

METODE PENTRU CERCETAREA ÎN SERIE A CONDIȚIILOR DE SATURAȚIE ȘI ACIDITATE ALE SOLURILOR

**(Determinarea bazelor de schimb, a deficitului
și a gradului de saturație)**

de Ing. Dr. **CONST. D. CHIRIȚĂ**

Ultimele două decenii ale Științei Solului sunt dominate — în domeniul chimiei solului — de preocupări în legătură cu natura complexelor argilos și humic și cu stabilirea relațiilor și metodelor de determinare a schimbului de cationi și a substanțelor ușor solubile ale solului. Cercetările asupra schimbului de cationi — începute de Wiegner (17) și școala lui la Zürich, de Saidel (13, 14) cu colaboratorii lui în România și Hissink (3, 4) în Olanda, cunosc o dezvoltare excepțională, formând obiect principal de preocupare în multe țări. Literatura de specialitate se îmbogățește astfel, în ultimii cincisprezece ani mai ales, cu un foarte mare număr de lucrări privind stabilirea relațiilor de schimb în sol și, mai ales, metodele de determinare a cationilor de schimb.

În lucrarea de față nu vom face o prezentare — oricât de sumară — a principalelor lucrări și concluziuni la care s'a ajuns în acest domeniu de cercetare, ci ne vom limita la citarea metodelor mai des întrebuintate până acum și la cercetarea celor indicate în viitor în știința solurilor forestiere pentru determinarea:

bazelor de schimb aflate la un moment dat în sol (valoarea S după Hissink):

hidrogenului deplasabil sau deficitului de saturație (valoarea T—S);

capacității de schimb (valoarea T);

gradului de saturație în baze (valoarea $V = -\frac{S}{T} \times 100$).

Rostul cercetărilor noastre este acela de a stabili care sunt metodele cele mai indicate azi pentru determinarea valorilor de mai sus, în lucrările de cercetare în serie lungă a solurilor.

În general, în Știința Solului se pot distinge două mari categorii de cercetări:

a) cercetări strict științifice asupra unui număr mai redus de probe de soluri, în care timpul reclamat de determinări și costul acestora nu contează în fața exactității reclamate de cercetări;

b) cercetări în serie, cu caracter de asemenea științific, dar la care, marele număr de determinări reclamă metode mai rapide de lucru și — în anumite cazuri și în timpuri ca cele de războiu — economie de materiale și cost puțin ridicat al lor, fără ca aceste condiții să împietzeze sensibil asupra caracterului științific al cercetărilor și mai ales, asupra comparabilității rezultatelor.

Acest gen de cercetări este menit a se desvolta mult în special în domeniul ecologiei forestiere și al studiilor geobotanice, în care, spre a se stabili anumite concluzii, este nevoie de un vast material de cercetare, asupra unui mare număr de probe de soluri, luate din puncte numeroase și din strate succesive subțiri ale profilului solului. Sunt obișnuite în laboratoriile de soluri forestiere cazurile când pentru o anumită lucrare trebuiesc cercetate mai multe zeci de profile, cu peste 100 sau 200 probe de soluri în total.

Un asemenea material abundant nu poate fi cercetat prin metode care reclamă timp prea îndelungat și materiale prea multe sau prea scumpe. De aceea, în acest scop trebuiesc stabilite metode speciale de lucru, mai rapide și mai puțin costisitoare, dar cu suficientă garanție de exactitate și de comparabilitate a rezultatelor.

Intrucât în cercetările noastre ne lovim permanent de această problemă a metodelor rapide de cercetare în serie, ne-am propus stabilirea acelor metode care să satisfacă în cel mai mulțumitor grad: rapiditatea și ieftinătate lucrărilor pe de o

parte, exactitatea și comparabilitatea rezultatelor pe de altă parte.

Determinarea bazelor de schimb, a deficitului de saturație și a gradului de saturație în baze a solului este indispensabilă în toate cercetările naturalistice în legătură cu solul, fiindcă astăzi, deosebirile în compoziția și vigoarea de vegetație a asociațiilor vegetale nu se mai pot explica fără cunoașterea acelor condiții determinante de sol care sunt: quantumul bazelor de schimb, aciditatea solului (deficitul de saturație) și gradul de saturație în baze al solului.

Pentru stabilirea celor trei valori S, T—S și T (V fiind numai un raport între S și T), se determină numai două; astfel, se determină capacitatea de schimb T și bazele de schimb existente S, sau valoarea S și hidrogenul deplasabil (deficitul de saturație T—S) sau T și T—S, valoarea a treia obținându-se prin însumarea sau diferența dintre ele.

Pentru determinarea bazelor de schimb — valoarea S — s'au întrebuițat metode bazate pe electroliză, ultrafiltrarea electrică după K ö t t g e n (6) și metode bazate pe schimbul de cationi. Acestea din urmă au cunoscut o dezvoltare mare prin varietatea cationilor întrebuițați și a procedeele tehnice adoptate. Vom cita aci metodele cele mai cunoscute astăzi în Știința Solului:

1. Percolarea solului cu soluții de săruri neutre: cu clorură de sodiu (D. I. Hissink), cu clorură de potasiu (W. P. Kelley și H. D. Chapman), cu clorură de bariu (E. W. Bobko, D. L. Askinasi, O. C. Magistad, P. S. Burgess, F. W. Parker), cu clorură de amoniu (K. K. Gedroiz, D. I. Hissink, P. Wageler);

2. Percolarea cu soluție de acetat de amoniu (D. N. Prianschnikov, C. I. Schollenberger, N. Cernescu);

3. Extrase repetate cu soluții de săruri neutre și acetat de amoniu (T. Saidel și G. Pavlovski);

4. Percolarea cu acid clorhidric 0,05 n (K. K. Gedroiz);

5. Percolarea cu acid acetic 0,2 n (W. Rice);

6. Extragerea solului cu acid clorhidric 0,10 n (H. Kappen);

7. Extragerea solului cu acid clorhidric 0,10 n și percolarea în continuare cu acid 0,05 n (A. N. Puri);

Pentru determinarea hidrogenului deplasabil s'au întrebunțat metode bazate pe tratarea solului cu hidrați alcalini, carbonați și acetati:

1) cu hidrat de bariu (D. I. Hissink, F. W. Parker);
cu hidrat de amoniu (J. Di Gleria, L. Kottmann);

2) cu carbonat de calciu (B. Tacke, S. T. Jensen, E. M. Cowther și J. K. Basu);

3) cu acetat de N, K, Ca, NH_4 sau Ba (A. Baumann și E. Gully, cu acetat de Ca; H. Kappen, P. Vageler, T. Saidel, G. Pavlovschi cu acetat de Ca și de alcalii; F. W. Parker, cu acetat de bariu; C. I. Schollenberger și N. Cernescu, cu acetat de NH_4 și de K).

T. Saidel (14) și G. Pavlovschi au întrebunțat extrase repetate în acetat de Na și de K, neutralizat față de fenolftaleină, aplicând în calcul formula lui Saidel pentru relațiile de schimb, în ipoteza existenței a două feluri de legături și la ionii de H (legături foarte slabe și legături mai tari).

P. Vageler (16) întrebunțează două extrase succesive în acetat de Na normal și calculează valoarea T—S totală folosind formula stabilită de el pentru relațiile de schimb.

H. Kappen (5) determină valoarea T—S făcând de asemenea 2 extrase succesive în acetat de Na normal și folosind o formulă a lui Daikuhara:

$$S = 2(y_1 + \frac{a_1}{1-k}) \text{ în care:}$$

S = aciditatea totală

y_1 = numărul de cm^3 întrebunțati la prima titrare

$$a_1 = y_2 - \frac{1}{2} y_1 \quad k = \frac{a_2}{a_1} = \frac{a_3}{a_2} \text{ etc.}$$

H. Kappen (5) și Kutschinsky (7) determină în mod aproximativ valoarea T—S înmulțind valoarea y_1 a acidității hidrolitice cu factorul 0,65.

Determinarea bazelor de schimb și a capacității totale de schimb devine în general mai dificilă în cazul solurilor cu carbonați. Nu putem insista aci asupra metodelor întrebunțate în acest scop. Trimitem pe cititori la lucrarea lui N. Cernescu (1), care pe lângă o prețioasă sinteză a literaturii în acest do-

meniu — folosită și de noi aci —, cuprinde și valoroase cercetări personale asupra metodice de determinare a capacității totale de schimb T, a bazelor de schimb S și a deficitului de saturație T—S.

Dintre metodele de determinare întrebuițate mai mult în laboratorii, vom folosi sau discuta aci următoarele:

a) Metoda de determinare a capacității de schimb prin determinarea amoniului fixat prin spălare îndelungată (percolare) a solului cu o soluție normală neutră de acetat de amoniu (în tehnica stabilită de Cernescu);

b) Metoda de determinare a bazelor de schimb prin evaporarea și calcinarea filtratului de acetat dela metoda de mai sus [după Rice (12) și Cernescu (1)].

c) Metoda de determinare a bazelor de schimb cu acid clorhidric 0,10 n după Kappen (5) și 0,05 n după Gedroiz (2).

d) Metoda de determinare a bazelor de schimb cu HCl 0,10 n și 0,05 n după Puri (11), la solurile cu și fără carbonați.

e) Metoda de determinare a hidrogenului deplasabil cu acetat de potasiu normal după Schollenberger (15).

f) Stabilirea deficitului de saturație după Kappen și Kutschinsky (7) prin înmulțirea acidității hidrolitice cu 0,65.

a) Metoda de determinare a capacității de schimb prin percolare cu acetat de amoniu normal neutru după Cernescu am întrebuițat-o ca metodă exactă pentru comparația rezultatelor obținute prin celelalte metode. Dintru început trebuie spus că această metodă — indicată în cercetări științifice exacte — nu poate fi întrebuițată în mod curent la cercetările în serii lungi, fiind destul de anevoioasă și scumpă — atât acetatul de amoniu, cât și alcoolul întrebuițat în cantități însemnate, fiind azi materiale prea costisitoare pentru determinări prea numeroase și repetate.

Se va vedea că din cursul acestei cercetări că din punct de vedere strict științific și această metodă prezintă un inconvenient: la anumite soluri bogate în humus, chiar cu grad de saturație peste 85%, trec în filtrat cantități însemnate de substanțe humice, adică o parte nu neglijabilă din complexul adsorptiv; de aceea la aceste soluri se pot stabili pentru capacitatea de schimb T (anionul adsorbit) valori mai mici decât cele

stabilite prin însumarea bazelor (S) trecute în filtrat sau stabilite pe altă cale și a valorii T—S.

b) Determinarea bazelor de schimb — după Rice și Cernescu — în acetatul de amoniu cu care s'a tratat solul prin percolare la determinarea capacității totale de schimb, am făcut-o tot pentru comparația rezultatelor cu cele obținute prin alte metode asemănătoare, această metodă fiind de asemenea anevoioasă (spălarea îndelungată a solului, evaporarea filtratelor, calcinarea, titrarea) și astăzi, la noi, relativ scumpă pentru determinări în serie.

c) Metoda Kappen pentru determinarea bazelor de schimb la solurile fără carbonați prin agitarea solului cu HCl n/10 (raportul sol: acid=1:5), lăsarea spre limpezire peste noapte și pipetarea unei fracțiuni aliquote din soluție, recomandată și de O. Lemmermann în metodică internațională de cercetare a solului (8). Metoda Kappen este în adevăr rapidă și ieftină, indicată pentru determinări în serie, dând, după cum se va vedea, rezultate apropiate de cele reale, dar prezintă unele inconveniente:

1. Nu se poate întrebuița decât la solurile fără carbonați;

2. Raportul sol : acid fiind prea mare și acidul stând prea mult timp în contact cu solul, la solurile bogate în humus se extrag prea multe substanțe humice, care colorează astfel extrasul, că titrarea devine prea puțin sigură;

3. Tot din cauzele dela punctul 2, cantitățile de complex argilos dizolvat sunt însemnate, ceea ce de asemenea îngreiază titrarea, prin marile cantități de hidroxizi de Al și Fe ce se precipită spre sfârșitul titrării;

4. Intrebuițarea fenolftaleinei ca indicator în titrări este altă cauză de incertitudine a rezultatelor obținute cu această metodă; deși acidul clorhidric se titrează perfect cu hidratul de sodiu în prezența fenolftaleinei, extrasele de sol în acid clorhidric 0,10 n, 0,05 n, etc., se titrează greu în prezența acestui indicator, din cauza substanțelor tampon trecute în soluție, adsorpției indicatorului de către coloidele aflate în soluție și a sensibilității indicatorului față de CO₂. Din această cauză titrarea nu se poate face exact și, mai ales, nu se poate controla și rectifica în caz de supratitrare. Spre a înlătura aceste inconveniente noi întrebuițăm roșul de metil, titrând până la apariția

culorii net galbene. Titrarea cu acest indicator este foarte sensibilă, exactă și verificabilă în caz de supratitrare (dacă se lucrează suficient de repede, spre a se înlătura ușoara influență a CO_2). Pe când cu fenolftaleina aproximația poate fi uneori de $1 \text{ cm}^3 \text{ NaOH } 0,10 \text{ n}$, în cazul roșului de metil aceasta este de o picătură $\text{NaOH } 0,05 \text{ n}$. Se înțelege, factorul acidului clorhidric întrebuințat este stabilit tot în prezența roșului de metil.

Dar chiar cu roșul de metil ca indicator, titrarea extraseilor din HCl după *K a p p e n* este la unele soluri insuficient de exactă, din cauzele arătate la punctele 1—3.

După *G e d r o i z* (2), ionul de hidrogen poate fi întrebuințat cu succes pentru schimbul cationilor bazici, care la multe soluri se petrece chiar mai bine decât în cazul întrebuințării ionului de amoniu. *Gedroiz* afirmă că după cercetările lui, acidul clorhidric $0,05 \text{ n}$ trece în soluție, prin procesul de schimb, numai ionii adsorbiți (deplasabili), fără a ataca ceilalți ioni (din complex sau din fragmentele de minerale primare). De aceea, *Gedroiz* determină calciul de schimb, spălând solul prin percolare cu acid clorhidric $0,05 \text{ n}$ până la dispariția ionilor de calciu în filtrat. După acest autor, pentru $25\text{—}50 \text{ g}$ sol sunt în general suficienți $500\text{—}2000 \text{ cm}^3 \text{ HCl } 0,05 \text{ n}$, adică raportul sol: acid este de cca $1 : 20\text{—}30$.

