

ANTONI KLESZCZYCKI, JADWIGA ROSOCHACKA

ZASTOSOWANIE KWASU SALICYLOHYDROKSAMOWEGO
DO OZNACZANIA JONÓW ŻELAZOWYCH W GLEBACH

Katedra Chemii Ogólnej SGGW Warszawa

WSTĘP

W badaniach gleboznawczych zwracano już niejednokrotnie uwagę na rolę żelaza w procesach glebotwórczych. Z całego szeregu związków żelaza, występujących w glebach, szczególne znaczenie mają związki łatwo rozpuszczalne. Mogą one, jak wiadomo, migrować w głąb profilu glebowego powodując określone zmiany we właściwościach gleb. Organiczne i nieorganiczne połączenia żelaza współdziałają w tej formie w procesach bielicowania i brunatnienia gleb.

Wiadomo jest również, że kationy żelaza mają zdolność tworzenia ze związkami organicznymi połączeń kompleksowych, zwanych chelatami, które rozpuszczając się w roztworze glebowym ułatwiają roślinom pobieranie kationów żelaza. Podejmowane są również próby w kierunku takiego rozpoznania rozmieszczenia związków żelaza w profilu glebowym, które mogłoby ułatwić określenie typu gleby [9, 10].

Ponadto badania właściwości fizyko-chemicznych kwasów huminowych i fulwowych wykazały, że mają one zdolność tworzenia związków kompleksowych z kationami żelaza [1, 12].

Na ogólną zawartość żelaza w glebach, wahającą się w granicach 1—3% składają się różne połączenia żelaza. Poważniejsze jednak znaczenie w rozpoznawaniu roli żelaza w glebach mają wymienne kationy, zasorbowane przez kompleks sorpcyjny gleb.

Wymiennych kationów żelaza, wykazujących zdolność przechodzenia ze stałej fazy gleby do roztworu obojętnego lub słabo kwaśnego, jest mało. Przechodzące do roztworu glebowego wymienne kationy żelaza

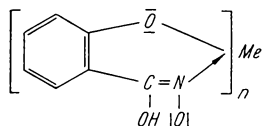
ustalają pewien typ równowagi między roztworem i stałą fazą gleby. Aby procesy dynamicznej równowagi można było badać, potrzebna jest do tego celu metoda pozwalająca na szybkie i dokładne oznaczenie małych ilości kationów żelaza w wyciągu glebowym.

Szczególne znaczenie mogą mieć tutaj metody oznaczania żelaza w obecności jonów glinu, wapnia, magnezu, tytanu i innych, które mogą występować w wyciągu glebowym i przeszkadzać w dokładnym oznaczeniu. Istotnym problemem w tym względzie jest również sposób przygotowania wyciągu. Możliwość przygotowania wyciągu z 1—2 g gleby mogłaby ułatwić czynności analityczne.

Również możliwość oznaczenia żelaza w popiele kwasów huminowych z małych 0,1—0,5 g próbek mogłaby wywrzeć wpływ na poznanie ich fizyko-chemicznych właściwości. W poszukiwaniu związków organicznych, mogących mieć zastosowanie przy oznaczaniu jonów znajdujących się w glebie, zwrócono uwagę na kwas salicylohydroksamowy.

KWAS SALICYLOHYDROKSAMOWY

Kwas salicylohydroksamowy, podobnie jak inne homologi tego typu, ma zdolność reagowania z niektórymi jonami tworząc związki o następującej budowie chelatowej [3]:



Istota reakcji i chemiczne zachowanie się kompleksów salicylohydroksamianów żelazowych zostały częściowo zbadane w drodze optycznej i analitycznej [4, 5].

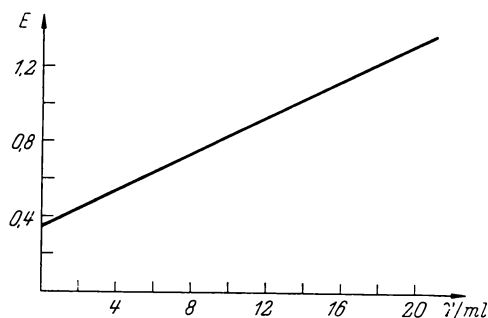
Kwas salicylohydroksamowy może być stosowany jako odczynnik na jony żelazowe zarówno w środowisku kwaśnym, jak i alkalicznym (przy czym stała nietrwałości utworzonego w środowisku kwaśnym kompleksu jest bardzo mała, wynosi $2,38 \cdot 10^{-29}$).

