach i otrzymano dość zgodne wyniki ($< 5\%$, przy b. małych ilościach do 10% błędu) z teoretycznym wyliczeniem. Oznaczenie przeprowadzono metodami: Sokołowa, Czernowa, Aloszina-Goletiani oraz Peiwe.

W kilku glebach oznaczano Al ruchomy metodami: Sokołowa, Aloszina-Goletiani i Peiwe. Wyniki nie były zgodne. Dwie z metod dawały wyniki zbliżone, wynik trzeciej metody odbiegał dość znacznie. Metoda Peiwe dawała zawsze wyższe wyniki. Wyniki otrzymane metodą Sokołowa były bliskie jednej z dwu pozostałych metod. Do masowego oznaczania ruchomego glinu nadaje się najbardziej metoda Sokołowa, bo daje dokładne wyniki, jest prosta i tania. Dla gleb zawierających $> 1,0$ mg Al ruchomego w 100 g, wyniki otrzymane przy użyciu jednej z metod oznaczania Al ruchomego należy przemnożyć przez współczynnik 1,75 dla otrzymania całkowitej ilości ruchomego glinu. Czysta kwasowość wymienna tych gleb wywołana jest prawie całkowicie jonami glinu.

Pracę wykonano w Zakładzie Chemii Rolnej SGGW w Warszawie. Panu Prof. Dr M. Górskiemu, Kierownikowi Zakładu bardzo dziękuję za temat i wskazówki, a prof. dr. B. Dobrzańskiemu za nadesłane próbki glebowe.

LITERATURA

1. Aleszin C. N. i Aleksina L. I. — K woprosu o prirode kistotnosti poczwy. Poczwowiedienije. Nr 8 (1946) 454—460.
2. Askinazi D. L. — Fostatnyj rezim i izwiestkowanije poczw c kislój reakcijej. Moskwa-Leningrad (1949) 212.
3. Chatterjee B. i Paul M. — Chem. Abstr. 39 (1945) 544.
4. Czernow W. A. — O prirode poczwiennoj kistotnosti, Moskwa-Leningrad (1947).
5. Czernow W. A. — Kislotnost poczw i metody jej opredjelenija. Rukowodztwo dla polewych i laborat. issled. poczw. 4 (1948) 171—206.
6. Filosov B. J. Chem. Abstr. 37 (1943) 6390.
7. Gołubiew B. A. — O wrednom wlijanii aluminija na rastienije. W Pamiati Akad. D. N. Priasznikowa. A. N. ZSRR (1950) 362—374.
8. Magistad O. C. — The aluminum content of the soil solution and its relation to soil reation and plant growth. Soil Sci 20 (1925) 181—225.
9. Mukherjee J. N. i Chatterje B. — Chem. Abstr. 39 (1945) 544. 20.
10. Musierowicz A. — Gleboznawstwo ogólne. Warszawa (1951) 468.
11. Peterburgskij A. W. — Praktikum po agrochimii, Selchozgiz (1952) 175.
12. Pierre W. A. i Pohlman G. Gordon i Mc. Ilwaine T. C. — Soluble aluminum studies. Soil Sci 34 (1932) 145—160.
13. Pierre W. A. i A. D. Stuart. — Soluble aluminium studies. Soil Sci. 36 (1933). 211—228.
14. Ratner E. I. — Podwiznyj aluminij w poczwie i fosfornokisłoje pitanije rastienij. Poczwowiedjenije nr 2 (1946) 95—104.
15. Szmuk A. A. — Dinamika režima pitatielnych wieszczestw w poczwie. Moskwa (1950) 372.

С. МОСКАЛЬ

ПОДВИЖНОЙ АЛЮМИНИЙ КИСЛЫХ ПОЧВ
И МЕТОДЫ ЕГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ

(Кафедра агрономической химии Варшавской Главной Сельско-Хозяйственной Школы)

Резюме

Сообщено краткое обозрение теорий возникновения подвижного алюминия, его участия в обменной кислотности и связывания P_2O_5 , а также его ядовитого влияния.

Описаны методы определения подвижного алюминия.

Определено было содержание алюминия в чистых солях и получены были довольно согласующиеся с теоретическим расчетом результаты (погрешность составляла 5%, достигая 10% при весьма малом содержании).

Определение было проведено по методу Соколова, Чернова, Алешина-Големиани и Пейве. В некоторых почвах алюминий был опреде-

лен по методу Соколова, Алешина-Голетиани и Пейве. Результаты получены несходные. Два метода давали сходные результаты, третий метод давал довольно значительные отклонения. Метод Пейве всегда давал преувеличенные результаты.

Результаты полученные по методу Соколова сближались с результатами одного из двух других методов.

Для целей массового определения подвижного алюминия наиболее пригоден метод Соколова, так как он прост, дешев и дает точные результаты.

ST. MOSKAL

METHODS FOR DETERMINING THE QUANTITY OF MOBILE ALUMINIUM IN ACID SOILS.

S u m m a r y

A short survey was given of the theory of the origin of mobile aluminium, its share in exchange acidity and sorption of P_2O_5 and also its toxic action.

Various methods for determining the quantity of mobile aluminium were described.

The amount of this element was determined in pure salts and the results were more or less similar to those obtained by theoretical calculation ($< 5\%$, for very small quantities up to 10% error).

The methods used were those of Sokołow, Czernow, Aloszin-Goletiani and Peiwe.

In some soils the quantity of mobile aluminium was determined by the Sokołow, Aloszin-Goletiani and Peiwe methods. The results obtained, however, were not consistent.

Two methods yielded similar results but the result obtained by means of the third method differed considerably from the other two. The Peiwe method always gave higher results.

For large-scale investigations the Sokołow method is the most suitable, because not only does it give accurate results but it is also simple and cheap.

For soils which contain more than 1,0 mg. of mobile aluminium in 100 gr. the results obtained — no matter by which method — should be multiplied by the coefficient, 1,75, in order to ascertain the total amount of mobile aluminium. Pure exchange acidity of this soils is due almost entirely to the activity of aluminium ions.