Metoda lui *Gedroiz* are dezavantajul că ne obligă să determinăm calciul și ceilalți cationi bazici în mod separat în filtrat, ca și la metoda cu acetat de amoniu. Dacă această determinare este necesară atunci când urmărim fiecare cation în parte, ea devine prea anevoioasă atunci când ne preocupă valoarea globală a bazelor de schimb (valoarea *S*).

Asupra exactității rezultatelor obținute prin metoda *Gedroiz*, care — repetăm — extrage solul până la dispariția ionilor de calciu în filtrat, insistăm mai jos, după discuția metodei lui *P u r i*.

d) *P u r i* (11) determină bazele de schimb ale solului fără și cu carbonați, folosind acidul clorhidric $0,10 \text{ n}$ și $0,05 \text{ n}$. 10 g de sol fără carbonați se agită timp de două ore cu $100 \text{ cm}^3 \text{ HCl } 0,10 \text{ n}$. Apoi suspensiunea se aduce cantitativ pe filtru în pâlnii Büchner și după filtrarea completă a acidului, se adaugă 400 sau $200 \text{ cm}^3 \text{ HCl } 0,05 \text{ n}$ (după bogăția, solului în baze de schimb), în loturi de câte 100 cm^3 . Se spală apoi cu apă, dată în loturi de câte 100 cm^3 până la complectarea unui anumit

volum de lichid — ex.: 500 cm³, sau filtratul — dus până la dispariția ionilor de Ca și apoi până la dispariția reacțiunii clorului — se trece într'un balon cotat de un litru sau 500 cm³, din care apoi se titrează o parte aliquotă.

În cazul solurilor cu carbonați, Puri determină în prealabil carbonații, după o metodă proprie:

10 g sol se agită cu 100 cm³ apă într'un Erlemayer și se adaogă un exces (0,2—0,5 g) de SO₄ Ca, se încălzește încet până la punctul de fierbere și se adaogă 10 cm³ AlCl₃ 0,1 n. Se agită, se adaogă 10 picături de albastru de bromtymol (sol. 1% în alcool 50%) și după viguroasă agitare se lasă să se depună solul. Culoarea galbenă a soluției indică <1% carbonați, verde până la albastru indică >1% carbonați. Apoi se dau 10 picături de verde de bromfenol, se agită și, după limpezire se observă culoarea soluției. Culoarea galbenă-aurie indică absența carbonaților, verdea indică <1%, iar verdea albăstrui-albastru intens, >1% carbonați.

Carbonații se determină cantitativ, încălzind flaconul până la fierbere și titrând conținutul cu SO₄H₂ 0,5 n.

Suspensiunea este fiartă 1—2 minute după fiecare adăogare, apoi este lăsată să stea 2 minute. Titrarea este completă când culoarea lichidului este galbenă-aurie și perzistă și după ce suspensiunea a fost fiartă și lăsată să se depună.

După ce s'a stabilit astfel conținutul de carbonați al solului, se procedează ca la solurile fără carbonați, adăogând însă în prealabil un surplus de acid 0,5 n, corespunzător exact cantității de carbonați stabilite.

Metodele folosite de Puri sunt totuși destul de greoaie pentru lucrările în serie și ne expun la erori, obligându-ne să lucrăm cantitativ cu mari volume de acid, care trebuie titrat la urmă până la picătură. Apoi aducerea solului cantitativ pe filtru în pâlniile Büchner, fără a folosi pentru aceasta prea multă apă, este de asemenea o greutate a metodei. În sfârșit, la fiecare adaos de acid sau apă în pâlnii, filtratul se tulbură, iar la urmă, când solul se spală cu apă, întotdeauna, coloidele fin dispersate și humusul hidrolizat trec prin filtru, tulburând mult filtratul. O parte din aceste inconveniente noi le-am înlăturat, aducând solul din cilindri în pâlniile Büchner cu HCl 0,05 n, cu care, în doze de 25—50 cm³ spălăm cilindrii de solul rămas pe pereții lor; iar turburarea filtratului în timpul spă-

lării cu HCl 0,05 n am înlăturat-o, adăogând la capetele pâlniilor câte un tub de cauciuc cu clemă Mohr, care se strânge la fiecare nouă adăogare de lichid în pâlnie.

Rezultatele obținute sunt mult mai mari — dau baze de schimb mult mai multe — decât prin celelalte metode. Aceleași rezultate se obțin de sigur și prin metoda Gedroiz, deoarece noi am întrebuintat la metoda Puri și numai HCl 0,02 n (deci de 2,5 ori mai diluat decât acidul folosit de Gedroiz) și am obținut practic aceleași rezultate ca prin metoda Puri cu HCl 0,10 n și 0,05 n.

Se constată în mod sistematic: ori care ar fi concentrația acidului (0,10 n, 0,05 n, 0,02 n), tratarea solului cu acid clorhidric până la dispariția ionilor de Ca dă practic aceleași valori, prea ridicate, pentru bazele de schimb. Explicația: acidul clorhidric atacă și o parte, ușor solubilă, a complexului argilos, care se precipită chiar la titrarea cu hidrat; deci, pe lângă bazele adsorbite, ușor deplasabile, acidul clorhidric — care rămâne un acid tare chiar în soluție 0,02 n — scoate și anumite cantități de baze din complexul distrus și chiar din complexul nedistrus de el.

Determinarea bazelor de schimb la solurile de carbonați după metoda Puri o socotim defectuoasă, fiindcă determinarea titrimetrică a carbonaților nu este absolut exactă — și mici erori la determinarea carbonaților cauzează erori însemnate la determinarea bazelor de schimb; în special la solurile bogate în humus, se pare că bazele de schimb trec repede în soluție și, prin neutralizarea cantității corespunzătoare de acid, măresc cifra găsită pentru carbonați.

c) Determinarea hidrogenului deplasabil se face astăzi în mod obișnuit cu ajutorul acetatilor. Astfel, Schollenberger (15) folosește o soluție normală de acetat de potasiu adusă la pH=8,3, cu care spală solul prin percolare până ce ultimul filtrat dă cu fenolftaleina o culoare roză închisă. Metoda a fost aplicată de noi, folosind soluție de acetat de potasiu ușor alcalinizată, până ce cu fenolftaleină dă o culoare roză deschisă, (pH=8,2—8,3), cu care se tratează solul (10 g sau 5 g) prin percolare până ce cu fenolftaleina ultimii 10 cm³ din filtrat dau exact aceeași nuanță roză ca soluția de acetat folosită.

În general, determinarea totală — până la dispariția ionilor de H deplasabili în filtrat — a deficitului de saturație cu

acetați este și ea anevoioasă și costisitoare. Sunt soluri, ca cele bogate în humus și toate podzolurile și solurile podzolite, care schimbă îndelung mici cantități de ioni H, trebuind să spălăm solul timp de 2 zile și chiar mai mult și întrebuintând uneori până la 500 cm³ de soluție, oricât de mici ar fi cantitățile de acetat date de fiecare dată pe filtru. Apoi, deseori, un sol dă ultimul filtrat alcalin, pentru ca apoi, lăsat peste noapte, să dea din nou ioni de hidrogen în filtrat.

În privința rezultatelor obținute, noi avem suficiente elemente spre a le considera uneori de o precizie îndoelnică.

Am constatat prin comparație cu rezultatele obținute prin metoda extraselor repetate, că la multe soluri se obțin pentru totalul hidrogenului deplasabil valori sensibil inferioare, iar acordul determinărilor paralele nu este întotdeauna asigurat. Aceasta, probabil fiindcă pe filtru, solul, oricât de bine dispersat, nu este suficient spălat de soluția de acetat și fiindcă în soluția de pe filtru se formează cu timpul capilare, prin care se infiltrează soluția de acetat, fără a spăla astfel suficient solul.

Rezultate certe și bine reproductibile în determinarea hidrogenului deplasabil se obțin prin metoda extraselor repetate după Saidei (14), simplificată prin extrapolarea grafică după Pavlovski (9). Metoda constă în a trata — prin agitare mecanică — solul cu o soluție de acetat normal de K ușor alcalinizat în prezența fenolfthaleinei (pH=8,2—8,3), a extrage o parte alioată din soluția limpezită, a reda solului o cantitate proaspătă de acelaș volum cu cel de luat, a agita din nou solul cu soluția, a extrage din nou aceeași cantitate ca prima dată, a adăoga soluție proaspătă, etc. și așa, repetând, până ce se obține un număr suficient de extrase spre a stabili pe baza lor cantitatea totală de hidrogen (sau alt cation) deplasabil.

Stabilirea cantității totale de cationi deplasabili se poate face, folosind extrapolarea grafică după Pavlovski. După acest ultim autor (10), pentru determinarea hidrogenului deplasabil ar fi necesare 7 extrase repetate, ale căror rezultate stabilite prin titrare stau pe o dreaptă ce taie abscisa într'un punct, a cărui distanță dela origină reprezintă cantitatea totală a cationilor deplasabili; se exclude din această raportare grafică primul extras, în care ieșind substanțele ușor solubile (cationii

foarte ușor deplasabili), dă un punct mult mai ridicat decât dreapta obținută cu celelalte extrase.

Metoda extraselor repetate este ideală pentru obținerea întregului hidrogen deplasabil, fiindcă în această metodă solul este permanent bine scăldat de soluția mereu reînnoită de acetat.

Folosirea clorurii de amoniu 0,10 n după Pavlovschi și Mavrodineanu (10) pentru determinarea H deplasabil nu este indicată, deoarece, cantitățile de H schimbat sunt prea mici, mai ales la solurile fără „aciditate de schimb“, dar care au totuși cantități însemnate de hidrogen deplasabil. Prin folosirea clorurii de amoniu în extrasele repetate se pot determina foarte bine ceilalți cationi, dar pentru valoarea lor totală (suma tuturor cationilor deplasabili) stabilită prin titrarea amoniului pierdut de soluție, se obțin cifre care stau între S și T, adică se obține cifra bazelor de schimb, plus o parte din hidrogenul deplasabil, neînsemnată când solul nu schimbă ionii H cu sărurile neutre, apreciabilă când solul prezintă o asemenea „aciditate de schimb“.

Dificultatea metodei extraselor repetate o formează timpul lung reclamat pentru limpezirea soluțiilor. Dacă această limpezire se face prin centrifugare, este necesară o centrifugă cu 6000 ture pe minut, iar tehnica necesară aducerii repetate a solului centrifugat, puternic lipit de fundul eprubetelor, în soluție, și agitarea acestei soluții, reclamă de asemenea un timp prea lung pentru ca metoda să fie indicată la lungi cercetări în serie. Este apoi greu ca lucrările să se execute absolut cantitativ prin centrifugare, din cauza lipirii pământului de eprubete, de deget sau de bagheta agitatoare.

Noi, apreciind valoarea excepțională a extraselor repetate pentru determinarea hidrogenului deplasabil, am căutat să adaptăm metoda la cercetările în serie, simplificând lucrările și scurtând astfel timpul, dar asigurând totuși exactitatea rezultatelor. În acest scop am pus la punct în metoda extraselor repetate procedeul prin ultrafiltrare, pe care îl vom discuta mai în urmă.

f) Pentru stabilirea aproximativă a deficitului de saturație al solului (valoarea T—S), Kappen și Kutschinsky (7) folosesc valoarea y_1 dela aciditatea hidrolitică a soluției, care înmulțită cu factorul 0,65, dă o valoare corespunzătoare

cantităţii necesare de baze (în milliechiv.), pentru a aduce solul la starea rea de saturaţie corespunzătoare reacţiunii $\text{pH}=8,5$. Metoda este foarte expeditivă, dar principial chiar, rezultatele ar trebui considerate cu totul aproximative, fiindcă nu toate solurile cedează în primul extras cu acetaţi (acela în care se determină aciditatea hidrolitică) aceeaşi fracţiune $[0,65 (\text{T}-\text{S})]$ din tot hidrogenul deplasabil.

Apoi cercetările noastre comparative au stabilit că valoarea $\text{T}-\text{S}$ stabilită pe această cale este mult superioară celeia stabilită prin extrase repetate sau prin percolarea solului cu acetat de K de $\text{pH}=8,2-8,3$ până la încetarea schimbului de ioni H.

Este de aşteptat însă ca pentru diferitele feluri de soluri să existe câte un factor care înmulţit cu cantitatea ionilor H deplasaţi în primul extras, să exprime valoarea totală a hidrogenului de schimb.

CERCETĂRI PERSONALE

1. Determinarea globală a bazelor de schimb cu HCl 0,05 n

a) La soluri fără carbonaţi

Ținând seama de rezultatele mulțumitoare obținute în determinarea bazelor de schimb cu acid clorhidric diluat (0,10 n și 0,05 n), de constatarea lui Gedroiz că acidul clorhidric 0,05 n trece în soluție numai bazele de schimb (constatare pe care noi nu o acceptăm în întregime) și de dificultățile și inconveniențele metodelor Kappen, Puri și Gedroiz, arătate mai sus, am ales acidul clorhidric 0,05 n ca mijloc de extracție a solului pentru determinarea globală a bazelor de schimb. Spre a se evita colorarea extrasului prin substanțele humice, dizolvarea unei cantități însemnate de complex anorganic și astfel — piedeci la titrare și valori exagerate pentru totalul bazelor de schimb — am adoptat un raport acid : sol mare și un contact cât mai redus între sol și acid.

Metoda adoptată folosește 100 cm³ HCl 0,05 n, pentru 10 g sol, deci raportul acid : sol = 10 : 1, care asigură pentru cele mai bogate soluri extragerea tuturor bazelor de schimb de-

plasabile în aceste condițiuni și obținerea de extrase incolore sau practic incolore și posibilitatea unei juste titrări. Pentru stabilirea unui raport acid : sol care să asigure obținerea celor mai bune rezultate pentru cantitatea bazelor de schimb, am întrebuițat și raportul acid : sol = 20 : 1, adică 5 g sol în 100 cm³ acid. Pentru extracție se folosesc cilindri de Jena, de 200—250 cm³, cari se agită mecanic timp de o oră. Imediat apoi, se filtrează prin filtre cutate, pe pâlnii cantitative mici (filtre confecționate din hârtie obișnuită de filtru); sistemul sol-acid se agită mai întâi bine în cilindru, apoi se aduce repede pe filtru. Primii 8—10 cm³ de filtrat se aruncă; restul filtratului, foarte limpede, se captează până la volumul de cca. 60 cm³; apoi se pipetează din filtrat 50 cm³, cari se titrează cu Na(OH) 0,05 n în prezența roșului de metil. Cantitatea de bază întrebuițată se scade din 50 și diferența reprezintă valoarea globală a bazelor de schimb în miliechiv. la 100 g sol. Se lucrează în serie, cu 8—10 determinări deodată. O serie de determinări se face în cca 3 ore, timp în care intră: pregătirea cilindrilor, cântărirea probelor de sol, adăogarea acidului, agitarea mecanică timp de o oră, pregătirea a 8 pâlnii și a 8 sticle Erlenweyer de 200 cm³ titrare, facerea filtrelor, filtrarea și titrarea extraselor.