Powstające barwne kompleksy fioletowe w środowisku kwaśnym i czerwone w środowisku zasadowym podlegają prawu Lamberta-Beera w zakresie od 2 do 20 γ /ml stężeń jonów żelazowych w roztworze fotometrycznym, czyli że wykres zależności pomiędzy stężeniem roztworu i jego absorpcją ma przebieg prostoliniowy (rys. 1).

Na podstawie rys. 2 zależności ekstynkcji od długości fali świetlnej dobrano tzw. analityczną długość fali świetlnej. Dla salicylohydroksamia-

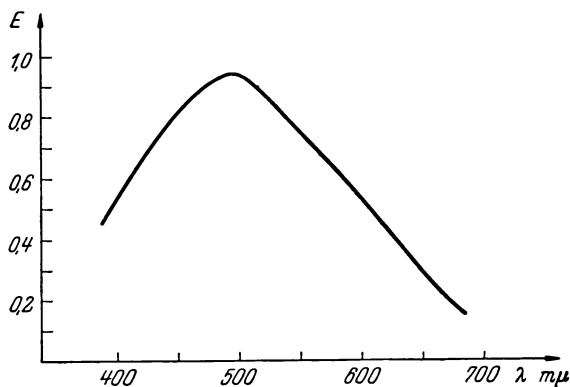
nu żelazowego w środowisku kwaśnym będzie wynosiła 490 m μ , czyli długość, przy której występuje największa absorpcja promieni świetlnych.

Stwierdzono, że kwas salicylohydroksamowy reaguje w środowisku kwaśnym z następującymi jonami: Fe³⁺, Cu²⁺, Ti⁴⁺, VO₃⁻, UO₂²⁻, MoO₄²⁻ [6]. Na absorpcję chelatu salicylohydroksamianożelazowego mają wpływ



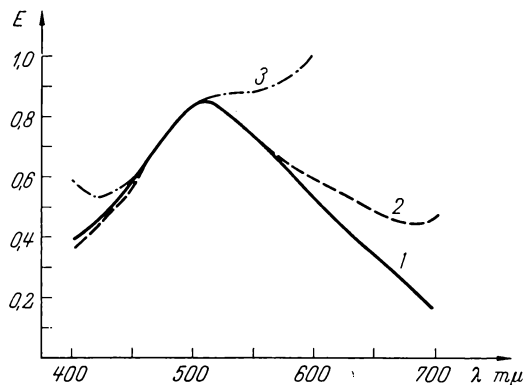
Rys. 1. Zależność absorpcji roztworu od stężenia jonów żelazowych
Dependence of solution absorption on the concentration of ferric ions

jedynie jony Cu²⁺ i Ti⁴⁺, dlatego one zostały szczegółowo zbadane. Jak wynika z danych otrzymanych w czasie badań (rys. 3), dodatek jonów miedziowych nie ma istotnego wpływu na kształt krzywej absorpcji sali-



Rys. 2. Zależność ekstynkcji od długości fali
Dependence of extinction on the wavelength

cylohydroksamianu żelazowego w zakresie od 470 do 520 m μ , nawet w przypadku, gdy stosunek Fe : Cu wynosi 1 : 1000. Natomiast badania nad wpływem jonów Ti⁴⁺ (rys. 4) na kształt krzywej absorpcji salicylohydroksamianu żelazowego wykazały, że przy długości fali od 500 do



Rys. 3. Widmo absorpcji salicylohydroksamianu żelazowego w roztworze kwasu salicylohydroksamowego przy zmiennych zawartościach jonów miedzi:

1 — 2 γ /ml Fe^{3+} , 1000 γ /ml kwas salicylohydroksamowy,

2 — 2 γ /ml Fe^{3+} , 1000 γ /ml kwas salicylohydroksamowy, 200 γ /ml Cu^{2+} ,

3 — 2 γ /ml Fe^{3+} , 1000 γ /ml kwas salicylohydroksamowy, 2000 γ /ml Cu^{2+}

Absorption spectrum of ferric salicylhydroxamate in the solution of salicylhydroxamic acid at different contents of copper ions:

1 — 2 γ /ml Fe^{3+} , 1000 γ /ml of salicylhydroxamic acid,

2 — 2 γ /ml Fe^{3+} , 1000 γ /ml of salicylhydroxamic acid, 200 γ /ml Cu^{2+} ,

3 — 2 γ /ml Fe^{3+} , 1000 γ /ml of salicylhydroxamic acid, 2000 γ /ml Cu^{2+} ,

620 m μ krzywe absorpcji pokrywają się, o ile stosunek Fe^{3+} do Ti^{4+} nie przekroczy 1 : 2.

