

ALINA KABATA

O ZAWARTOŚCI KOBALTU W NIEKTÓRYCH GLEBACH OBSZARU ŚWIĘTOKRZYSKIEGO

(Z Zakładu Gleboznawstwa Oddziału IUNG. w Puławach)

Duże znaczenie kobaltu dla żywych ustrojów jest już niewątpliwe. Szczególnie doniosłą rolę odgrywa on w organizmach zwierzęcych. Ostatnio stwierdzono, (2) że kobalt wchodzi w skład witaminu B₁₂ (przypuszczalny sumaryczny wzór witaminu C₀₁₋₀₄ H₈₆₋₉₂ O₁₃ N₁₄PCo). Witamin B₁₂ jest typowym biokatalizatorem. Poza zdecydowanym jego działaniem antyanemicznym przypisuje się jemu działanie wzrostowe i inne jeszcze bliżej nieokreślone funkcje. Należy się spodziewać, że występuje on, jak wszystkie witaminy także w organizmach roślinnych. Co do tego, brak jednak danych. Stwierdzono tylko, że u pewnych bakterii bierze on udział w biosyntezie niektórych nukleozydów (2).

Na ogół jednak nic jeszcze nie można powiedzieć na temat znaczenia obecności kobaltu w organizmach roślinnych (24). W literaturze spotyka się jedynie nieliczne wzmianki, jak np. u S c h a r r e r a (25), o zauważonej przez N e m e c a i B a b i c k a chlorozie kobaltowej na tytoniu.

Niezupełnie dostatecznie wyjaśniona jest również rola kobaltu dla organizmów zwierzęcych. Już przeszło od 100 lat obserwowano na obszarach masowego wypasu owiec i bydła pewne schorzenia tych zwierząt lub ich minimalny rozwój (23). W szczególnie silnej formie występowały te objawy na terenach Australii, Nowej Zelandii i Szkocji. Ostatnio (9) zauważono również objawy chorobowe na tle niedoboru kobaltu w rejonie Jarosławskim Z. S. R. R.

Choroby te (nazywane różnie: enzootic marasmus w Australii, choroła Mortona Maisa w Nowej Zelandii, Salt-Sick, Wasting Disease na Florydzie, Pining w Szkocji), polegające na silnym rozwoju anemii, ogólnym osłabieniu, dużej śmiertelności młodych zwierząt były spowodowane niedoborem kobaltu w paszy.

Kobalt posiada doniosłe krwiotwórcze znaczenie dla organizmu zwierzęcego. Poza tym, że wchodzi on w skład witaminu B₁₂, oddziałuje on jako jon lub w połączeniach organicznych bliżej nie znanych. Przypisuje się jemu istotną rolę w glikogenolizie.

Należy zaznaczyć, że bydło i owce ulegają schorzeniom na tle niedoboru kobaltu dopiero po paroletnim wypasie na danym pastwisku i że zwierzęta jednokopytne okazały się odporne na niedobór kobaltu.

Niektórzy badacze szukają przyczyny tego w związku z działalnością mikroflory jelitowej u przeżuwaczy. Zauważono, że ilość mikroorganizmów w żwaczach jest w dużej zależności od zawartości kobaltu w paszy.

Fakty te spowodowały zainteresowanie się badaczy rozmieszczeniem kobaltu w przyrodzie.

Przegląd obszernej literatury naukowej w przyrodzie dokonany przez M. Szkolnika (24) i A. Maksimowa (14) oraz prace innych autorów wykazują, że występuje on we wszystkich organizmach żywych.

Źródłem kobaltu dla roślin, a za ich pośrednictwem dla zwierząt i ludzi jest gleba. Jest on zaliczany przez badaczy (16) do grupy pierwiastków spełniających rolę regulatorów oksydoredukcyjnych i niewątpliwie wywiera on pewien wpływ na mikroflorę (2, 24) i jej działalność.

Ogólna zawartość kobaltu w całej kuli ziemskiej wynosi wg Polanskiego do 0,25% wag., a wg Washingtona 0,32% (21). W największej ilości występuje on w żelaznym jądrze ziemi, gdzie dochodzi do 0,59%. Smulikowski podaje za Polańskim (21), że w zewnętrznej strefie ziemi do głębokości 35 km zawartość kobaltu wynosi 4×10^{-3} %. Łączna zawartość kobaltu w atmosferze, hydrosferze i litosferze do granicy 16 km pod powierzchnią wynosi wg Fersmana 2×10^{-3} % wag.