Rezultatele obținute cu această metodă apar ca cele mai apropiate de cele obținute folosind ionul de amoniu pentru deplasarea cationilor schimbabili, ceea ce se va vedea mai în urmă.

De reținut aci, că natura extraselor obținute și folosirea roșului de metil ca indicator asigură o titrare practic exactă, deci înlăturarea inconvenientului semnalat la celelalte metode analoage.

b) La soluri cu carbonați

Pentru solurile cu carbonați am folosit determinarea gravimetrică a CO₂ după Fresenius-Classen și am calculat echivalentul cantității de CO₂ obținute; acest echivalent s'a dat ca HCl 0,2 n probelor de sol, după care s'a adăugat cantitatea de 0,05 n necesară deplasării bazelor de schimb. După 4—5 ore, în care timp flacoanele s'au agitat în mod repetat cu mâna, acestea s'au agitat mecanic timp de 2 ore (soluția de acid fiind

acum în flacoane mai diluată decât în cazul determinării la solurile fără carbonați). În timpul acestei agitări, flacoanele se astupă bine cu dopuri de cauciuc, spre a se evita pierderi de lichid, datorite presiunii bioxidului de carbon desvoltat.

Se filtrează apoi prin filtre bandă albă diam. 9 sau 12,5 cm.

Solul se aduce cantitativ pe filtru, cu cât mai puțină apă și apoi se lasă să se scurgă bine tot lichidul. Filtratul captat se titrează și se păstrează. Spălarea filtratelor se continuă în alte vase, până la dispariția reacțiunii acide; în general, este suficient să se umple filtrele de 3 ori cu apă distilată și să se lase să se scurgă bine de fiecare dată. Se titrează și aciditatea acestei ape de spălare și se notează separat.

Cercetările noastre au stabilit că pe această cale se obțin pentru capacitatea de schimb (la aceste soluri $T=S$) valori mai mici decât cele reale. Cauza constă în faptul că o parte din CO_2 desvoltat se dizolvă în soluție, influențând astfel titrarea. De asemenea, este posibil ca minime cantități de carbonați să rămână nedescompuse de acidul diluat, la rece. De aceea, filtrul cu solul și lichidul corespunzător titrat se supun împreună unei determinări de CO_2 . Valoarea obținută, — corectată cu CO_2 stabilit printr'o determinare în alb în soluția de acid și apă folosite — se scade din aciditatea stabilită prin titrarea filtratului. Valorile obținute prin această necesară corectare a rezultatelor, se acordă foarte bine cu acelea obținute pentru T prin saturarea solului cu amoniu.

Corecțiunea introdusă de noi este necesară și la metoda Puri — corecțiune care însă va mări și mai mult cifra bazelor de schimb.

Pentru asigurarea obținerii de valori juste pentru capacitatea totală de schimb cu HCl 0,05 n la solurile cu carbonați, este necesară determinarea absolut exactă a carbonaților — cantitatea de acid neutralizat de bazele de schimb fiind — la solurile bogate în carbonați — foarte mică față de aceea necesară descompunerii carbonaților.

Am arătat că determinarea titrimetrică a carbonaților după Puri, cu SO_4H_2 0,5 n la cald, în prezența albastrului de bromtimol și a verdelui de bromcresol ca indicatori, este insuficient de precisă pentru determinarea bazelor de schimb, mai

ales la solurile cu conținut însemnat de humus, la care bazele de schimb trec în bună parte repede în soluție, mărind astfel cifra stabilită pentru carbonați.

2. Determinarea hidrogenului deplasabil prin extrase repetate

Extrase repetate prin ultrafiltrare

Pentru a putea folosi la cercetări rapide în serie, fără inconvenientele arătate, metoda extraselor repetate pentru determinarea hidrogenului deplasabil și alte determinări în extrase repetate, am căutat să simplificăm tehnica metodei, păstrând însă exactitatea rezultatelor. Dificultatea și întârzierea în metoda extraselor repetate fiind tocmai obținerea extraselor, am urmărit înlăturarea sau reducerea acestei dificultăți prin folosirea procedeului de ultrafiltrare a solului cu vacuum ușor și captarea filtratelor în pâlnii de separație. În acest scop, am folosit: Pâlnii Büchner de sticlă Jena (ϕ 8 $\frac{1}{2}$ cm) sau pâlnii demontabile de porțelan, cu placă filtrantă plană sau curbă, pe care s'a montat câte un ultrafiltru astfel ales sau confecționat încât să asigure ultrafiltrarea repede a solului, folosind un vacuum slab. Pâlniile cu ultrafiltrele s'au montat pe pâlnii de separație de sticlă, ca în fig. alăturată (1).

Spre a se evita aruncarea de stropi și rămânerea lor pe pereții pâlniei de separație, la pâlnia filtrantă s'a anexat un tub de sticlă curbat, care conduce filtratul în partea inferioară a pâlniei de separație, chiar pe peretele acesteia. Cele 4 ase-

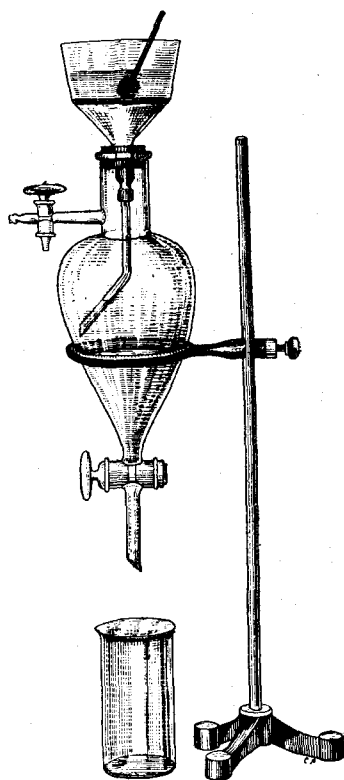


Fig. 1. — Dispozitiv de ultrafiltrare pentru extrase repetate.

menea aparaturi cu care se lucrează sunt puse în legătură cu aceeași pompă de vacuum (fig. 2).

Două dificultăți ni s'au pus: alegerea și pregătirea celor mai bune ultrafiltre și montarea lor la pâniile Büchner de sticlă, pe de o parte, și agitarea continuă a solului și lichidului și mai ales, readucerea solului în suspensiune, după fiecare ultrafiltrare, care lipește destul de puternic solul de filtru.

Ultrafiltrele folosite. La început am folosit ultrafiltre de membrană de colodiu, după Bechhold, astfel alese, încât numai cu apă în pâlnii, să permită trecerea înceată a apei, fără vacuum.

Mai târziu am fost nevoiți să ne confecționăm singuri ase-

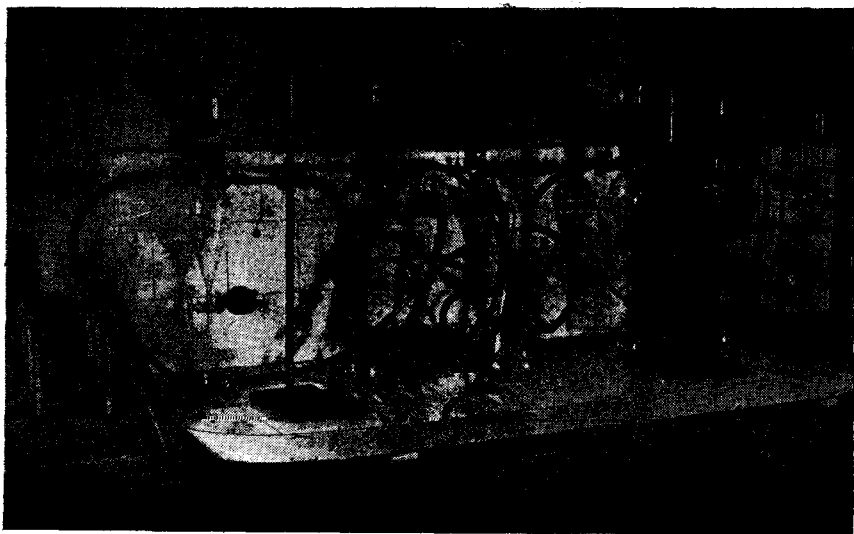


Fig. 2. — Aparatura pentru obținerea de extrase repetate prin ultrafiltrare, simultan la patru soluri.

menea filtre, care, pe lângă asigurarea unei bune ultrafiltrări a solului, trebuiau să fie și suficient de rezistente, spre a permite ridicarea solului de pe ele, după fiecare ultrafiltrare și în cursul agitării fiecărui extras. Aceste ultrafiltrări s'au obținut prin înmuierea de filtre Schleicher bandă albă Nr. 589² pe o singură parte într'o soluție cca 2,5% de celuloid dizolvat în acetona; imediat filtrele se svântă de acetona, de preferat uscându-le la un föhn electric. Folosirea unei soluții mai concentrate de celuloid dă filtre cu porii prea fini, care se înfundă

repede, cauzând o filtrare anevoioasă. Filtrele se lasă cca 10—12 ore în aer liber, spre a pierde total acetona.

Celuloidul astfel impregnat în filtrele de hârtie le asigură acestora o mare rezistență la acțiunea mecanică de frecare pentru ridicarea solului lipit de filtru, în urma extragerii lichidului.

Deoarece aceste filtre lasă totuși uneori să treacă urme de coloide foarte fine, noi le dublăm de câte un filtru Schleicher cu bandă albastră, cele două filtre lipindu-se cu unsoare de robinete (Hahnfett).

Confecționarea ultrafiltrelor este acum o operație simplă și expeditivă, într'un sfert de oră putând fi pregătite filtre pentru lucru de o săptămână cu cele patru aparaturi (24 bucăți).

La pâlniile Büchner de sticlă, fixarea filtrelor se face prin lipirea de sticlă cu unsoare de robinete curată.

Înainte de începerea lucrului, filtrele și întreaga aparatură se spală — de două ori e suficient — prin filtrarea a câte 25—30 cm³ soluție de acetat, spre a se îndepărta urmele de acetona sau de apă, care ar influența rezultatul primului extras. Se verifică — cu fenolftaleină — dacă soluția cu care s'a spălat își păstrează reacțiunea inițială; dacă nu, se repetă spălarea.

Agitarea solului cu soluția întrebuintată ca mijloc de extracție (acetatul de K în cazul de față) se face mai bine decât cu agitatoare electrice, cu mâna, folosind câte un pistil de gumă în formă dreptunghiulară sau trapezoidală, cu lungimea de 2—2,5 cm, și înălțimea de cca 1,5 cmc, obținut prin fixarea unei membrane de gumă, groasă de 2 mm, în vârful ascuțit și bine încălzit al unei baghete de sticlă. Acest pistil, destul de rezistent, ca o adevărată lopată, mișcă foarte bine suspensiunea de sol, fiind suficiente numai câteva mișcări în curmezișul pâlniei sau circulare, spre a se obține un amestec ideal al solului bine dispersat, cu soluția.

Agitarea la cele patru aparaturi se face aproape continuu, operatorul agitând deodată, cu fiecare mână câte un sol — deci două deodată — și trecând dela o aparatură la alta. S'a dovedit că nu e necesară o agitare continuă, ci numai una suficient de repetată, pentru ca solul să nu aibă timp a se depune.

Ridicarea pământului de pe filtru, care după filtrarea li-

chidului se lipește de acesta, se face destul de ușor, după adăogarea soluției proaspete, cu aceleași pistile de gumă.

Astfel, toate dificultățile tehnice arătate mai înainte au fost înlăturate în mod destul de simplu și cu rezultate foarte bune.

Mersul operațiunii extragerii repetate a solului prin ultrafiltrare

După fixarea filtrelor — prin lipire sau prin dispozitivele speciale ale pâlniilor demontabile — și spălarea lor și a aparaturii cu soluție de acetat, se cântăresc cantitățile de sol supuse determinării.

Noi folosim câte 5 g sol, care va fi tratat de fiecare dată cu câte 50 cm³ acetat de potasiu (de prima dată se dau 55 cm³, deoarece o parte din soluție va fi reținută de sol). Probele de sol se așează în capsule adânci (ex.: capsule de sticlă de Jena), în care se adaogă 25 cm³ soluție de acetat. Cu ajutorul pistilelor arătate mai sus, solul este în mod repetat dispersat, până ce nu mai rămân agregate și soluția agitată cu pistilul cuprinde toate particulele de nisip fin, pulberi și argilă. Astfel suntem siguri că schimbul nu va avea întârzieri și incertitudini, ca atunci când am lăsa glomerulele întregi, deseori foarte rezistente la dispersare prin simpla agitare în lichid.

Din capsule, soluția cu solul se aduc cantitativ în pâlniile cu filtre, turnând mai întâi suspensiunea cât mai complet și apoi spălând capsula cu 25 cm³ acetat dat cu o pipetă pe pereții și fundul capsulei înclinate peste conținutul din pâlnie. Se adaogă apoi câte 5 cm³ soluție de acetat.

După ce toate probele de sol au fost introduse astfel în pâlnii, se marchează timpul și se începe agitarea cu ajutorul pistilelor de gumă, cum am arătat mai sus. Timpul de agitare este de 20 minute.

După scurgerea acestui timp, se întrerupe agitarea la toate aparaturile și se dă drumul la pompa de vacuum, numai atât cât este suficient ca filtrarea să se producă în toate cele 4 aparaturi. În general, cu filtrele pregătite de noi, filtrare completă durează 2—3 minute. Filtrarea se continuă, sugându-se lichidul până la ultima picătură cedabilă; solul reține în acest caz — de fiecare dată — o cantitate practic constantă de lichid,

corespunzătoare capacității sale minime pentru apă (Minimale Wasserkapazität după Vageler).