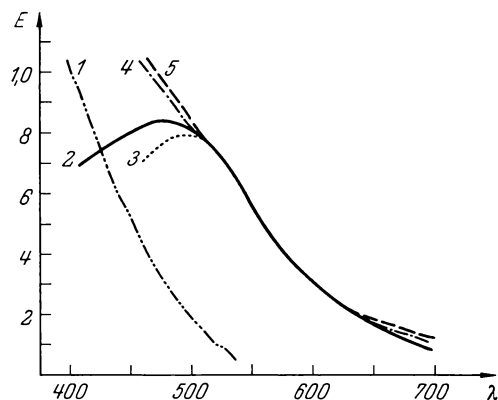
Do oznaczania jonów żelazowych w glebach stosuje się wiele pracochłonnych i na ogół mało dokładnych metod. Najczęściej stosowanymi są przy tym metoda z kwasem sulfosalicylowym i metoda z rodankiem potasowym lub amonowym [2].

Pragnąc sprawdzić przydatność kwasu salicylohydroksamowego do oznaczania ilościowego jonów żelazowych w glebach stosowano równoległe te trzy metody z zastosowaniem:

- kwasu sulfosalicylowego,
- kwasu salicylohydroksamowego oraz
- rodanku potasowego.

W celu wykazania różnicy przemawiającej na korzyść jednej z nich

dokonano obliczeń statystycznych. Przy zastosowaniu analizy wariancji otrzymano wartości średniego błędu dla poszczególnych metod (tab. 1). Ilość oznaczeń dla każdej metody wynosiła 310.



Krzywa nr Curve Nr	Stosunek jonów metali i kwasu salicylohydroksamowego Metal ions to salicylhydroxamic acid ratio		
	Ti ⁴⁺ γ/ml	Fe ³⁺ γ/ml	Kwas salicylohydroksamowy γ/ml Salicylhydroxamic acid γ/ml
1	1,0	—	500
2	—	1,0	500
3	0,1	1,0	500
4	0,5	1,0	500
5	1,0	1,0	500

Rys. 4. Widmo absorpcji świetlnej salicylohydroksamianu żelazowego w roztworze kwasu salicylohydroksamowego przy zmiennych zawartościach jonów tytanowych

Light absorption spectrum of ferric salicylhydroxamate in solution of salicylhydroxamic acid at different contents of titanium ions

Ponieważ wariancje (S_a) są istotnie zróżnicowane, można je uważać za oszacowanie jednej wspólnej wariancji (S_w^2).

Wartość S_w^2 obliczono wg wzoru:

$$S_w^2 = \frac{S_a^2 \nu_1 + S_a^2 \nu_2 + S_a^2 \nu_3}{\nu_1 + \nu_2 + \nu_3}$$

$$S_w = \sqrt{S_w^2} = 0,0008.$$

$$\text{Przedział ufności } \delta^2 = \frac{(\nu_1 + \nu_2 + \nu_3) S_w^2}{\chi^2_{(360 \cdot 0,95)}}$$

$$\delta^2 = 0,00000070$$

$$\delta = 0,00083$$

Oznaczając jony żelazowe kwasem salicylohydroksamowym można się spodziewać, że błąd metody w 95 przypadkach na 100 nie będzie większy od 0,00083.