Kobalt tworzy niewiele minerałów (kobaltyn CoAsS , smaltyn CoAs_2 , sferokobaltyn CoCO_3), a poza tym występuje jako element uboczny w minerałach. Po zwietrzeniu minerałów kobalt przechodzi w postać żeli o niestałych proporcjach Co_2O_3 i Co_3O_4 . W glebie występuje on zawsze w towarzystwie wodorotlenków żelaza i manganu.

Według materiałów zebranych przez Maksimowa (14), Szkolnika (24) i innych autorów zawartość kobaltu w glebach waha się w dość szerokich granicach 1 — 300 mg/kg s. m. (5). Gleby pochodzenia granitowego, piaszkowego i wapniowego z reguły zawierają mniejsze ilości kobaltu. Gleby torfowe są również bardzo ubogie w ten element. Natomiast w większych ilościach występuje on w glebach ilastych o wysokiej zawartości żelaza. Dane o zawartości kobaltu w glebach Republiki Łotewskiej (24) wykazują, że piaszczyste gleby nadmorskie zawierały najmniej kobaltu. Również towarzyszące im gleby bagienne posiadały go mało.

Gleby, na których występowała choroba kobaltowa owiec, posiadały zawsze mało tego pierwiastka.

T a b l i c a 1
Zawartość kobaltu w glebach w m/kg s.m. (Wg Maksimowa)

Autor	Miejscowość	Gleby z pastwisk chorych	Gleby z pastwisk zdrowych
Harque	Ameryka	0,1 -- 1,5	śr. 10,4
Mc Naught	..	3,3 -- 4,8	5,0— 8,3
Petterson	Anglia	śr. 3,9	śr. 16,7
Rigg	Nowa Zelandia	0,04 -- 0,41	3,8—1,88
Steward	Szkocja	5,0	sr. 10,0
Dumaresq	Australia	3,0	śr. 9,0

Stwierdzono (23, 5), że przeważnie choroba występowała już na tych glebach, gdzie było mniej niż 5 mg Co/kg s. m.

Wprowadzenie kobaltu do gleby (w formie CoCl_2 lub superfosfatu kobaltowego) wpływało na zwiększenie jego zawartości w materiale roślinnym. Nawożenie kobaltem zwiększało zawartość kobaltu w trawach ze 100 γ na 800 γ na 1 kg s. m. (19). R e i f e r podaje, że trawy rosnące na glebach o niedoborze kobaltu mają przeciętnie nie więcej niż 40 γ na 1 kg s. m. (19).

Nawożenie kobaltem gleb dotkniętych niedoborem tego elementu należy jednak przeprowadzać bardzo ostrożnie. Parokrotnie już zauważono (24) wysoką zawartość molibdenu na glebach o dużej ilości kobaltu. Zanotowano wypadki, że przy intensywnym nawożeniu kobaltem niektórych terenów pastwiskowych zawartość molibdenu w roślinach wzrastała do granic prawie toksycznych. W konsekwencji powodowało to ostre schorzenie bydła na biegunkę (15, 26).

Odczyn gleby wywiera duży wpływ na przyswajalność kobaltu dla roślin. Prace szwedzkie nad zawartością kobaltu w glebach i jego przyswajalnością wykazały, że przy pH 4,1—4,9 wartość pobrania kobaltu przez rośliny jest mniej więcej 10-krotnie wyższa niż przy pH 7. Ogólnie przyswajalność kobaltu w stosunku do jego zawartości w glebie jest bardzo niska w porównaniu z innymi mikroelementami. Tak np. dla miedzi wartość ta wynosi 20—38%, gdy dla kobaltu 0,5—5,2% (6).