Captarea lichidului se face în sticlule de reactivi Jena de 100 cm³ sau borcânașe de 50 cm³, tot de sticlă Jena; se pot folosi și altfel de sticle, dar principalul este ca toate sticlulele să fie din aceeași sticlă și să aibă aceleași dimensiuni, deoarece pentru titrarea exactă este necesară compensarea colorimetrică. De obicei filtrele lasă, în timpul agitării primelor extrase, să treacă mici cantități de lichid, care se strânge la capătul pâlniei de separație; acest lichid, când s'a strâns în cantitate de câțiva cm³, se captează în capsulele folosite și se adaogă din nou în pâlnie, peste soluția agitată. Această ușoară trecere a lichidului prin filtre, fără a face vacuum, nu este incomodantă, nu afectează rezultatele, dar este o condiție a filtrării rapide și fără vacuum puternic la timpul necesar.

Numărul extraselor a fost la început mare (7—15), până ce am constatat regularitatea rezultatelor obținute, după care le-am redus la 5 de fiecare sol. Cu totul se obțin la o serie de determinări 20 extrase a câte 50 cm³. În total, s'a întrebuințat deci 250 cm³ soluție pentru fiecare sol, plus soluția necesară spălării aparaturii (40—50 cm³).

Operația obținerii acestor extrase durează maximum 3 ore, ceea ce reprezintă în timp foarte scurt, mai ales față de metoda Schollenberger prin percolare, care la unele soluri reclamă 2—3 zile de spălare pentru o serie de determinări și cantități duble de soluție — destul de scumpă azi — de acetat.

Titrarea extraselor. Extrasele se titrează în sticlulele în care au fost captate și încă mai bine în borcânașele de 50 cm³, care asigură o mai bună compensare colorimetrică. Această compensare este pentru primele sau pentru toate extrasele solurilor bogate în humus indispensabilă, altfel titrarea fiind nesigură sau cert inexactă.

Deoarece extrasele vecine (I și II, II și III) nu diferă sensibil unul de altul în privința nuanței date de substanțele humice conținute, pentru compensare se folosește extrasul următor, care se așează în spatele sticlulei (borcânașului) cu acetatul proaspăt, colorat în roz prin fenolftaleină; în dosul extrasului de titrat se așează o sticlulă (borcânaș) cu apă distilată. Această compensare face posibilă obținerea exactă a ace-

leiași nuanțe în ambele grupuri comparate, asigurându-se astfel o titrare exactă.

Pentru titrare se folosește NaOH 0,05 n, care se dă dintr'o microbiuretă cu diviziuni în sutimi de cm^3 . Folosirea microbiuretei este absolut indispensabilă; cu biureta obișnuită (cu zecimi de cm^3) se obțin valori prea aproximative, care la aceste extrase nu pot asigura precizia necesară.

Numărul de cm^3 NaOH 0,05 n folosiți pentru titrarea fiecărui extras până la culoarea (compensată sau nu, după nevoie) a soluției de acetat cu care s'a lucrat (înrozită și ea cu 2 pic. de fenolftaleină) reprezintă hidrogenul deplasat în miliechivalenți pentru 100 g sol.

Astfel nu mai este necesar nici un calcul spre a obține aceste cifre finale, spre deosebire de metoda clasică a extraselor repetate, care, folosind numai o parte din extras, ne obligă să stabilim prin calcul rezultatul total corespunzător întregului extras. Pentru lucrul în serie, simplificarea realizată prin folosirea întregului extras, obținut practic complet prin ultrafiltrare, este însemnată și binevenită.

Asupra preciziei rezultatelor obținute prin această aplicare a metodei extraselor repetate vom insista mai în urmă, după expunerea rezultatelor tuturor cercetărilor noastre în cadrul acestei lucrări.

3. Determinarea rapidă a deficitului de saturație

a) Determinarea aproximativă a deficitului de saturație T—S, a hidrogenului deplasabil deci, după Kappen-Kutschinsky, prin înmulțirea acidității hidrolitice (y_1) cu factorul 0,65, este o cale simplă și rapidă de a cerceta solurile sub raportul condițiilor de aciditate, dar, după cum am arătat mai înainte, rezultatele obținute nu au garanția unei suficiente exactități. În adevăr, pentru ca valoarea y_1 a primului extras înmulțită cu un anumit factor să dea — la toate solurile — cu aproximație mulțumitoare valoarea totală a deficitului de saturație, înseamnă a admite că toate solurile — neutre și variat de intens acide — deplasează ionii de hidrogen cu aceeași ușurință, ceea ce principial chiar nu se poate accepta. În special prin metoda extraselor repetate se constată că înclinarea drep-

tei ce reprezintă funcțiunea T—S, construită pentru determinarea prin extrapolare a valorii totale T—S, este variată, și anume, cu atât mai mică, cu cât solul este mai puțin acid și — se pare — mai bogat în argilă. Solurile cedează deci ionii de hidrogen cu ușurință diferită dela sol la sol și astfel, un același raport constant la toate solurile, între valoarea totală T—S și cantitatea de ioni deplasați într'un prim extras nu poate exista. Sau dacă îl acceptăm totuși, aproximația lui la multe soluri este prea mare, pentru ca rezultatele obținute să poată fi folosite în cercetări cu caracter științific.

Noi am aplicat această metodă la o serie de soluri de diferite tipuri, folosind pentru determinarea acidității hidrolitice, acetatul de Na și acetatul de Ca.

Rezultatele obținute prin înmulțirea lui y_1 cu 0,65 au fost comparate cu valoarea T—S obținută prin extrase repetate, adică cu cantitatea totală de hidrogen deplasat din sol, până ce acestea nu mai schimbă asemenea ioni.

Apoi la altă serie de soluri, încă mai variate, am comparat cantitatea de ioni H deplasați într'un prim extras, făcut în raportul sol : acetat n de $K=1 : 10$, prin agitare mecanică timp de 20 minute și filtrare imediată (pentru ca toate probele de sol să fie tratate în exact aceleași condițiuni), cu valoarea totală T—S obținută prin extrase repetate. Am calculat raportul dintre T—S și y_1 astfel obținut (cu toată precizia, titrând tot în comparație cu soluția standard de lucru și cu compensare colorimetrică). Acest factor, se va vedea, nu este fix, ci variază după o anumită curbă, care se poate stabili cu o exactitate mulțumitoare.

CERCETĂRI DE LABORATOR

Pentru documentare asupra problemelor de metodică puse în această lucrare, s'au executat asupra solurilor de tipuri diferite următoarele serii de determinări:

1. Determinări de capacitate totală de schimb, prin metoda percolării cu acetat de amoniu normal neutră (tehnica Cernescu).

2. Determinarea bazelor de schimb după Kappen, cu HCl 0,10 n.

3. Determinarea bazelor de schimb după Puri, cu HCl 0,10 n + 0,05 n și numai cu HCl 0,02 n.

4. Determinarea bazelor de schimb cu HCl 0,05 n, în tehnica adoptată de noi (agitare și filtrare imediată), cu raportul sol : acid = 1 : 20, 1 : 10 și 1 : 8, la solurile fără carbonați și la solurile cu carbonați.

5. Determinarea bazelor de schimb în tehnica dela 4, dar folosind HCl 0,10 n.

6. Determinarea hidrogenului deplasabil total prin extrase repetate, în tehnica adoptată de noi (v. p. 227).

7. Determinarea deficitului de saturație T—S după Kap-pen-Kutschinski, prin înmulțirea lui y_1 dela aciditatea hidro-litică cu 0,65.

8. Determinarea la soluri de diferite tipuri (și reacțiuni)

a factorului $F_h = \frac{T-S}{y_1}$, adică a raportului dintre cantitatea to-tală a hidrogenului deplasabil și aceea deplasată într'un prim extras în acetat de K normal alcalin (pH=8,3) — pentru:

stabilirea curbei de variație a acestui factor în funcție de cantitatea totală a hidrogenului deplasabil și astfel, găsirea unui procedeu rapid suficient de exact, pentru determinarea în serie lungă a deficitului de saturație al diferitelor soluri.

Soluri cercetate

Determinărilor enumerate mai sus li s'au supus probe de soluri de tipurile:

cernoziom,

cernoziom foarte slab degradat,

cernoziom degradat,

sol brun-roșcat slab acid,

sol brun-roșcat net acid,

sol brun-roșcat slab podzolit,

sol brun-roșcat accentuat podzolit,

sol cenușiu-deschis de podzolare secundară;

soluri cu carbonați:

sol brun-deschis de stepă uscată,

cernoziom castaniu, ciocolatiu și negru,

orizontul C din soluri de stepă și de pădure.

TABELA I

- Capacitatea totală de schimb T, determinată prin metoda cu acetat de amoniu.
 — Hidrogenul deplasabil (deficitul de saturație T—S), determinat prin extrase repetate.
 — Bazele de schimb S, obținute prin diferența T—(T—S).

Solul cercetat	Capacitate totală de schimb T miliechiv. %	Hidrogenul plasabil (Deficitul de sat.) T—S miliechiv. %	Bazele de schimb S miliechiv. %
Cernoziom pe fliș (Munteni) oriz. A	37,55	1,68	35,87
Cernoziom pe marnă (Săveni) oriz. A	32,39	1,69	30,70
Cernoziom slab degradat (Bătrânești) oriz. A	30,0	1,80	28,20
Cernoziom degradat (Crova) oriz. A	29,60	1,93	27,67
Cernoziom degradat pe loess (Lehliu) oriz. A, 0-15 cm	31,96	3,16	28,80
Idem, oriz. B, 50-65 cm	29,00	2,58	26,92
Cernoziom degradat de depresiune pe loess (Conacul Blebea, jud. Constanța) oriz. A, 0-25 cm	31,70	3,34	28,36
Idem, oriz. B, 65-90 cm	27,00	2,14	24,86
Sol brun-roșcat de pădure pe loess (Țigănești, jud. Ilfov) oriz. A	27,60	2,34	25,26
Sol brun-roșcat ușor podzolit pe lehm (Păd. Cerchezia, jud. Ilfov), oriz. A ₁	27,18	4,68	22,50
Sol brun-roșcat podzolit pe loess (Pantelimon, jud. Ilfov) oriz. A ₁	19,40	4,80	14,60
Sol brun-roșcat podzolit (Păd. Stejăreț, jud. Dâmbovița), oriz. A ₂ /B, 40-50 cm	22,65	5,18	17,47
Sol brun-roșcat puternic podzolit (Păd. Pintenoaica, jud. Vlașca) pe lehm, oriz. A ₂ , 17-30 cm	18,20	7,70	10,50
Podzol secundar pe lehm de terasă (Bucovina), pe lehm, oriz. A ₂ , 8-21 cm	11,00	7,36	3,64
Idem, oriz. B, 70-90 cm	22,84	5,22	17,62

TABELA II

Bazele de schimb S, obținute prin dif. T—(T—S) și prin extrase în HCl 0,10 n și 0,05 n.

Solul cercetat	S =T-(T-S)	Cu HCl 0,05 n 5 g în 100 cm ³	Cu HCl 0,05 n 10 g în 100 cm ³	Cu HCl 0,05 n 10 g în 125 cm ³	Cu HCl 0,10 n după Kappen	Cu HCl 0,10 n 10 g în 100 cm ³
Munteni . .	35,87	32,05	35,50	37,19	37,00	
Săveni . .	30,70	32,85	30,60	32,12	31,05	
Bătrânești	28,30	29,55	27,85	29,31	29,45	
Crova . .	27,67	23,37	27,12	28,88	27,19	
Lehliu A . .	28,90	30,80	29,15	30,12	29,80	32,00
Lehliu B . .	26,92	28,40	26,97		27,45	29,35
Blebea A . .	28,36	30,10	23,47	29,37	28,35	31,10
Blebea B . .	24,86	26,00	25,47		26,00	28,10
Țigănești . .	25,26	27,40	23,60	26,37	27,70	
Cerchezia . .	22,50	23,30	22,00	22,44	22,90	
Pantelimon.	14,60	14,00	13,85	14,12	15,15	
Stejăret . .	17,47	15,40	1,00		17,35	16,25
Pintenoaica.	10,50	11,70	10,60	11,62	12,40	
Podzol A . .	3,64	4,20	4,10		5,32	4,50
Podzol B . .	17,62	17,62	17,10		17,37	18,02

TABELA II a

Soluri cu carbonați

Baze de schimb = capacitatea totală de schimb determinată
cu HCl 0,05 n și cu acetat de amoniu.

Nr. Solului	Cu HCl 0,05 n miliechiv. %	Cu acetat de amoniu miliechiv. %
1.	24,40	24,92
2.	20,35	20,03
3.	13,14	12,90
4.	29,60	28,95
5.	30,00	29,40
6.	20,50	21,10
7.	25,01	25,28

TABELA III

Capacitatea de schimb T determinată direct, prin metoda cu acetat de amoniu, și prin însumarea valorilor T—S și S. S determinat cu HCl 0,05 n și 0,10 n.

Soluț cercetat	Cap. tot. de schimb T	T=	T=	T=	T=	T=
		S+(T-S) S det.: 10 g în 100 HCl 0,10 n	S+(T-S) S det.: 5 g în 100 HCl 0,05 n	S+(T-S) S det.: 10 g în 125 HCl 0,05 n	S+(T-S) S det.: după Kappen	S+(T-S) S det.: 10 g în 100 HCl 0,10 n
Munteni . .	37,55	37,18	40,37	39,37	38,68	
Săveni . .	32,15	32,29	34,54	33,81	32,74	
Bătrânești .	30,10	29,65	31,35	31,11	31,25	
Crova . .	29,60	29,05	31,30	30,81	29,10	
Lehliu A . .	31,96	32,31	33,96	33,28	32,96	35,16
Lehliu B . .	29,50	29,55	30,98		30,03	31,93
Blebea A . .	31,70	31,81	33,44	32,71	31,69	34,44
Blebea B . .	27,00	27,61	29,04		28,14	30,24
Țigănești . .	27,60	27,94	29,74	28,71	30,04	
Cerchezia . .	27,18	26,68	27,88	27,12	27,58	
Pantelimon .	19,40	18,65	19,40	18,92	19,95	
Stejăret . .	22,65	20,18	20,58		22,53	21,43
Pintenoaica .	18,20	18,30	19,40	19,32	20,10	
Podzol A . .	11,00	11,46	11,56		12,68	11,86
Podzol B . .	22,84	22,32	22,84		22,59	23,24

TABELA IV

Bazele de schimb S determinate cu HCl 0,10 n și 0,05 n și numai cu 0,02 n după Furi — în comparație cu valorile S determinate prin relația $T-(T-S)$ și cu HCl 0,05 n (10 g în 100 cm³).