Tabela 1

Wartości średniego błędu otrzymane dla poszczególnych metod z analizy wariancji
Mean errors of individual methods obtained on the analysis of variance

Badany materiał Tested material	Kwas salicylohydroksamowy Salicylhydroxamic acid (S_a)	Kwas sulfosalicylowy Sulphosalicylic acid (S_b)	Rodanek potasowy Potassium thiocyanate (S_c)	$\frac{S_c^2}{S_a^2}$	$\frac{S_b^2}{S_a^2}$	Wartość teoretyczna Theoretical value = 0,05
Trzy gleby w trzech poziomach Three types of soil of three horizons	0,00080	0,0017	0,0033	17,73	5,00	1,31
Gleby i torfy w poziomie 0-20 cm Soils and peats from the 0-20 cm horizon	0,00083	0,0019	0,0027	10,51	5,31	1,39
Gleby i torfy suche i spopielone Soils and peats air-dry and cindered	0,00072	0,0021	0,0016	4,09	6,91	1,39

W celu ustalenia stopnia dokładności poszczególnych metod wykonano szereg prób porównawczych. Do wyciągu glebowego, zawierającego oznaczoną ilość żelaza, wprowadzono dodatkowe znane ilości jonów żelazowych, po czym oznaczono sumaryczną zawartość żelaza. Analiza wariancji dla tych oznaczeń dokonana została na podstawie różnicy

$$d_i = x_i - x_e$$

gdzie:

x_i — wartość teoretyczna.

x_e — wartość empiryczna.

Za pomocą testu χ^2 zbadano, czy metoda przeszacowuje lub nie doszacowuje wynik prawdziwy (tab. 2).

METODA Z KWASEM SALICYLOHYDROKSAMOWYM

Ponieważ wpływ stężeń okazał się nieistotny, oznacza to, że dokładność oznaczenia nie zależy od stężenia. Błąd S_a obliczono następująco:

$$S_a = \frac{0,006 + 0,234}{2 + 28} = 0,008$$

Za pomocą testu χ^2 zbadano, czy metoda ta nie doszacowuje bądź przeszacowuje wynik prawdziwy.

W metodzie tej otrzymano:

18 d_i ze znakiem +

9 d_i ze znakiem —

18 d_i ze znakiem 0

Odrzucając d_i równe 0 otrzymano wartość

$$\chi^2 = \frac{(18 - 9 - 1)^2}{27} = 2,37$$

Ponieważ teoretyczna wartość χ^2 dla jednego stopnia swobody i $\alpha = 0,05$ wynosi 3,84, można przypuszczać, że prawdziwa wartość średnia d_i jest bliska 0. Wynika z tego, że metoda ta nie wymaga żadnej poprawki do otrzymanego wyniku.

T a b e l a 2

Wartość błędu wynikające z analizy wariancji przy oznaczaniu jonów żelazowych kwasem salicylohydroksamowym
The analysis of variance error on determining ferric ions with salicylhydroxamic acid

Rodzaj zmienności Type of variation	Suma kwadratów Sum of squares	Ilość stopni swobody Number of degrees of freedom	Średni kwadrat Mean square S_a^2	$F_{emp.}$
Gleby - Soil	0,218	14		
Stężenia - Concentration	0,006	2	0,0030	1
Błąd - Error	0,234	28	0,0084	

METODA Z KWASEM SULFOSALICYLOWYM

W badanym wariancie stężenia okazały się nieistotne. Błąd obliczono wg wzoru:

$$S_b = \frac{0,233}{28 + 2} = 0,008$$

W metodzie tej występują:

4 d_i ze znakiem +

24 d_i ze znakiem —

17 d_i ze znakiem 0

Po odrzuceniu d_i równym 0 obliczono:

$$\chi^2 = \frac{(24 - 4 - 1)^2}{28} = 12,89$$

Natomiast χ^2 teoretyczny jest równy 3,84.

Otrzymany wynik wykazuje, że nie można przyjąć hipotezy, iż średnia wartość d_i równa jest zero, z czego wynika, że metoda ta wymaga stałej poprawki, gdyż otrzymane wyniki pomiarów są za wysokie.

T a b e l a 3

Wartość błędu wynikająca z analizy wariancji przy oznaczaniu jonów żelazowych kwasem sulfosalicylowym
The analysis of variance error on determining ferric ions with sulphosalicylic acid

Rodzaj zmienności Type of variation	Suma kwadratów Sum of squares	Ilość stopni swobody Number of degrees of freedom
Gleby - Soil	0,219	14
Stężenia - Concentration	0,000	2
Błąd - Error	0,233	28

METODA Z RODANKIEM POTASOWYM

W metodzie z rodankiem potasowym (tab. 4) wpływ stężenia okazał się istotny z wartością niedoszacowań (d_i) dla odpowiednich stężeń dodanego żelaza podanych w tab. 5. Wynika stąd wniosek, że błąd niedoszacowania jest zależny od stężenia i wzrasta wraz z jego wzrostem.