E k m a n . w swoim 5-letnim doświadczeniu nad nawożeniem gleb kobaltem stwierdził, że prawie cały kobalt dawany do gleby zatrzymał się na poziomie 0—5 cm, a tylko 2% na głębokości 0—10 cm. Na głębokości 10—16 cm nie dostrzeżono w ogóle wpływu nawożenia kobaltem. W świetle wyników tej pracy należy przyjąć, że ługowanie kobaltu z gleb praktycznie nie ma istotnego znaczenia. Pozostawałoby to w pewnej sprzeczności z faktem, że właśnie na glebach podlegających procesom erozyjne-

Tablica 2
Występowanie kobaltu w roślinach

Roślina	Kobalt w γ na 1 kg s. m.	Miejsce pobrania rośliny	Autor
<i>Trifolium pratense</i>	100	—	Reifer
<i>Trifolium repens</i>	200	—	„
<i>Trifolium pratense</i> i <i>repens</i>	560	---	Szkolnik
<i>Trifolium pratense</i>	410	łąka wyżynna	Kowalskij i Czebajewskaja
<i>Trifolium pratense</i>	450	łąka nizinna	Czebajewskaja
<i>Trifolium pratense</i>	239	leśne pastwiska bagienne	„
<i>Vicia cracca</i>	520	„	Szkolnik
<i>Vicia cracca</i>	360	łąka średnio wyżynna	Kowalskij i Czebajewskaja
<i>Vicia cracca</i>	522	łąka wyżynna	
<i>Nardus stricta</i>	261	łąka wyżynna	„
<i>Nardus stricta</i>	166	pastwisko leśne zacienione	„
<i>Lolium perenne</i>	200	—	Reifer
<i>Phleum pratense</i>	80	—	Reifer, Szkolnik
<i>Molinia cerulea</i>	180		Reifer
<i>Festuca rubra</i>	140	---	„
<i>Bromus secalinus</i>	250	---	Szkolnik
<i>Agrostis alba</i>	122		„
Kora osiny	307	pastwisko leśne	Kowalskij i Czebajewskaja
Liście osiny	430	---	„
Liście wierzby	705	—	„

go, czy ługującego działania wód roślinność wykazuje przeważnie bardzo niską zawartość kobaltu.

Analizy różnych roślin z tych samych pastwisk wykazują różną zawartość kobaltu. Dane zebrane przez S z k o l n i k a dotyczące występowania kobaltu w materiale roślinnym wykazują, że rośliny motylkowe są najbogatsze w ten pierwiastek (24). Natomiast analiza paru traw i koniczyn wykonana przez R e i f e r a nie wykazuje tego (19).

Występowanie kobaltu w roślinie zależy od gleby. Ogólnie zauważono, że pasza z łąk wyżynnych, suchych, obfitujących w rośliny motylkowe jest o wiele zasobniejsza w kobalt niż z łąk nizinnych zalewanych, bogatych w roślinność trawiastą.

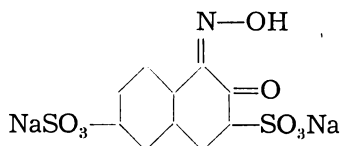
Rośliny rosnące w tych samych warunkach posiadają niejednakową zdolność pobierania kobaltu z podłoża. Wszystkie rośliny motylkowe odznaczają się większym kumulowaniem kobaltu.

Ciekawym jest fakt, że kobalt występuje w wysokiej ilości (przewyższającej czasem zawartość w roślinach motylkowych) w korze i liściach osiny i wierzby (tab. 2, danych o innych drzewach brak). Tą drogą częstokroć uzupełniają zwierzęta brak kobaltu, jaki zagraża im, szczególnie na pastwiskach torfowych i podmokłych. Również wrzos odznacza się wyższą zawartością kobaltu. Owce pasione na wrzosowiskach, na glebach, gdzie wszystkie inne rośliny wykazują niedobór kobaltu, nie podlegają żadnym objawom chorobowym (3).

Ilość kobaltu w roślinie zależy od okresu jej wegetacji. Analizy siana przeprowadzane przez E k m a n a i K a r l s s o n a (6) wykazały, że później koszone siano miało więcej kobaltu. Najobfitszy zaś w ten pierwiastek był drugi pokos siana. Należy zaznaczyć przy tym, że kobalt gromadzi się zawsze w najmłodszych częściach rośliny.