Solul Cercetat	S după Furi cu HCl 0,10 n și 0,05 n	S după Furi cu HCl 0,02 n	S stabilit prin rela- ția: $S=T-(T-S)$	S determi- nat cu HCl 0,05 n (10 g în 100 cm ³)
Munteni . . .	45,85	45,95	35,87	35,50
Blebea A . . .	34,85	34,50	28,36	28,47
Lehliu B . . .	34,37	34,00	26,92	26,97
Pintenoaica . .	13,37	13,25	10,50	10,60
Podzol B . . .	20,75	20,75	17,24	16,58

TABELA V

Hidrogenul deplasabil total (deficitul de saturație T—S), determinat prin extrase repetate — procedeul prin ultrafiltrare mg. echiv. %.

<p>1. Munteni (cernoziom pe fliș)</p> <p>I. 0,92 II. 0,26 II. 0,10 IV. 0,08 V. 0,065 VI. 0,05</p> <p>T—S=1,68</p>	<p>2. Săveni (cernoziom pe marnă)</p> <p>I. 0,83 II. 0,30 III. 0,125 IV. 0,10 V. 0,08 VI. 0,06 VII. 0,04 VIII. 0,03</p> <p>T—S=1,69</p>	<p>3. Bătrânești (cernoziom slab degr.)</p> <p>I. 0,94 II. 0,34 III. 0,195 IV. 0,15 V. 0,07 VI. 0,04 VII. 0,035</p> <p>T—S=1,60</p>
<p>4. Crova (cernoziom degr.)</p> <p>I. 1,00 II. 0,40 III. 0,22 IV. 0,145 V. 0,07 VI. 0,04 VII. 0,025</p> <p>T—S=1,93</p>	<p>5. Lehliu A (cernoziom degr. oriz. A)</p> <p>I. 1,43 II. 0,46 III. 0,28 IV. 0,22 V. 0,18 VI. 0,13 VII. 0,10 VIII. 0,07</p> <p>T—S=3,16</p>	<p>6. Lehliu B (cernoziom degr. oriz. B)</p> <p>I. 1,04 II. 0,38 III. 0,21 IV. 0,17 V. 0,14 VI. 0,115 VII. 0,095 VIII. 0,08</p> <p>T—S=2,58</p>
<p>7. Blebea A (cernoziom degr. oriz. A)</p> <p>I. 1,24 II. 0,50 III. 0,33 IV. 0,26 V. 0,205</p> <p>T—S=3,34</p>	<p>8. Blebea B (cernoziom degr. oriz. B)</p> <p>I. 1,19 II. 0,39 III. 0,19 IV. 0,13 V. 0,085 VI. 0,055</p> <p>T—S=2,14</p>	<p>9. Țigănești (sol brun-roșcat)</p> <p>I. 1,11 II. 0,40 III. 0,24 IV. 0,18 V. 0,11</p> <p>T—S=2,34</p>
<p>11. Cerchezia (sol brun-roșcat ușor podzolit)</p> <p>I. 2,07 II. 0,77 III. 0,54 IV. 0,38 V. 0,28 VI. 0,19</p> <p>T—S=4,68</p>	<p>11. Pantelimon (sol brun-roșcat podzolit)</p> <p>I. 2,40 II. 0,76 III. 0,34 IV. 0,26 V. 0,22 VI. 0,17</p> <p>T—S=4,80</p>	<p>12. Stejăret (sol brun-roșcat podzolit)</p> <p>I. 2,56 II. 0,81 III. 0,45 IV. 0,31 V. 0,24 VI. 0,18 VII. 0,14 VIII. 0,10</p> <p>T—S=5,18</p>

TABELA V (continuare).

13. Pintenoaica (sol brun-roșcat puternic podzolit)	14. Podzol A (podzol secundar orizontul A ₂)	15. Podzol B. (podzol secundar orizontul B)
I. 3,84	I. 3,59	I. 2,51
II. 1,06	II. 1,03	II. 0,82
III. 0,56	III. 0,57	III. 0,51
IV. 0,37	IV. 0,46	IV. 0,37
V. 0,30	V. 0,35	V. 0,25
VI. 0,26	VI. 0,30	VI. 0,21
VII. 0,21		VII. 0,17
VIII. 0,18		VIII. 0,10
IX. 0,16		
T-S=7,70	T-S=7,36	T-S=5,22

TABELA VI

Deficitul de saturație T—S după Kappen-Kutschinsky (aciditatea hidrolitică $\times 0,65$) comparat cu cel determinat prin extrase repetate.

Soluț cercetat	Aciditatea hidrolitică			T—S = $Y_1 \times 0,65$		T — S determ. prin extrase repetate
	Cu CN_3-COONa Y_1 $\text{cm}^3 \text{Na (OH)}$ 0,10 n	Cu $\text{CH}_3-\text{COO})_2\text{Ca}$ Y_1 $\text{cm}^3 \text{Na (OH)}$ 0,10 n	Cu CN_3-COONa scăzând aciditatea soluției de acetat	Y_1 din col. I X 0,65 miliechiv.	Y_1 din col. III X 0,65 miliechiv.	
Munteni (cernoziom)	3,50	5,62	2,12	2,27	1,38	1,68
Săveni (cernoziom)	3,37	5,00	2,00	2,19	1,30	1,69
Bătrânești (cern. slab degradat)	3,62	5,25	2,25	2,36	1,46	1,80
Crova (cern. degr.)	4,75	6,50	3,38	3,09	2,20	1,93
LeLehliu A (cern. degr.)	6,88	8,41	5,51	4,47	3,58	3,16
Lehliu B (cern. degr.)	4,59	5,74	3,22	2,98	2,09	2,58
Blebea A (cern. degr.)	6,25	7,52	4,88	4,06	3,17	3,34
Blebea B (cern. degr.)	4,84	5,61	3,47	3,15	2,25	2,14
Țigănești (sol brun- roșcat)	5,12	7,26	3,75	3,33	2,46	
Pantelimon (sol brun- roșcat podzolit)	13,75	16,04	12,38	8,94	8,05	4,80
Stejăret (sol brun- roșcat podzolit)	12,25	13,25	10,88	9,76	7,07	5,18
Pintenoaica (sol brun- roșcat puternic podzolit)	19,62	20,31	18,25	12,76	11,86	7,70
Podzol A (orz. A ₂)	17,85	18,87	16,48	11,60	10,71	7,36
Podzol B (orz. B)	11,98	13,22	10,61	7,79	6,90	5,22

TABELA VII

Gradul de saturație $V = \frac{S}{T} \times 100$, stabilit folosind valorile:

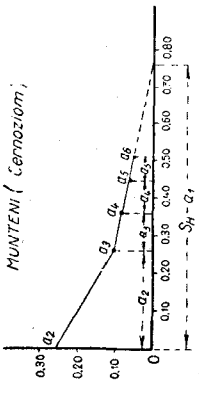
1. S determinat prin diferența $T-(T-S)$; T determinat prin metoda cu acetat de amoniu, iar $T-S$ prin extrase repetate cu acetat de potasiu (coloana 1).

2. S determinat prin extrase în HCl 0,05 n (10 g în 100 cm³), iar T stabilit prin suma: $S+(T-S)$; $T-S$ determinat ca mai sus (coloana 2).

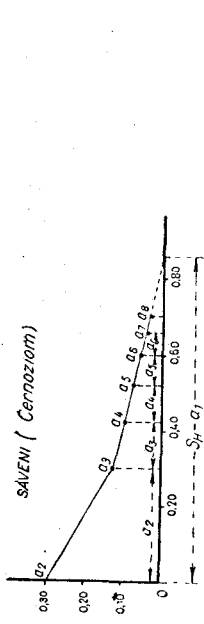
3. S determinat ca mai sus, $T-S$ determinat după Kappen-Kutschinsky, prin înmulțirea acidității hidrolitice γ_1 cu 0,65 (coloana 3).

Solul cercetat	$V = \frac{T-(T-S)}{T} \times 100$ %	$V = \frac{S}{S+(T-S)} \times 100$ %	$V = \frac{S}{S+0,65 \gamma_1}$ %
Munteni	95,52	95,48	93,99
Săveni , , , , ,	95,49	94,77	93,32
B,ătrânești	94,02	93,93	92,19
Crova . . . , , , , ,	93,47	93,35	89,77
Lehliu A	90,11	90,22	86,70
Lehliu B , , , , ,	91,25	91,27	90,05
Blebea A	89,46	89,50	87,52
Blebea B . . . , , , ,	92,07	92,25	88,99
Țigănești	91,52	91,62	88,49
Cerchezia , , , , ,	82,78	82,46	
Pantelimon . . . , , , , ,	75,26	74,26	60,77
Stejăret	77,13	74,33	60,58
Pintenoaica . . . , , , ,	57,69	57,92	45,38
Podzol Bucovina A	33,09	35,78	26,11
Podzol Bucovina B	77,14	76,61	68,70

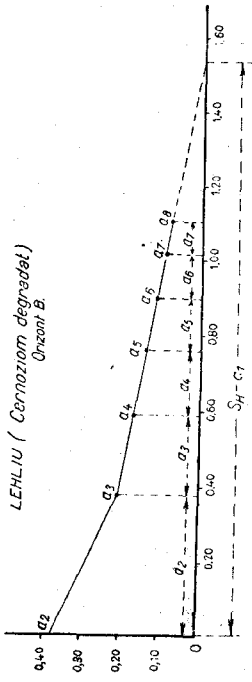
MUNTENI (Cernoziom)



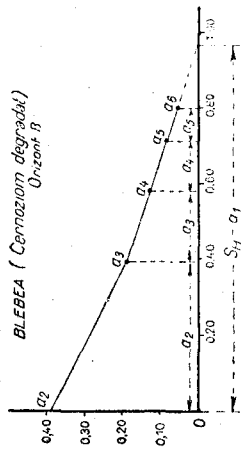
SAVENI (Cernoziom)



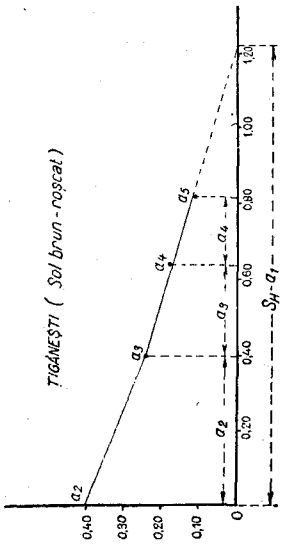
LEHLIU (Cernoziom degradat)
Orizont B



BLEBEA (Cernoziom degradat)
Orizont B



TIGĂNEȘTI (Sol brun-roșcat)



PANTELIȘON (Sol brun-roșcat slab podzolizat)

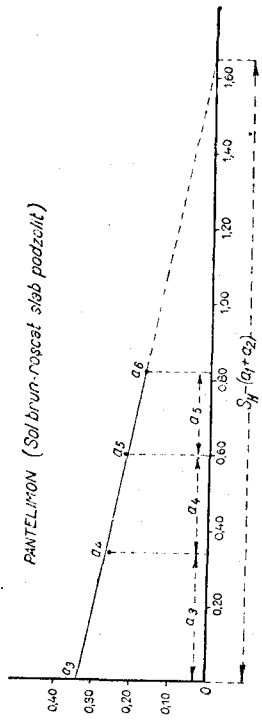


Fig. 3. — Stabilirea prin extrapolare grafică a valorii T—S (sau S₁) minus aciditatea extrasului I sau I+II.

Interpretarea rezultatelor

1. După cum se vede din tabelele date, capacitatea totală de schimb T a solurilor cercetate a fost stabilită:

direct, prin determinarea amoniului adsorbit prin raportul de schimb, dintr'o soluție normală neutră de acetat de amoniu (după Cernescu);

indirect, prin însumarea bazelor de schimb S cu deficitul de saturație $T-S$, determinat prin extrase repetate cu acetat de potasiu normal;

bazele de schimb S s'au determinat:

indirect, prin diferența $T-(T-S)$, în care T a fost determinat direct ca mai sus, iar $T-S$, prin extrase repetate (v. mai sus);

direct, prin extrase în HCl , folosind: concentrații (normalități) diferite pentru acid și raportul sol : acid variat.

Comparând mai întâi valorile S obținute pentru bazele de schimb prin extrase cu HCl 0,05 n și 0,10 n după diferitele metode și procedee încercate, cu cele obținute scăzând din capacitatea de schimb T hidrogenul deplasabil (deficitul de saturație $T-S$), cele mai apropiate valori de acestea din urmă — considerate ca cele mai judicios stabilite, prin procese tipice de schimb de cationi — s'au obținut folosind extrasele în HCl 0,05 n și raportul sol : acid = 1 : 10 (10 g sol în 100 cm³ soluție); se constată că acordul este, pentru cele mai multe soluri cercetate, excelent, cele două valori comparate de fiecare dată putând fi considerate ca rezultate a două determinări paralele făcute cu aceeași metodă.

Rezultate foarte bune pentru valoarea S a bazelor de schimb se obțin prin metoda Kappen, cu excepția solurilor prea sărace în baze, la care valorile obținute sunt accentuat mai ridicate; probabil din cauza contactului prea îndelungat dintre acid și solul sărac în baze ușor deplasabile, este atacată o parte mai însemnată din complex și astfel acidul este în mică măsură neutralizat cu cationi metalici din complex. Această constatare sistematică în defavorarea metodei Kappen, împreună cu cele semnalate la discuția generală a metodelor (pag. 218) întărește credința noastră că metoda Kappen trebuie înlocuită cu un procedeu de extracție care să înlăture inconvenientele arătate, asi-

gurând în toate cazurile precizia necesară. După încercările noastre, procedeul extracției cu HCl 0,05 n, cu raportul sol : soluție = 1 : 10, agitând o oră, filtrând imediat și titrând o parte (50 cm³) din filtrat, apare ca cel mai indicat, pentru toate tipurile de soluri, chiar pentru pământurile cu carbonați.

Prin mărirea raportului soluție : sol dela 10 : 1 la 12 : 1 și la 20 : 1 (adică folosind 10 g sol în 125 cm³ soluție sau 5 g sol în 100 cm³ soluție) se obțin valori sensibil mai ridicate, care dovedesc că raportul acid : sol influențează în mod apreciabil cantitatea S stabilită pe această cale (și anume, cu cât acest raport crește, cu atât această valoare este mai mare, constatare firească de altfel, confirmând existența unui echilibru de schimb și dizolvare între o cantitate de acid și una de sol).