T a b e l a 4

Wartość błędu wynikająca z analizy wariancji przy oznaczaniu jonów żelazowych rodankiem potasowym
The analysis of variance error on determining ferric ions with potassium thiocyanate

Rodzaj zmienności Type of variation	Suma kwadratów Sum of squares	Ilość stopni swobody Number of degrees of freedom	Średni kwadrat Mean square S_c^2	$F_{emp.}$	$F_{teor.}$ $F_{theor.}$	Błąd Error S_c
Gleba - Soil	0,224	14				
Stężenia - Concentration	0,179	2	0,0900	14,06	3,34	
Błąd - Error	0,178	28	0,0064			0,08

T a b e l a 5

Wpływ stężenia jonów żelazowych na wielkość błędu niedoszacowania

Effect of the concentration of ferric ions on the underestimation error

Stężenia Concentration F_e	2	4	6
d_i	- 0,07	- 0,17	- 0,23

Zastosowanie testu χ^2 w celu wykazania tendencji obniżającej okazało się zbędne, ponieważ d_i ze znakiem dodatnim w ogóle nie występuje.

Obliczona wartość błędu S_c nie jest ściśle porównywalna z poprzednimi wartościami błędu w metodzie z kwasem salicylohydroksamowym i kwasem sulfosalicylowym, ponieważ występują w tej metodzie wyłącznie odchylenia o znaku ujemnym.

Z powyższych obliczeń wynika, że dla poprawnego ustalenia zawartości żelaza metodą z rodankiem potasowym należy stosować analizę regresji.

Natomiast z porównania tych trzech metod wynika, że najbardziej poprawne wyniki, mimo jednakowych wartości błędu S , daje metoda z kwasem salicylohydroksamowym, gdyż nie wymaga ani stosowania stałych poprawek, ani analizy regresji.

BADANIA WYCIĄGÓW GLEBOWYCH NA ZAWARTOŚĆ ŻELAZA

Badania wyciągów glebowych przeprowadzono trzema metodami. W celu pełniejszego porównania przydatności metod w niektórych przy-

T a b e ł a 6

Procentowa zawartość żelaza w poziomie 0-20 cm w stosunku do powietrznie suchych badanych gleb
Percentage of ferrum in the 0-20 cm horizon in respect to air-dry soils

Rodzaj gleby i torfu Type of soil and peat	Kwas salicylohydroksamowy Salicylhydroxamic acid	Kwas sulfosalicylowy Sulphosalicylic acid	Rodanek potasowy Potassium thiocyanate
Bielica Skierniewicka - Skierniewice podzol	0,85	0,35	0,82
Bielica pyłowa (las) - Silt podzol (forest)	0,80	0,85	0,79
Bielica pyłowa (pole) - Silt podzol (field)	0,80	0,83	0,79
Czarna ziemia - Black soil	0,33	0,35	0,31
Zbielicowana na piasku - Podzolized on sand	0,25	0,27	0,23
Zbielicowana na glinie - Podzolized on clay	0,12	0,13	0,12
Torf Rozważyn - Rozważyn peat	0,50	0,52	0,48
Torf Życzyn - Życzyn peat	0,52	0,60	0,50
Torf Biel - Biel peat	0,81	0,85	0,79
Torf Karska - Karska peat	0,28	1,31	1,27

padkach badano zawartość żelaza w różnych głębokościach profilu glebowego. Badano również gleby po uprzednim spaleniu substancji organicznych.

Dane tab. 6 wskazują na dość dobrą zgodność wyników uzyskanych przy zastosowaniu wymienionych metod w różnych rodzajach gleb.

Wszystkie 3 metody wykazują zgodnie wzrost zawartości żelaza w miarę przechodzenia od płytszych do głębszych warstw gleb i torfów.