Oznaczenie kobaltu w glebach

Do oznaczenia kobaltu w glebach w niniejszej pracy użyto nitrozo-R-soli*, o wzorze:



Połączenie kobaltu z nitrozo-R-solą jest łatwo rozpuszczalne w wodzie i odporne na działanie kwasów. Nitro-R-sól daje również kompleksowe barwne związki z żelazem, manganem, miedzią, nik-

* Nitrozo-R-sól (sól sodowa kwasu 3,6-dwusulfonowego, (1)-nitrozo 2-naftalu) daje w połączeniu z kobaltem związek o składzie: $(C_{10}H_5NO_3Na_2)_3Co$.

lem i cynkiem. Związki te rozpuszcza kwas azotowy nie wywierając przy tym zupełnie ujemnego wpływu na zabarwienie Co-nitrozo-R-soli. Ilość tych pierwiastków poza żelazem nie może jednak przekraczać 10—20 razy ilości kobaltu. Właściwości związku Co-nitrozo-R-sól zostały wykorzystane do oznaczania kobaltu w obecności wyżej wymienionych pierwiastków.

W warunkach wyciągu glebowego okazało się konieczne usunięcie nadmiaru żelaza. Stosowane są różne metody pozbywania się żelaza z wyciągów glebowych.

W środowisku słabo alkalicznym wytrąca się kwasem rubeanowodorowym kobalt łącznie z miedzią i niklem (12). *M a c p h e r s o n i S t e v a r d* (13) radzą usuwać żelazo z gleb przez strącanie go tlenkiem cynku. *R e i f e r* (19) stosuje przy oznaczaniu kobaltu w materiale roślinnym strącanie jonu żelazowego w postaci zasadowego octanu. *D a w i d s o n i M i t c h e l l* (5) oraz inni stosują z dużym powodzeniem usuwanie nadmiaru żelaza z gleby przez parokrotną ekstrakcję eterem kwaśnego wyciągu glebowego. Ponieważ przy fotometrycznym oznaczaniu kobaltu połączonego z nitrozo-R-solą całkowite usunięcie żelaza nie jest potrzebne, metoda ta była stosowana z dużym powodzeniem.

W pracy tej autorka zastosowała usunięcie nadmiaru żelaza ekstrakcją eterową.

O p i s m e t o d y. Do 50 ml zlewki zawierającej 10—30 γ kobaltu w 10 ml roztworu dodaje się 0,5 ml kwasu azotowego i 0,5 kwasu solnego i gotuje się przez parę minut. Po ostudzeniu dodaje się 2 ml 0,1% roztworu nitrozo-R-soli i 4 ml 50% roztworu wodnego octanu sodu; pH roztworu powinno być bliskie 5,5, w przypadku większych odchyień w odczyźnie należy roztwór lekko zalkalizować NaOH lub zakwasić HCl.

W momencie dodania do roztworu octanu sodu, zabarwia się on na intensywnie pomarańczowy kolor. Zabarwienie to jest wywołane powstaniem kompleksowego związku kobaltu z nitrozo-R-solą, w obecności octanu sodu. W razie występowania w roztworze innych metali reagujących z nitrozo-R-solą zabarwienie jest intensywniejsze i nie zawsze zdecydowanie pomarańczowe (miedź daje zabarwienie oliwkowo-zielone).

Po zagotowaniu roztworu dodaje się 1,5 ml stęż. kwasu solnego. Roztwór znów się zagotowuje i dodaje 5 ml stęż. kwasu azotowego i po zagotowaniu studzi w ciemnym miejscu. Jeżeli roztwór zabarwiony był również innymi metalami, po zadaniu kwasem solnym i azotowym jaśniej i przybiera barwę jaskrawo pomarańczową.

Po ostudzeniu roztwór rozcieńcza się do 50 ml kolby i oznacza na kolorymetrze. W naszym laboratorium ekstynkcję roztworu mierzono na fotometrze Pulfricha używając światła o długości fali 420 m μ .

Jako cieczy kompensacyjnej używa się roztworu przygotowanego jak wyżej, ale bez zawartości kobaltu. Posiada on jasno żółte zabarwienie wywołane obecnością nitrozo-R-soli. Na fotometrze Pulfricha otrzymano linię prostą dla ekstynkcji roztworów o zawartości 0.2—6 γ Co/ml.