De asemenea, măbind concentrația acidului și păstrând neschimbat raportul soluție : sol, valoarea S stabilită crește (v. încercările: 10 g sol în 100 cm³ HCl 0,10 n, în comparație cu 10 g sol în 100 cm³ HCl 0,05 n). În cazul metodei Kappen rezultatele sunt — cu excepțiile arătate — mai reduse decât în cazul folosirii acidului 0,10 n în raportul acid : sol = 10 : 1, pentru că raportul acid : sol cu care se lucrează după Kappen este de două ori mai mic (5 : 1).

Foarte interesante sunt rezultatele obținute cu metoda Puri:

a) Ori care ar fi concentrația acidului folosit, se obțin practic aceleași valori pentru S (a se compara valorile S obținute cu HCl 0,10 n + 0,05 n, cu cele obținute cu HCl 0,02 n); aceasta dovedește că oricare ar fi concentrația acidului folosit, în soluție trece aceeași cantitate de cationi, dacă cantitatea echivalentă de acid folosită este suficientă spre a schimba și dizolva întreaga cantitate a bazelor de schimb.

b) Față de valorile S stabilite prin diferența T—(T—S) sau determinate direct, cu extrase în HCl 0,05 n, raportul 10 : 1, valorile stabilite prin metoda Puri sunt mult superioare — atât pentru solurile sărace, cât și pentru cele bogate în baze de schimb. Aceasta dovedește că prin tratarea solului cu HCl, chiar foarte diluat (0,10, 0,05 și 0,02 n în cazul încercărilor noastre) până la dispariția ionilor de calciu din ultimul filtrat, cantitatea de cationi bazici trecută în soluție este mult superioară valorii S a bazelor de schimb. Se confirmă astfel efectul distrugerii parțiale a complexului adsorptiv prin acidul clor-

hidric foarte diluat și trecerea în soluție a cationilor din interiorul acestui complex.

Aceste constatări privesc și metoda Gedroiz, după care solul este tratat prin percolare cu HCl 0,05 n până la dispariția ionilor de Ca în filtrat.

Rezultatele mai mult decât mulțumitoare obținute pentru toate tipurile de soluri cu metoda propusă de noi — agitarea solului (10 g) cu HCl 0,05 n (100 cm³) timp de o oră, filtrarea imediată prin filtre cutate și titrarea a 50 cm³ din filtrat — ne îndreptățesc să o introducem în cercetarea noastră în serie asupra solurilor forestiere și în genere, în cercetări cu caracter ecologic, naturalistic etc. Economia de timp și de materiale este asigurată, cu respectarea unei exactități dintre cele mai exigente.

Pentru solurile cu carbonați metoda este de asemenea aplicabilă, folosind determinarea gravimetrică a carbonaților și calculând echivalentul de acid corespunzător cantității de CO₂ desvoltate. Procedeu este următorul: solul se tratează în prealabil cu cantitatea calculată de HCl 0,2 n + acidul necesar deplasării bazelor de schimb, se lasă 4—5 ore, în care timp se agită din când în când, apoi se astupă cu dopuri de cauciuc flacoanele și se scutură timp de 2 ore (acidul din flacoane fiind acum mai slab de 0,05 n, din cauza apei rămase prin descompunerea acidului dat pentru descompunerea carbonaților).

Se filtrează imediat întreg lichidul în baloane cotate de 250 cm³ și se spală până la dispariția reacțiunii acide în ultimul filtrat. Se titrează tot lichidul obținut sau numai 100 cm³.

Se determină și se ține seamă de echivalentul bioxidului de carbon din lichidul obținut.

2. Tabela V cuprinzând datele obținute prin extrasele repetate cu acetat de potasiu normal pentru determinarea hidrogenului deplasabil și graficele corespunzătoare (parțial redată în fig. 3), confirmă exactitatea asigurată de procedeu obținerii extraselor prin ultrafiltrarea descrisă mai înainte.

Dreptele obținute prin raportarea grafică a rezultatelor obținute pentru extrase III—VII, dovedesc că în condițiile noastre de lucru, folosind raportul acetat : sol = 10 : 1, relația

$$K = \frac{a_4}{a_3} = \frac{a_5}{a_4} = \frac{a_6}{a_5} = \frac{a_7}{a_6} = \frac{a_n + 1}{a_n} \text{ satisfăcută aproape pentru toa-}$$

te solurile. Numai la solurile foarte bogate în ioni H, extrasul III, mai puțin decât II, cuprinde ceva mai mulți ioni H și iese puțin din linia dreaptă obținută cu extrasele următoare.

În ceea ce privește extrasul II, la toate solurile el cuprinde prea mulți ioni H pentru a putea fi folosit, chiar la solurile sărace în ioni H, în construcția grafică de extrapolare după Pavlovski.

Rezultatele cercetărilor noastre ne arată că în toate cazurile sunt suficiente numai 5 extrase, din care se folosesc pentru extrapolarea grafică extrasul III, IV și V; extrasul V constituie un control, rezultatul acestuia trebuind să se găsească pe dreapta determinată de rezultatele extraselor III și IV. În cazul solurilor prea acide (cu gradul de saturație $< 85\%$) uneori rezultatul extrasului III se află puțin (o cantitate corespunzătoare la 1—2 picături de microbiuretă, de NaOH 0,05 n) deasupra dreptei determinate de extrasele IV și V; în acest caz dreapta de extrapolare este aceea determinată de extrasele IV și V.

3. Tabela VI cuprinde datele obținute pentru aciditatea hidrolitică a solurilor cercetate, determinate cu acetat n de sodiu și acetat de calciu și pentru determinarea aproximativă a deficitului de saturație T—S după Kappen-Kutschinsky; pentru comparație s'au alăturat rezultatele obținute pentru T—S prin extrase repetate cu acetat de potasiu.

Se constată că aciditatea hidrolitică stabilită cu acetat de calciu are valori sensibil mai ridicate decât în cazul folosirii acetatului de sodiu; diferența contează foarte mult, mai ales la solurile cu aciditate slabă, diferența întrecând cu până la 60% valoarea stabilită cu acetatul de sodiu. Deosebirile în general cantitativ neregulate ce se constată se pot datori atât deosebirilor de dispersitate și schimb de cationi cauzate de cei doi acetati, cât și faptul că în timpul filtrării chiar, din acetatul de Ca se precipită CO_3Ca (care apare pe marginile filtrelor), rezultând astfel un plus de acid acetic, care mărește cifra acidității hidrolitice a solului.

Dacă se ține seamă de aciditatea acetatilor folosiți, cifrele stabilite se reduc apreciabil; pentru solurile cu foarte mică aciditate hidrolitică, această corecție reduce cifra acidității cu până la cca 40%.

La calculul valorii T—S după Kappen-Kutschinsky, prin înmulțirea valorii y_1 a acidității hidrolitice cu factorul 0,65, am folosit datele obținute cu acetatul de sodiu (care sunt cele mai reduse); totuși, rezultatele obținute pentru valoarea T—S sunt mult prea ridicate, față de cele obținute prin determinarea directă a deficitului de saturație. Folosind datele de aciditate corectate (din tabela VI col. III) se obțin (col. V) date mai reduse pentru T—S, care însă rămân totuși mult prea ridicate pentru solurile accentuat și net acide și prea reduse pentru solurile slab acide până la neutre.

Aceste constatări ne îndreptățesc să nu putem admite, pentru motivele arătate la discuția generală a metodelor, procedeul aproximativ Kappen-Kutschinsky pentru determinarea arproximativă a deficitului de saturație T—S.

Confirmația concluziei noastre o găsim și în tabela VII, care cuprinde pentru solurile cercetate, valoarea V după Hissink (gradul de saturație $V = \frac{S}{T} \times 100$).

Se constată un acord aproape întotdeauna excelent între valorile V stabilite folosind valoarea T determinată direct (prin saturarea solului cu ionul de amoniu) și valoarea S obținută prin relația $S = T - (T - S)$, pe de o parte, și, pe de altă parte, valorile V stabilite folosind valoarea S determinată direct cu HCl 0,05 n, procedeul adoptat de noi și valorile T obținute prin relația $T = S + (T - S)$, în care S este determinat ca mai sus, iar T—S prin extrase repetate în acetat de potasiu¹⁾.

Din contră, folosind valorile T—S stabilite după Kappen-Kutschinsky, obținem pentru gradul de saturație — sistematic, valori prea coborâte, în general mult depărtate de cele reale.

4. Cu toate că determinarea hidrogenului deplasabil (T—S) poate fi executată în mod destul de rapid prin extrase repetate, folosind procedeul ultrafiltrării cu patru aparaturi de odată, am urmărit simplificarea și mai mult a metodei de determinare a valorii T—S pentru cercetări expeditive, în serie lungă. În acest scop am cercetat dacă între valoarea T—S totală și valoarea y_1 a primului extras nu există un anumit raport și modul în care acest raport ar putea varia (fiindcă dela

1) Excepție mai însemnată face solul dela „Stejăret“, la care valoarea T—(T—S) este sensibil mai mare decât S determinat direct cu HCl 0,05 n.

început și principial am admis că un anumit raport constant la toate tipurile și speciile de soluri nu poate exista).

Pentru ca determinarea acidității primelor extrase să se facă în condițiuni absolut identice pentru toate solurile, probele de sol au fost cernute prin sita de 1 mm, iar extrasele s'au făcut prin agitare mecanică timp de 20 minute. S'a întrebuințat aceeași soluție de acetat ca la extrasele repetate și acelaș raport acetat : sol = 10 : 1 (10 g în 100 cm³ soluție). Filtrarea s'a făcut imediat, prin filtre de diam. 12 cm, făcute din hârtie de filtru. S'a titrat 1/2 din lichid (50 cm³), cu NaOH 0,05 n, folosind o microbiuretă de 3 sau 5 cm³. Pentru asigurarea unei bune titrări, soluția de titrat s'a comparat cu proba martor de soluție de acetat proaspăt înrozită cu 2 picături de fenolftaleină la 50 cm³ și s'a compensat de fiecare dată efectul de culoare al extrasului (care la solurile bogate în humus ia o culoare gălbuie).

S'a lucrat cu păhăruțe Berzelius de Jena, de 100 cm³, așezarea pentru compensare fiind cea obișnuită.

S'a constatat că pentru anumite limite ale valorii y_1 a acidității extrasului unic raportul dintre valoarea T—S și y_1 se menține practic constant: $\frac{T-S}{y_1} = K = 2,05$. După stabilirile noastre de până acum, limitele între care acest raport se menține la această valoare sunt $y_1 = 0,80 - 3,60$ miliechiv. Pentru valori de 3,60—5,50 ale acidității y_1 (cazul podzolorilor secundare și primare), acest raport trece treptat spre valoarea 1,65, spre a se menține practic constant (1,65) pentru valori mai mari de 5,50 ale lui y_1 ; pentru valori mai mici de 0,80 (soluri de stepă fără conținut însemnat de carbonați), valoarea raportului crește aproape brusc la valoarea 2,2.

Curba variației raportului $\frac{T-S}{y_1}$ în funcție de valoarea y_1 se prezintă ca în fig. 4¹⁾.

1) Datele din tabela V nu confirmă constanța acestor valori ale raportului dintre T—S și y_1 — aciditatea primului extras —, în metoda extraselor repetate folosită de noi; aceasta se explică ușor prin neidentitatea condițiilor de lucru la diferitele soluri (deosebiri în gradul de dispersare, timpul de contact între sol și soluție în timpul dispersării, etc.).

Aceleași soluri, trecute prin sita de 1 mm dau însă prin agitare mecanică timp de 20 minute, fără dispersare prealabilă, valori y_1 ce satisfac mulțumitor factorii arătați mai sus.

Pentru solurile cu conținut apreciabil sau însemnat de carbonați ($y_1 < 0,50$ miliechiv.) se constată că toți ionii H deplasabili trec în primul extras, adică $T-S=y_1$.

Nu se poate stabili un raport practic constant între y_1 și $T-S$ la pământuri din partea inferioară a orizontului B sau din partea superioară a orizontului C, formată din material argilos cu hidroxid de Fe liber, cu reacțiune acidă, în care din loc în loc află separațiuni concreționare de CO_3Ca .

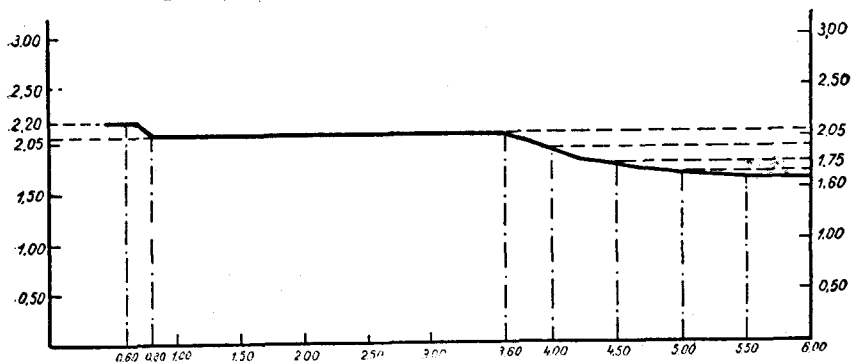


Fig. 4. — Curba variației raportului $\frac{T-S}{y_1}$ în funcție de y_1 (pe abscisă, y_1 în miliechiv.).

Așa dar, hidrogenul deplasabil total se poate determina și cu aproximație:

a) înmulțind valoarea y_1 a extrasului unic (10 g sol în 100 cm³ acetat n de K neutralizat față de fenolftaleină, pH=8,3) cu factorul 2,05 între limitele 0,80 miliechiv. și 3,60 miliechiv. ale valorii y_1 ;

b) înmulțind valoarea y_1 cu factorul 1,65 pentru valori y_1 mai mari de 5,50 miliechiv.;

c) înmulțind valoarea y_1 cu factorul 2,2 pentru valori y_1 mai mici de 0,80 miliechiv., la solurile fără carbonați sau cu urme neînsemnate de carbonați;

d) luând valoarea $y_1 = T-S$, în cazul solurilor cu mai mult de 0,5% carbonați, la care $y_1 < 0,50$ miliechiv.;

e) înmulțind valoarea y_1 cu factorul 1,3 la solurile cu urme de carbonați (mai puțin de 0,5%), la care y_1 poate atinge până la ,090 miliechiv.;

f) înmulțind valoarea y_1 cu factorul corespunzător de pe curbă, pentru valori cuprinse între 3,60—5,50 miliechiv.

Este bine să se folosească diagrama variației raportului

$$\frac{T-S}{y_1}$$

dată în fig. 4.