T a b e l a 7

Procentowa zawartość żelaza w glebie i torfie w zależności od poziomu
Percentage of ferrum in soil and peat in dependence on the horizon

Rodzaj gleb oraz poziom Type of soil and level	Kwas salicylo- hydroksamowy Salicyl- hydroxamic acid	Kwas sulfo- salicylowy Sulphosali- cyclic acid	Rodanek potasowy Potassium thiocyanate
Bielica Skierniewicka Skierniewice podzol			
0-20 cm	0,85	0,93	0,82
20-40 cm	1,20	1,25	1,18
40-60 cm	2,10	2,00	1,90
Bielica pyłowa (las) Silt podzol (forest)			
0-20 cm	0,80	0,85	0,80
20-40 cm	1,10	1,15	1,05
40-60 cm	3,50	3,55	3,10
Bielica pyłowa (pole) Silt podsol (field)			
0-20 cm	0,80	0,85	0,80
20-40 cm	0,90	0,95	0,88
40-60 cm	3,50	3,60	3,48
Torf Rozważyn Rozważyn peat			
0-20 cm	0,50	0,52	0,48
20-40 cm	0,75	0,80	0,74
40-60 cm	3,52	3,80	3,50

Jak widać, wszystkie 3 metody prowadzą do tych samych wniosków. Również i w poszczególnych poziomach metody te nie dają rozbieżnych wyników (tab. 7 i 8).

T a b e l a 8

Zawartość żelaza w glebach i torfach po wysuszeniu i spopieleniu
Content of ferrum in soil and peat after air-drying and incineration

Metoda - Method	Kwas salicylohydroksamowy Salicylhydroxamic acid		Kwas sulfosalicylowy Sulphosalicylic acid		Rodanek potasowy Potassium thiocyanate	
	sucha dry	spopie- lona cindered	sucha dry	spopie- lona cindered	sucha dry	spopie- lona cindered
Gleba - Soil						
Bielica Skierniewicka Skierniewice podzol						
0-20 cm	0,85	0,92	0,95	0,99	0,82	0,86
20-40 cm	1,20	1,30	1,25	1,35	1,18	1,25
40-60 cm	2,10	2,25	2,00	2,13	1,90	2,03
Torf Rozważyn Rozważyn peat						
0-20 cm	0,50	1,60	0,32	1,70	0,48	1,40
20-40 cm	0,75	1,81	0,80	1,86	0,74	1,60
40-60 cm	3,52	6,62	3,80	6,70	3,50	6,50

OPIS METODY

OZNACZANIE W GLEBACH JONÓW ŻELAZOWYCH KWASEM SALICYLOHYDROKSAMOWYM

Stosowano następującą aparaturę i odczynniki:

spektrometr lub kolorymetr z filtrem odpowiadającym długości fali świetlnej $\lambda = 490 \text{ m}\mu$,

kwasic solny 0,1n,

kwasic solny 20%,

kwasic azotowy stężony,

siarczan żelazowoamonowy 0,0025 m (zawartość żelaza należy sprawdzić metodą wagową),

kwasic salicylohydroksamowy 0,01m.

Przygotowanie wyciągu glebowego [8]. 2 g gleby (przygotowanej do analizy) ogrzewać w ciągu dwóch godzin z 20 ml 20% kwasu solnego na łaźni wodnej. Po ostudzeniu oddzielić część nierozpuszczalną w kwasie solnym. Przesącz przelać do kolby miarowej o pojem-

ności 100 ml, dodać 1 ml stężonego kwasu azotowego w celu utlenienia jonów żelazawych do żelazowych i uzupełnić wodą destylowaną.

Przygotowanie kwasu salicylohydroksamowego. W 100 ml alkoholu etylowego rozpuścić 1,5313 g kwasu salicylohydroksamowego. Następnie uzupełnić do objętości 1 litra wodą (w kolbie miarowej).

Przygotowanie wzorcowego wykresu przedstawiającego zależność ekstynkcji od stężenia jonów żelazowych w reakcji jonów Fe^{3+} z kwasem salicylohydroksamowym. Do kolby miarowej o pojemności 50 ml dodać w kolejności 5 ml kwasu salicylohydroksamowego oraz odpowiednie ilości (od 1 do 20 ml) roztworu siarczanu żelazowo-amonowego i uzupełnić do objętości 50 ml 0,1 kwasem solnym. Fotometrować przy długości fali odpowiadającej 490 $m\mu$ lub przy filtrze odpowiadającym tej długości fali świetlnej w przypadku pomiarów na kolorymetrze. Otrzymane wyniki należy nanieść na wykres (oś odciętych — absorpcja, oś rzędnych — stężenie jonów żelazowych).

W kolbach miarowych 50 ml znajduje się od 139 do 2792 γ jonów żelazowych.