Przygotowanie gleby do analizy. 5 g dobrze roztartej, powietrznie suchej gleby wypraża się do ciemnoczerwonego żaru. Po ostudzeniu zalewa się w parownicze 30 ml stęż. kwasu solnego i wolno wysusza na łaźni piaskowej. Następnie dodaje się 10 ml kwasu solnego, rozcieńcza wodą i przesącza na gorąco przez rzadki sączek. Przesącz przemyma się wodą aż do zaniku reakcji na żelazo z rodankiem amonu. Następnie przesącz odparowuje się i wysusza w temperaturze nie wyższej niż 120°C z dodatkiem kwasu solnego, celem wytrącenia krzemionki rozpuszczalnej. Pozostałość zadaje się kwasem solnym (d 1,12), wytrąconą krzemionkę odsącza się. Przesącz uzupełnia się tym samym kwasem do 100 ml.

Do ekstrakcji bierze się po 20 ml roztworu. Ekstrakcję eterem powtarza się 2—3 razy, zależnie od ilości żelaza w wyciągu glebowym.

Wyciąg glebowy, posiadający jeszcze po ekstrakcji pewne ilości eteru ostrożnie odparowuje się na łaźni wodnej. Ażeby zabezpieczyć się przed ewentualnym pryskaniem roztworu należy parowniczkę czy zlewkę przykryć szkiełkiem zegarkowym na trójkącie szklanym.

Roztwór odparowuje się do sucha, zadaje się 2 ml kwasu azotowego i znów odparowuje do sucha. Suchą pozostałość rozpuszcza się w 10 ml wody z dodatkiem 0,5 ml kwasu azotowego i 0,5 ml kwasu solnego i przystępuje do oznaczania kobaltu, jak wyżej.

W y n i k i b a d a ń

W niniejszej pracy oznaczono zawartość kobaltu w 9 glebach obszaru świętokrzyskiego. Wyniki analiz zamieszczone są w tab. 3.

Z zestawienia wynika jasno, że najbogatsze w kobalt okazały się gleby ilaste, najuboższe zaś gleby wietrzeniowe na piaskowcach.

Zawartość kobaltu w układzie pionowym w niektórych glebach wykazuje tendencję zwyżkową w głąb profilu. W niektórych profilach można zauważyć wyraźnie, że najniższa zawartość kobaltu utrzymuje się przeciętnie na poziomie 30—50 cm.

W literaturze spotyka się wzmianki, że kobalt występuje w glebie zawsze łącznie z żelazem. Zestawienie (tab. 3) zawartości żelaza i kobaltu w glebach wykazuje, że rzeczywiście istnieje dość ścisła zależność pomiędzy ilością żelaza a kobaltu w glebie. Przeważnie gleby posiadające poniżej 1% Fe_2O_3 wykazywały już brak kobaltu (z wyjątkiem gleby na łupkach karbońskich). Natomiast zupełnie nie dostrzeżono żadnej zależ-