Această simplificare a metodei de determinare a hidrogenului deplasabil este foarte prețioasă pentru cercetările în serie, asigurând rapiditatea și costul redus al determinărilor, fără o afectare sensibilă a rezultatelor. Rămâne ca procedeul să fie verificat pentru un număr cât mai mare de soluri de acidități și texturi cât mai diferite. În special trebuie văzut dacă la solurile nisipoase și nisipo-lehmoase, cifrele stabilite până acum numai pentru solurile lehmoase — argiloase se mențin aceleași. În sfârșit, este necesar să se stabilească valorile raportului ce ne preocupă, folosind pentru determinarea lui y_1 acetatul de sodiu — care în comerț se găsește ca produs pro analysi și nu costă așa mult (cca 50% din costul acetatului de K preparat în laborator). Aceste cercetări vor face obiectul unei lucrări viitoare.

Concluzii

În cercetările cu caracter ecologic și forestier asupra solurilor, trebuind să se studieze un mare număr de probe de soluri spre a se obține concluzii documentate, este necesară o simplificare a lucrărilor de laborator, adoptându-se metode mai expeditivă și mai puțin costisitoare, care totuși asigură obținerea de bune rezultate, valabile nu numai pentru necesități practice, ci chiar pentru caracterizări științifice ale solurilor.

Din punct de vedere chimic și fiziologic, starea solului — determinantă pentru vegetație — este puternic influențată de condițiile de aciditate și saturație în baze. Între acestea astăzi se acordă importanță principală următoarele caracteristice:

bazele de schimb aflate în sol — valoarea S după Hissink;
hidrogenul deplasabil sau deficitul de saturație în baze — valoarea T—S;

capacitatea totală de schimb de cationi — valoarea T;

gradul de saturație în baze — valoarea $V = \frac{S}{T} \times 100$.

Pentru determinarea acestor caracteristici ale solului s'a introdus în tehnica de laborator un însemnat număr de me-

tode, citate în parte la începutul lucrării de față. Dintre aceste metode, autorul a ales pe de o parte unele care asigură obținerea de rezultate analitice bune, iar pe de altă parte, unele dintre metodele expeditiv cunoscute în Știința Solului, ale căror rezultate s'au comparat cu cele obținute prin metodele experimentate și propuse de autor.

S'au aplicat metodele de cercetare arătate la pag. 237—238.

1. Metodele propuse de autor sunt:

a) Pentru determinarea bazelor de schimb, extrase în HCl 0,05 n, cu raportul sol : acid 1 : 10 (10 g sol în 100 cm³ soluție); se agită mecanic timp de o oră, se filtrează imediat prin filtre cutate și din filtrat se pipetează și titrează 50 cm³, cu NaOH 0,05 n, folosind roșul de metil ca indicator.

b) Pentru determinarea hidrogenului deplasabil, extrase repetate în CH₃COOK normal, ușor alcalinizat față de fenolftaleină (pH=8,2—8,3). Extrasele se obțin în mod destul de rapid prin ultrafiltrare (cu pâlnii Büchner, în care s'au lipit ultrafiltre preparate prin înmuierea filtrelor Schleicher-Schull 589 bandă albă cu o soluție cca 2,5 de celuloid în acetonă. Se agită cu mâna, folosind pistile late de gumă, soluția de acetat cu sôlul — 50 cm³ soluție cu 5 g sol — timp de 20 minute, apoi ce fitrează în pâlnii, de separație cu vacuum ușor. Se fac 5—6 extrase repetate, care se titrează imediat cu NaOH 0,05 n, cu ajutorul unei microbiurete, folosind fenolftaleina ca indicator. Titrarea se conduce până ce în extrase se obține exact aceeași nuanță ca cea obținută în soluția de acetat pură cu fenolftaleină, compensată colorimetric cu nuanța deseori gălbuie a extrasului.

Pentru obținerea valorii totale, se folosește procedeul de extrapolare grafică după Pavlovschi. Rezultatele extraselor III, IV și V se află pe o linie dreaptă, exceptând solurile accentuat acide (podzoluri, soluri podzolite) la care extrasul III dă o aciditate foarte puțin mai ridicată decât cea corespunzătoare dreptei determinate de extrasele IV și V.

c) Pentru determinarea deficitului de saturație T—S în mod rapid și totuși cu mică aproximație, s'a stabilit un anumit raport între valoarea totală T—S și cea stabilită printr'un extras unic în acetat de K normal de pH=8,2—8,3 (10 g sol în 100 cm³ soluție de acetat, agitat mecanic 20 minute). Acest raport variază după curba din fig. 4, fiind de:

2,05 pentru solurile cu valoarea y_1 a extrasului unic de 0,80—3,60 miliechiv.;

2,20 pentru solurile fără sau cu urme de carbonați, cu valoarea $y_1 < 0,80$ miliechiv.;

1,65 pentru solurile cu valoarea $y_1 > 5,50$ miliechiv.;

1,00 pentru solurile cu carbonați mai mult de 0,5% (valoarea $y_1 < 0,5$ miliechiv.).

Aceste valori au fost stabilite pentru solurile lehmioase până la argiloase.

2. S'a constatat că metodele adoptate de noi pentru determinarea bazelor de schimb și a hidrogenului deplasabil dau rezultate ce se acordă foarte bine cu cele obținute prin metodele clasice pentru determinarea capacității totale de saturație și a bazelor de schimb. Valorile T, S, T—S și V determinate prin metodele experimentate de noi diferă foarte puțin, deseori practic deloc, de cele determinate prin saturarea solului cu ionul de amoniu (metoda recomandată de Cernescu) și prin determinarea globală a bazelor de schimb prin evaporare și calcinarea filtratului cu acetat de amoniu sau acid acetic cu care a fost percolat solul până la terminarea procesului de schimb de cationi (metoda Rice).

Metodele Puri și Gedroiz pentru determinarea bazelor de schimb prin tratarea solului cu HCl 0,10 n și 0,05 n până la dispariția ionilor de Ca în filtrat dau rezultate mult prea ridicate, semn că complexul este prea puternic distrus dacă se continuă spălarea solului până la încetarea deplasării calciului.

Prin metoda Kappen se obțin valori foarte apropiate de cele reale, dar deseori titrarea devine nesigură, din cauzele următoare:

a) culoarea gălbuie a extrasului;

b) conținutul prea mare de hidroxizi de Al și Fe ce se precipită spre sfârșitul titrării;

c) folosirea ca indicator a fenolftaleinei; deseori aproximația titrării devine de 1 cm³ NaOH 0,10 n.

3. În metodele bazate pe extracția solului în soluție slabă de HCl (0,10 n sau 0,05 n) rezultatele sunt influențate puternic nu numai de concentrația soluției, ci și de raportul sol : acid și de timpul de contact între sol și acid. Noi am constatat că: concentrația 0,05 n, raportul 1 : 10 și timpul de contact de 1 oră, asigură extrasul cu un conținut în baze de schimb practic egal

celui obținut prin metodele ce folosesc ionul de amoniu (acetat și clorură de amoniu) sau acidul acetic (Rice).

Pentru solurile cu carbonați, este necesară adăogarea unui plus de acid (0,2 n) echivalent conținutului de carbonați. Contactul dintre sol și acid se prelungește timp de 4—5 ore, cu agitare repetată a flacoanelor cu mâna, după care se agită mecanic timp de 2 ore. Se filtrează apoi tot lichidul și solul se aduce cantitativ pe filtru. Se titrează separat lichidul strâns până la aducerea solului pe filtru și cel strâns prin spălare cu apă a solului de pe filtru. Spre a se înlătura eroarea de titrare cauzată de prezența de CO_2 în filtrat și de urmele de carbonați nedescompuși din sol, filtratul titrat împreună cu solul se supune unei noi determinări de carbonați și echivalentul cantităților de CO_2 obținute se scade din aciditatea filtratului stabilită la prima titrare.

Pentru obținerea de bune rezultate, determinările de carbonați trebuesc executate cu toată precizia.

Metoda Puri pentru determinarea titrimetrică a carbonaților nu asigură în toate cazurile precizia necesară a acestăi determinări.

4. Procedul recomandat de noi pentru aplicarea metodei extraselor repetate este indicat pentru aplicarea în genere a metodei, la orice fel de determinări și cu orice cantitate de sol și de lichid. Lucrându-se simultan cu 4 aparaturi (fig. 2) și înlăturându-se timpul necesar sedimentării sau centrifugării, timpul necesar aplicării metodei se scurtează în mod sensibil, în 3 ore putându-se realiza câte 5 extrase repetate pentru 4 soluri deodată. În plus, obținându-se de fiecare dată întregul lichid (solul reținând numai cantitatea corespunzătoare capacității sale mniime p. apă), calculele rezultatelor se simplifică de asemenea destul de mult.

În ceea ce privește exactitatea rezultatelor, ea a fost verificată suficient de noi prin determinarea hidrogenului deplasabil.

LITERATURA

1. CERNESCU, N.: Determinarea capacității de schimb și a cationilor schimbabili la sol. Metode. Inst. Geol. al României. Studii tehnice și economice. București, 1939.
2. GEDROIZ, K.: Chemische Bodenanalyse. Berlin, 1926.

3. HISSINK, D. I.: Beitrag zur Kenntniss der Adsorptions-Vorgänge im Boden. Intern. Mitt. f. Bodenk, Vol. XII, 1922, p. 81.172.
4. — Der Sättigungszustand des Bodens. Ztsch. F. Pflanzenern. u. Düng. A., Vol. IV, 1925, p. 137—177.
5. KAPPEN, H.: Die Bodenazidität. Berlin, 1929.
6. KÖTTGEN, P.: Ztschr. f. Pflanzenern., Düng. u. Bodenk. A, 29 273, 1933.
7. KUTSCINSCHI, P.: Ztschr. f. Pflanzenern., Düng. u. Bodenk.
8. LEMMERMANN, O. (editor): Methoden für die Untersuchung des Bodens. 1 Beiheft zur Ztschr. f. Pflanzenern., Düng. u. Boden. I. Teil Berlin, 1932.
9. PAVLOVSCHI, G.: Eine neue graphische Deutung der Ergebnisse von wiederholten Auszügen. An. Inst. de Cercetări Agronomice al României. 1934, vol. VI, p. 276—291.
10. PAVLOVSCHI, G. și MAVRODINEANU: Contribution à l'étude des bases déplaçables. Annales de la faculté d'Agronomie de Bucarest. București, 1940.
11. PURI, A. N.: A simple method of estimating total exchangeable bases in soil. Soil Sci, XXXI, Nv. 4, 1931.
12. RICE, W.: The acetic acid method for the determination of exchangeable bases in carbonate free Soils. Proc. and of the II and Intern. Conf. of Soil Sci. Moscow, 1933, vol. II, p. 28—33.
13. SAIDEL, T.: Die Anwendbarkeit der „S“ Beziehungen bei der Untersuchung des Lösungsvorganges von Bodensubstanzen. Analele Inst. de Cercetări Agr. al României. București, 1930.
14. SAIDEL, T.: Über die Lösungsgesetzmässigkeiten von Bodenbestandteilen. An. Inst. Geol. al Rom., vol. XVI, 1931, p. 707—777.
15. SCHOLLENBERGER, C. J. and DREIBELBIS, F. R.: Analytical Methods in base exchange investigations on soils. Soil Sci., 1930, 30, p. 161—172.
16. VAGELER, P.: Kationen und Wasserhaushalt des Mineralbodens. Berlin, 1932.
17. WIEGNER, G.: Dispersität und Basenaustausch. Verhandl. d. IV. Inter. Konf. f. Bodenk. Roma, 1925.

METHODEN FÜR DIE UNTERSUCHUNG IM SERIENBETRIEB DER SÄTTIGUNGS- UND AZIDITÄTSVERHÄLTNISSE DER BÖDEN.

(Die Bestimmung der austauschbaren Basen, des Sättigungsdefizites
und des Sättigungsgrades).

Die Bodenuntersuchung für oekologische und forstliche Zwecke benötigt meistens eine grosse Zahl von Bodenproben, um bestimmte Schlussfolgerungen auf statistischem Wege feststellen zu können.

Zur Untersuchung von Hunderten von Bodenproben, besonders bei hohen Arbeits- und Materialkosten, sind zeitraubende und teure Materialien benötigende Methoden wenig geeignet.

In der vorliegenden Arbeit werden die bekanntesten Methoden für die Untersuchung der Sättigungs- und Aziditätsverhältnisse des Bodens kritisch besprochen und die vom Verfasser benutzten Methoden und Verfahren dargestellt.

Es wurden folgende Methoden benutzt und besprochen:

a) Bestimmung der austauschbaren Basen und der Austauschkapazität des Bodens nach der Ammoniumazetatmethode (in der von *Cernescu* empfohlenen Technik).

b) Die Bestimmung der austauschbaren Basen nach *Rice-Cernescu* (Eindampfen der bei der Azetatmethode erhaltenen Filtrate, Veraschen des Rückstandes u. s. w.).

c) Die Bestimmung der austauschbaren Basen mittels HCl-Methode nach *Kappen*, *Gedroiz* und *Puri*.

d) Die Bestimmung des Sättigungsdefizites (austauschbare H-Ionen) nach der Azetatmethode nach *Schollenberger*, *Cernescu*, *Saidel-Pavlovski* und *Kappen-Kutschinsky*.

Zur Bestimmung der austauschbaren Basen hat sich die HCl-Methode nach *Kappen* besser als die HCl-Methode nach *Gedroiz* und *Puri* bewährt. Der Verfasser hat festgestellt, dass beim Auswaschen des Bodens mit 0,10 n und 0,05 n HCl bis zum Verschwinden der Ca-Ionen im Filtrat (Methoden nach *Gedroiz* und nach *Puri*) vom Boden grössere Basenmengen herausgelöst werden als die mittels Azetatmethode festgestellten S-Werte der austauschbaren Basen. Die *Kappenschen* Werte stimmen

zufriedenstellend mit den mittels Azetatmethode gefundenen Werte überein.

Die HCl-Methode nach Kappen ergibt aber nicht immer bei den Parallelbestimmungen ganz gut übereinstimmende Werte. Die Ursachen dieser Unsicherheit sind folgende:

1. Der zu lange und nicht immer gleich andauernde Kontakt zwischen Boden und Salzsäurelösung. Bei diesem langem Kontakt wird ein Teil des Sorptionskomplexes zersetzt.

2. Das Verhältnis Boden: Lösung = 1 : 5 ist zu gross; aus diesem Grunde sind auch die in Lösung gegangenen Komplexmengen ziemlich gross und stehen am Ende der HCl-Neutralisation die gebildeten Aluminium- und Eisenhydroxidmengen der genauen Titration entgegen.