Oznaczanie zawartości jonów żelaza w glebach. Do kolby miarowej o pojemności 50 ml dodać w kolejności 5 ml kwasu salicylohydroksamowego oraz 5 ml wyciągu glebowego i uzupełnić wodą do objętości 50 ml. Fotometrować przy długości fali 490 $m\mu$ lub przy filtrze odpowiadającym tej długości. Otrzymane wyniki nanieść na wykres wzorcowy i odczytać zawartość jonów żelazowych w próbce fotometrowanej.

Jeśli przy dodaniu 5 ml wyciągu glebowego otrzymamy zbyt silne zabarwienie, należy dodać odpowiednio mniej wyciągu glebowego lub zmniejszyć naważkę gleby.

OTRZYMANIE KWASU SALICYLOHYDROKSAMOWEGO [7]

Do roztworu 8,8 g wodorotlenku sodowego w 100 ml wody dodać 8,4 g chlorowodoru hydroksylaminy. Ogrzać do temperatury 40°C, dodać silnie mieszając 15,2 g salicylanu metylu. Mieszaninę skłócić w ciągu dwóch godzin utrzymując temperaturę 50—60°C. Gorący roztwór szybko sączyć, następnie oziębic i wytrącić kwas salicylohydroksamowy przez dodanie kwasu solnego. Osad odsączyć, przemyć niewielką ilością wody. Wydajność wynosi 14,6 g. Osad zawiera ok. 25% kwasu salicylowego. Oczyścić przez gotowanie w ciągu 2—3 godz. z 10-krotną ilością benzenu i sączyć na gorąco. Na sączku pozostaje ok. 11 g czystego kwasu salicylohydroksamowego o temperaturze topnienia 165—168°C.

WNIOSKI

Podsumowując należy podkreślić szereg zalet zaproponowanej metody oznaczania jonów żelazowych w wyciągach glebowych przy użyciu roztworu kwasu salicylohydroksamowego.

Za metodą przemawia: duża selektywność kwasu salicylohydroksamowego, z czego wynika dokładność otrzymanywanych wyników, przy zachowaniu wymienionych w pracy stężeń granicznych. Również sam mechanizm oznaczania jonów żelazowych jest nieskomplikowany. Ze względu na to, że oznaczenia te wykonuje się w środowisku silnie kwaśnym przy pH ok. 1, co odpowiada w przybliżeniu 0,1n, roztworu HCl, odpada konieczność stosowania różnych mieszanin buforujących, jak to praktykuje się często przy zastosowaniu innych metod.

Na korzyść proponowanej metody przemawia wreszcie jej szybkość. W ciągu godziny można wykonać ok. 20—30 pomiarów.

Synteza kwasu salicylohydroksamowego może być wykonana w każdym laboratorium.

LITERATURA

- [1] Aleksandrowa L. N.: Organo-mineralnyje sojedinenija i organo-mineralnyje koloidy w poczwie. Dokłady Sow. Poczwo-wiedien. K. VII Międzunarod. Kongr. USA, Moskwa 1960, 130.
- [2] Arniuszkińska E. W.: Rukowodstwo chemiczeskomu. Analiz poczw, Moskowski Uniwers. 1961.
- [3] Bhanduri A. S.: Z. Anal. Chem., 154, 1956, 103.
- [4] Bhanduri A. S.: Gosh N. N.: Z. Anorg. Chem., 297, 1958, 73.
- [5] Bhanduri A. S., Gosh N. N.: Z. Anorg. Chem., 303, 1960, 117.
- [6] Bhanduri A. S., Ray O.: Z. Anal. Chem., 151, 1957, 109.
- [7] Fałęcki J.: Wiadomości Chem., 256, 1955.
- [8] Gedrojc K. K.: Chemiczeskij analiz poczwy. 1958.
- [9] Konecka-Betley K.: Zagadnienie żelaza w glebach wytworzonych z ilów kajprowych. Roczn. Glebozn., dodatek do t. 14, 1964.
- [10] Mitchel B. D., Mackenzie R. C.: Removal of free iron oscides form clay. Soil Sci., 77, 1954, 3.
- [11] Piper C. S.: Analiza gleby i roślin. Warszawa 1957.
- [12] Titowa N. A.: Żelezo-humusowyje kompleksy niekatorych poczw. Poczwo-wiedien., 12, 1962.