Tablica 3
Zawartość kobaltu i żelaza w glebach obszaru świętokrzyskiego

Profil	Miejscowość	Rodzaj i typ gleby	Nr próbki	Głębokość pobrania próbek w cm	Zawart. Co w mg 1 kg s. m.	Zawart. Fe ₂ O ₃ w %
I	Rożków	Gleba na ile kajprowym. II czerwony z poziomem glejowym. Wtrącenia malachotowe. Typ brunatny.	22	5 -- 10	14,38	4,89
			23	50 -- 60	11,20	3,18
			24	70 -- 80	17,00	5,75
			25a	130 -- 140	9,20	1,70
				(kamienie)		
II	Witków koło Św. Katarzyny	Gleba na ile sylurskim z żelazistymi zaciekami. Typ brunatny.	206	5 -- 10	28,72	4,80
			207	30 -- 40	21,63	4,99
			208	50 -- 60	20,00	6,78
			209	70 -- 80	12,78	4,99
III	Radlin k. Kielc	Gleba na łupkach karbońskich. Typ brunatny.	217	5 -- 10	5,50	1,98
			218	25 -- 35	19,70	2,64
			219	50 -- 60	14,60	0,52
			220	110 -- 120	25,50	0,52
			221	kamienie	21,10	7,53
IV	Wieś Mojcza	Gleba wietrzeniowa na piaskowcu sylurskim. Typ brunatny.	113	2 -- 10	nie ma	0,17
			114	90 -- 100		1,79
V	Podłężce k. Łączna	Gleba wietrzeniowa na czerwonym piaskowcu triasowym. Typ brunatny.	82	0 -- 10	4,04	1,39
			83	35 -- 40	ślady	1,79
			84	60 -- 70	4,56	3,38
			85	80 -- 90	11,32	1,39
—	—	Kamienie ze skał piaskowców.	—	150	9,82	—
VI	Las między Lubienią a Starachowicami	Gleba wietrzeniowa na piaskowcu retyko-liasowym (słaby proces wietrzeniowy). Typ słabo biellicowy.	1	5 -- 10	nie ma	0,75
			2	25 -- 35		1,32
			3	70 -- 80		0,94
			4	115 -- 120		0,94
VII	Wieś Stefanków	Gleba na piaskowcu retyko-liasowym. Typ słabo biellicowy.	142	5 -- 15	nie ma	0,85
			143	30 -- 40		0,57
			144	60 -- 70		0,12
			145	90 -- 100		0,94
VIII	Góra Józefinka k. wsi Górno	Gleba na utworze dolno triasowym. Szerok brunatny na chudej glinie czerwonej. Typ brunatny.	200	5 -- 15	7,60	3,11
			211	60 -- 70	6,78	2,45
			212	110 -- 120	16,50	6,02
			213	140 -- 150	13,40	7,63
IX	Wieś Zelejowa	Wietrzeniowy szerok pylasty na piaskowcu triasowym jasnym. Typ brunatny.	164	2 -- 7	8,43	2,16
			165	30 -- 40	10,40	2,54
			166	90 -- 100	5,92	1,51

ności pomiędzy występowaniem magnezu i kobaltu w glebie, o czym również spotyka się wzmianki w literaturze.

Najczęściej spotykana granica podawana w literaturze dla niedoboru kobaltu w paszy jest 5 mg na kg suchej gleby. Przyjmując tę granicę należy stwierdzić, że gleby powstałe na piaskowcach różnych formacji woj. kieleckiego wykazują zupełnie niedostateczną zawartość kobaltu z punktu widzenia paszowego.

W świetle tych wyników należy się liczyć z tym, że niewątpliwie w pewnych warunkach baz paszowych mogą wystąpić u nas objawy chorobowe u bydła i owiec spowodowane niedoborem kobaltu w paszy.

А. КАВАТА

СОДЕРЖАНИЕ КОБАЛЬТА В НЕКОТОРЫХ ПОЧВАХ СВЕНТОКЖИСКОГО РАЙОНА

(Отдел почвоведения И. А. У. П. в Пулавах)

Р е з ю м э

Автором определялся кобальт в почвах Свентокжиского края. Применен был метод определения кобальта нитрозо-R-солью.

Почва образовавшаяся на кейперовой глине содержит в верхнем горизонте (глубина 5-10 см) 14,38 мг кобальта (в 1 кг сухого вещества почвы), а залегающая на силурской глине 28,72 мг кобальта. Содержание кобальта в летких почвах песчаников разных формации колеблется в пределах от 0 до 8 мг в 1 кг сухого вещества.

Замечена взаимосвязь между наличием в почве железа и кобальта. Зависимость кобальта от магния не констатирована.

А. КАВАТА

THE COBALT CONTENT IN SOME SOILS OF THE ŚWIĘTOKRZYSKI (HOLY GROSS) REGION

Summary

The cobalt content was investigated in the soils of the Holy Gross region. (The fotometric determination of the nitrozo-R-salt coplemх).

Total Co contens of 14,38 p.p.m. were found in the soil (in the depth 5—10 cm) derived rom Keuper loam, and 28,72 p.p.m. in the soil from Sylurian loam, whereas contents below 7—8 p.p.m. were found in soils from sandstones of variaus formations.

A dependence between iron and cobalt in the soils was ascertained, but there was no correlation between magnesium and cobalt contents.