3. Die Anwendung des Phenolphthaleins als Indikator gestattet nicht immer eine sehr genaue Titration der im HCl-Auszug noch vorhandenen freien Säure.

Der Verfasser empfiehlt folgende Methoden zur Bestimmung der Sättigungs- und Aziditätsverhältnisse des Bodens im langen Serienbetrieb, mit niedrigen Arbeits- und Materialkosten:

1. Die Bestimmung der austauschbaren Basen mittels HCl-Methode nach folgendem Verfahren: 10 g Boden werden mit 100 ccm 0,05 n HCl eine Stunde lang geschüttelt, sofort filtriert und vom Filtrat 50 ccm mit 0,05 n NaOH in Gegenwart vom Methylrot titriert. Wenn A ccm die verbrauchte Menge 0,05 n NaOH ist, dann ist der S-Wert der austauschbaren Basen für 100 g Boden, gleich $(50-A)$ Milliäquiv.

Bei diesem Verfahren ist das Verhältnis Boden: Lösung gleich 1 : 10, also zwei mal kleiner als bei Kappenscher Methode und der Kontakt zwischen Boden und Säurelösung nur 80—90 Minuten lang. Die Titration in Gegenwart vom Methylrot kann genau ausgeführt werden.

Bei karbonathaltigen Böden wird erst sehr genau der Karbonatgehalt bestimmt und die äquivalente Salzsäuremenge wird als 0,2 n HCl hinzugefügt; nach Zusatz von 100 cm³ 0,05 n HCl, wird während 4—5 Stunden oft mit der Hand umgerührt, dann 2 Stunden lang im Schüttelapparat geschüttelt. Weiter wird wie bei karbonatfreien Böden verfahren.

2. Der Sättigungsdefizit T—S (austauschbarer Wasserstoff) wird mittels Seidelscher Methode für wiederholte Bodenauszüge, unter Verwendung von n K-Azetatlösung von pH 8,3 bestimmt. Die Bodenauszüge werden mittels Ultrafiltration nach dem vom Verfasser aufgebauten Verfahren hergestellt (siehe weiter unten die eingehende Behandlung des Verfahrens).

3. Nach Kappen-Kutschinsky kann der Sättigungsdefizit des Bodens unter Multiplikation des y_1 -Wertes der hydrolytischen Azidität mit dem Faktor 0,65 schnell, aber nur annähernd bestimmt werden. Bei diesem Verfahren wird also angenommen, dass in einen ersten Azetatauszug bei allen Böden derselbe Prozentsatz (65) der austauschbaren H-Ionen (bis pH=8,5) in Lösung übergeht. Diese Konstanz konnte vom Verfasser nicht festgestellt werden. Im Gegenteil, es hat sich gezeigt, dass das Ver-

hältnis $F_h = \frac{\text{Gesamter austauschbarer Wasserstoff}}{y_1\text{-Wert der hydrolitischen Azidität}}$ von der Höhe des

Nenners abhängt. Die Variationskurve des F_h -Faktors (fig. 4) wurde vom Verfasser unter Verwendung von n K-Azetatlösung von pH=8,3 festgestellt. Das Verhältnis Boden: Lösung war immer gleich 1:10. 10 g Boden wurden 20 Minuten lang mit 100 ccm n K-Azetatlösung geschüttelt, gleich filtriert und die entstandene Azidität mit 0,05 n NaOH titriert. Die Gesamtmenge austauschbarer H-Ionen wurde mittels wiederholter Auszüge bestimmt. Solche Bestimmungen wurden für eine grosse Anzahl von Bodenproben verschiedener Azidität ausgeführt und jedesmal der Faktor F_h berechnet. Der Wert dieses Faktors — bei den gegebenen Arbeitsbedingungen — ergibt sich wie folgt:

2,05—wenn der y_1 -Wert gleich 0,80—3,60 Milliäquiv. ist;

1,65—wenn der y_1 -Wert grösser als 5,50 Milliäquiv. ist;

2,05—1,65 (nach der angegebenen Variationskurve) — wenn y_1 sich zwischen 3,60 und 5,50 befindet;

2,20 — für die karbonatfreien oder nur Karbonatspuren enthaltenden Steppenböden (wenn y_1 sich meistens zwischen 0,60 und 0,80 Milliäquiv. befindet).

Wiederholte Bodenauszüge mittels Ultrafiltration.

In der modernen chemischen Bodenuntersuchung ist die Feststellung der Basensättigungsverhältnisse des Bodens Gegenstand der Hauptbeschäftigungen geworden.

Für die quantitative Bestimmung der austauschbaren Bodenaktionen und die Verfolgung ihrer Lösungs- und Austauschgeschwindigkeit hat sich die Methode der wiederholten Bodenauszüge als äusserst geeignet erwiesen.

Die Methode wurde erst von Ulbricht (6) bei Bodenuntersuchungen benutzt, von Saidel (2) wissenschaftlich aufgebaut und in die moderne Bodenkunde eingeführt. In einer Reihe von Arbeiten haben Saidel (3, 4, 5) und seine Mitarbeiter vom Geologischen Institut sowie vom Landwirtschaftlichen Institut Rumäniens, die Technik der Methode und die mathematischen Gesetzmässigkeiten der wiederholten Auszüge vervollkommenet.

Bei dieser Methode wird eine bestimmte Bodenmenge mit einem bestimmten Volumen einer Salzlösung (Alkali- oder Ammoniumazetat, Ammoniumchlorid u. a.) bestimmter Konzentration versetzt und die Mischung solange umgerührt oder geschüttelt, bis das Austauschgleichgewicht eingestellt ist. Nach Klärung der Suspension, wird ein aliquoter Teil (meistens 2/3 oder 3/4) von der Flüssigkeit abpipetiert. Das abpipetierte Flüssigkeitsvolumen wird mit einem neuen, gleichen Volumen von derselben Salzlösung ersetzt, welche zum ersten Auszug benutzt worden ist. Es wird wieder umgerührt oder geschüttelt und nach Klärung der Suspension, wird wie früher, ein neuer aliquoter Teil der Lösung abpipetiert. Diese Operationen werden 5—7 mal ausgeführt und so wird eine Reihe von wiederholten Bodenauszügen erhalten. In diesen

Auszügen werden die austauschbaren Bodenkationen quantitativ bestimmt.

Die Gesamtmenge eines austauschbaren Kations wird mittels S a i - d e l s c h e n Formeln berechnet oder mittels graphischer Extrapolierung nach P a v l o v s c h i (9) festgestellt. Die Klärung der Bodenauszüge wird mittels Sedimentierung in Glaszylinder oder durch Zentrifugierung erhalten.

Die Klärung mittels Sedimentierung dauert lange (24 Stunden für jeden Auszug, also 6 Tage für 6 wiederholte Auszüge) und ist sehr oft von störenden Sekundärreaktionen und von Gärungsvorgängen begleitet.

Die Klärung mittels Zentrifugieren verkürzt die Klärungsdauer auf 3 Minuten für jeden Auszug, so dass eine Reihe von 6 wiederholten Auszügen in 5 Stunden ausgeführt werden kann.

Für die Klärung der Bodenauszüge mittels Zentrifugieren ist eine grosse elektrische Zentrifuge mit 4 oder 6 Bechern zu 100 cm³ und 5000—6000 Touren in der Minute notwendig. Die ständige Mischung des Bodens mit der Salzlösung wird 20 Minuten lang in den Zentrifugiergläsern, mittels eines von einem elektrischen Motor betriebenen Drehers ausgeführt.

Der Nachteil der Klärung mittels Zentrifugieren besteht in der Schwierigkeit des Wiederdispersierens des zentrifugierten Bodens, welcher am unteren Teil der Gläser gepresst und angeklebt ist (besonders stark bei tonigen Böden).

Im bodenkundlichen Laboratorium der *Technischen Hochschule* und des *Forstlichen Institutes Rumäniens* wurde neulich ein anderes Verfahren zur schnellen Erhaltung von klaren Bodenauszügen aufgebaut. Bei diesem Verfahren wird das Zentrifugieren der Bodensuspension durch Ultrafiltration ersetzt.

Die Technik des Verfahrens. Es werden Glas-oder Porzellantrichter nach Büchner, Porzellantrichtern mit Siebschale oder mit auswechselbaren Siebplatten oder sogenannte Ultrafiltertrichter benutzt. In diesen Trichtern oder Nutschen werden Membranultrafilter nach B e c c h o l d oder von uns vorbereitete Ultrafilter eingesetzt. Solche Ultrafilter werden aus Weissbandpapierfilter S c h l e i c h e r & S c h ü l l, welche kurz in 2,5 procentiger Zelluloidlösung in Azeton eingetaucht werden, sehr leicht im Laboratorium vorbereitet. Das Fixieren der Papierultrafilter an Büchnerschen Trichtern wird am besten mit ein wenig Hahnfett erreicht mit welchem die Filterränder auf 0,5 cm Breite fein angeschmiert werden. Die mit Ultrafiltern versehenen Trichter werden an Saugflaschen für quantitative Analyse nach K ü h l dicht montiert (Fig. 1).

Der Boden und die Salzlösung werden in diese ultrafiltrierenden Trichter eingeführt, wo die Suspension mechanisch oder besser mit der Hand — bei Benutzung einer Gummifahne (eine kleine Gummipalette an der Spitze eines Glasstabes fixiert) — umgerührt wird.

Nach 20 Minuten langer Umrührung wird Vakuum eingestellt und die ganze Flüssigkeitsmenge durch die Ultrafilter gesaugt (der Boden

hält an sich eine kleine, seiner minimalen Wasserkapazität entsprechende Flüssigkeitsmenge).

Die Ultrafiltration der Bodenauszüge dauert nicht länger als 1—2 Minuten und wenn die Ultrafilter gut vorbereitet wurden, sind die Auszüge ausgezeichnet klar.

Wenn mit kleinen Bodenmengen und grossen Flüssigkeitvolumina gearbeitet wird (z. B. 10 g. Boden: 100 cm³ Salzlösung), wird auf diese Weise bei jedem Auszug praktisch das ganze Flüssigkeitsvolumen erhalten, während beim Sedimentieren- und beim Zentrifugierenverfahren nur eine Fraktion desselben erhalten werden kann.

Auch wenn die vom Boden festgehaltene Flüssigkeitsmenge nicht vernachlässigt werden kann (beim Arbeiten mit grösseren Bödenmengen), da diese von einem Auszug zum nachfolgenden immer im Boden bleibt, wird kein Fehler gemacht, wenn diese Flüssigkeitsmenge doch vernachlässigt wird und die Gesamtmenge des betreffenden Kations graphisch festgestellt wird.

Nach jedem Auszug wird das zu Anfang gebrauchte Flüssigkeitsvolumen wieder in die Trichter gebracht. Der am Ultrafilter angeklebte Boden wird leicht mit der Gummifahne gehoben und die Suspension wieder 20 Minuten umgerührt.

Die Trichter- und Ultrafiltergrösse kann verschieden, und zwar nach der Boden- und Flüssigkeitsmenge, gewählt werden.

Für die Arbeit im Serienbetrieb werden 4 Ultrafiltertrichter benutzt, deren Saugflaschen mit einer einzigen gemeinsamen Saug (Vakuum)-flasche verbunden werden (Fig. 2). So kann ein einziger Arbeiter die wiederholten Auszüge mittels Ultrafiltration für 4 Böden in 3 Stunden ausführen. Wenn die Umrührung der Suspension mit der Hand ausgeführt wird, dann rührt der Arbeiter gleichzeitig mit beiden Händen die Suspensionen von zwei Trichtern um und kommt ständig von einem Trichterpaar zum anderen. Diese Umrührungsart hat sich der mechanischen gegenüber als einfacher bewährt und für die Sicherung eines vollkommenen Kationenumtausches als einwandfrei erwiesen.

Das oben beschriebene Verfahren zeigt folgende Vorteile:

1. Es gestattet eine schnelle Erhaltung von sehr klaren Bodenauszügen im Serienbetrieb, u. zw. ohne kostspielige Einrichtungen zum Zentrifugieren und mechanischem Umrühren.
2. Die Experimentalfehler sind minimal.
3. Die Berechnungen werden vereinfacht, da jedes Mal praktisch die ganze Auszugsmenge erhalten wird.

Das Verfahren wurde von uns besonders zur Bestimmung der austauschbaren H-Ionen (Sättigungsdefizit des Bodens), beim Benutzen der normalen K-Azetatlösung von pH 8,3 angewandt. Um ein intensiveren Umtausch zu erhalten, haben wir mit je 5 g Boden und 50 cm³ Azetatlösung gearbeitet — also war das Verhältniss Boden : Lösung gleich 1 : 10.

Die graphische Darstellung der Ergebnisse zur Feststellung durch Extrapolierung der Gesamtmenge austauschbarer H-Ionen (Fig. 3) hat gezeigt dass nur die Ergebnisse der Auszüge Nr. 3, 4, 5, 6 sich auf einer

Geraden befinden, also, dürfte man annehmen dass beim III-ten Auszug nur die schwer austauschbaren H-Ionen nach Saidels Gesetz in Lösung zu gehen anfangen. Das Befinden der Ergebnisse der wiederholten Bodenauszüge Nr. 3, 4, 5, 6 auf einer Gerade bestätigt die Korrektheit der Arbeit nach dem Ultrafiltrationsverfahren.

Bei manchen saueren Waldböden haben wir festgestellt dass auch beim III-ten Auszug noch ein Mehr an H-Ionen in Lösung geht¹⁾, also nur die Ergebnisse der Auszüge Nr. 4, 5 und 6 sich auf einer Gerade befinden.

Die dargestellten Zahlen und die Graphischen zeigen dass — mindestens für die H-Ionen —, 5—6 wiederholten Bodenauszüge als genügend zu betrachten sind- und zwar, im I-ten und II-ten Auszug gehen neben schwer austauschbaren auch alle leichtaustauschbare H-Ionen in Lösung, während die Ergebnisse des III-ten und IV-ten Auszuges — die Gerade auf welcher alle Ergebnisse sich befinden sollen, bestimmen; die Ergebnisse des V-ten und VI-ten Auszuges dienen als Kontrollpunkte dieser Eigenschaft der erhaltenen Gerade.

1) Es ist möglich dass dieses Mehr an H-Ionen des II-ten und oft des III-ten Auszuges nicht ganz von noch in Lösung gehenden H-Ionen, sondern auch von der kleinen Lösungsmenge verursacht wird, welche vom I-ten und vom II-ten zum III-ten Auszug vom Boden festgehalten wird.