А. КЛЕЩИЦКИ, Я. РОСОХАЦКА

ПРИМЕНЕНИЕ САЛИЦИЛГИДРОКСАМОВОЙ КИСЛОТЫ ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ИОНОВ ЖЕЛЕЗА В ПОЧВАХ

Кафедра Общей Химии Варшавской Сельскохозяйственной Академии

Резюме

Сравнивали три метода определения ионов железа в почвенных вытяжках, а именно: методы с салицилгидрооксамовой кислотой, с сульфосалициловой кислотой и с роданидом калия.

Определение ионов железа с помощью салицилгидрооксамовой кислоты, которая образует с ионами Fe^{3+} окрашенные соединения с хелатным строением, это метод базирующийся на обозначении величины абсорбции при длине волны 490 м μ и рН около 1,0.

Установлено, что метод подчиняется законы Ламберта-Бера в пределах от 2 до 20 γ /мл Fe^{3+} фотометрированного раствора. В методе с салицилгидрооксамовой кислотой соотношение $Fe^{3+} : Ti^{4+}$ не должно превышать 1:2, но соотношение $Fe^{3+} : Cu^{2+}$ может достигать величины даже 1:1000.

В исследованиях употреблялись почвенные вытяжки из воздушно сухих образцов или озоленных. Исследованы были почвы с различным содержанием ионов железа в трех горизонтах почвенного разреза: 0—20 см, 20—40 см и 40—60 см.

Величины ошибок в отдельных методах вычисляли по анализу вариации.

При сравнении вышеуказанных методов вносили в почвенную вытяжку определенные (известные) количества ионов Fe^{3+} .

Из анализа вариации следует, что самые точные результаты были получены при применении салицилгидрооксамовой кислоты, при чем ошибка метода в 95 случаях на 100 была не выше 0,00083. Для этих же растворов при употреблении сульфосалициловой кислоты следовало бы употреблять поправку, а при методе с роданидом калия — уравнение регрессии.

Скорость обозначения ионов железа с салицилгидрооксамовой кислотой составляет около 30 измерений в час.

Поскольку измерения проводятся в сильно кислой среде нет необходимости внесения буферных смесей.

Салицилгидрооксамовая кислота оказалась реактивной достаточно селективным в отношении ионов Fe^{3+} образующийся салицилгидрооксамат соединением прочным, а сам метод несложным в выполнении.

A. KLESZCZYCKI, J. ROSOCHACKA

USE OF SALICYLHYDROXY AMIC ACID FOR DETERMINING FERRIC IONS IN SOILS

Department of General Chemistry, Agricultural University, Warsaw

Summary

Three methods for determining ferric ions in soil extracts, viz. with the use of salicylhydroxamic acid, of sulphosalicylic acid and potassium thiocyanate, have been evaluated comparatively. Determination of ferric ions on application of salicyl-

hydroxamic acid which forms with Fe^{3+} ions coloured chelato compounds is a comparative method based on absorption analyses at 490 m μ wavelength and pH around unity. This method has been found to conform with a Lambert Beer's law within the range from 2 to 20 γ/ml Fe^{3+} of photometric solution. However, in the salicylhydroxamic method the $\text{Fe}^{3+}:\text{Ti}^{4+}$ ratio cannot exceed 1:2, while the $\text{Fe}^{3+}:\text{Cu}^{2+}$ ratio can attain as much as 1:1000. Analyses have been carried out with soil extracts prepared of air-dry cindered samples, and covered soils with various contents of ferric ions and originating from three horizons: 0—20, 20—40 and 40—60 cm. Estimation of errors of the individual methods was based on the analysis of variance. The above methods were compared by introducing into soil extracts known quantities of ferric ions. The analysis of variance has shown that results with a highest degree of accuracy, wherein in 95 cases per 100 the method error is no higher than 0,00083, were obtained on application of salicylhydroxamic acid. For the same solutions on applying sulphosalicylic acid there has to be made a correction, while on applying potassium thiocyanate — a regression equation. Rate of determination of ferric ions with salicylhydroxamic acid works out at 30 measurements per hour. As the measurements are taken in highly acid solution it is unnecessary to apply buffered solutions. Salicylhydroxamic acid has proved a reagent selective for ferric ions; ferric salicylhydroxamate — a permanent compound; while the method itself — easy to perform.

Wpłynęło do redakcji w lutym 1966 r.