LITERATURA

1. B a l l e z o H. Die Bedeutung der Spurenelemente für die Mineralwasserchemie und Mineralwassertherapie. Wien (1951).
2. B i z o ń Z. Witamina B₁₂. *Wszechświat*, 1/2, (1952) 18—22.
3. B r y n m o r T. and T r i n d e r N. The ash components of some moorland plants. *The Emp. Jour. of Agr.* 60 (1947) 237—248.
4. C o r n e r H. H. and S m i t h A. M. The influence of cobalt on Pine Disease in sheep. *Biochem. Jour.* 32 (1938) 1800—1805.
5. D a v i d s o n A. M. M. and M i t c h e l l R. L. The determination of cobalt and chromium in soils. *J. Soc. Chem. Indust.* 59 (1940) 232—235.
6. E k m a n P., K a r l s o n N., S v e n b e r g O. Investigation concerning cobalt problems in Swedish animal husbandry. *Acta Agr. Scand.* 2 (1952) 103—130.
7. E m l l i s G. H., T h o m p s o n J. F. Determination of cobalt in biological materials with nitrozocresol. *Indust. and Engin. Chem. Analyst Ed.* 17 (1945) 254—257.
8. H a l l W. T. Colorimetric determination of cobalt in metallurgical products with nitrozo-R-salt. *Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.* 18 (1946) 474—476.
9. K o w a l s k i j W. W., C z e b a j e w s k a j a W. S. Kobaltowaja pońnocenność kormow dla romanskowoj owcy. *Dokł. Wsies. O. Lenina Ak. Sielsk. Nauk* 8 (1952) 44—48.
10. K o w a l s k i j W. W., C z e b a j e w s k a j a W. S. Raspliedienic kobalta w krwi. *Usp. Sowrem. Biologii* 2 (1952) 317—318.
11. V a n K l o o s t e r H. S. Nitrozo-R-salt, a new reagent for the determination of cobalt. *I. Am. Chem. Soc.* 43, (1921) 746—749.
12. M a l u g a D. P. Metody opredielenia mikroelementow. Moskwa, (1950) 52.
13. M a c p h e r s o n H. T. and S t e w a r d. The photometric estimation of cobalt. *Biochem. Jour.* 32 (1938) 763—767.
14. M a k s i m o w A. Mikroelementy i mikronawozy. Warszawa, (1949) 286.
- 14a. M i t c h e l l R. L. Cobalt and nickel in soils and plants. *Soil Science*, 60. (1945) 63—70.
15. M i t c h e l l R. L., S c o t t R. O., S t e w a r t A. B. Cobalt manuring and pining of stock. *Nature*, 148, (1941) 725.
16. N o w o t n y - M i e c z y ń s k a A. Nowe drogi badań nad mikroelementami. *Post. Wiedzy Roln.* 4 (1950) 134—146.
17. M c N a u g h t K. J. Modification of the method of the determination of cobalt in animal tissues. *Fotokopia*.
18. P i p e r Soil and Plant Analysis. New Jork. (1950) 362.
19. R e i f e r I. Szybka metoda oznaczania kobaltu w materiale roślinnym. *Roczn. Nauk Roln.* 62, (1952) 100—106.
20. S a n d e l E. B. Kolorimetriczeskoje opredielenie śledow metałow. Moskwa (1949), (z tekstu rosyjskiego).
21. S m u l i k o w s k i K. *Geochemia*. Warszawa (1952) 363.
22. S t i l e s W. Trace Elements in Plants and Animals. Moskwa, (1949) 185 (z tekstu rosyjskiego).
23. S t a r e F. J., E l v e h j e m C. A. Cobalt in animal nutrition. *Jour. Biol. Chem.* 99, Nr 2, (1933) 473—483.
24. S z k o l n i k M. J. Znaczenije mikroelementow w żyźni rastenij i ziemledelii. Moskwa, (1949) 512
25. S c h a r r e r K. *Biochemie der Spurenelemente*. Berlin, (1941) 272.
26. W a t s o n, J o y c e. The effect of dressing of Co and limestone on the Mo content of some South Island pasture. *New Zealand J. Sci. Tech.* 25A, (1943) 162—64.