

succinique. L'augmentation plus grande de cette acidité au moût durant la fermentation avec l'insuline, contrairement à ce qui se passe aux témoins, est une preuve en plus de la formation d'acide pyruvique, en plus grande quantité, acide qui est aujourd'hui considéré comme la pierre angulaire de la fermentation alcoolique et de la glycolyse.

La première pensée qui vient à l'esprit du chercheur, est que l'insuline renforce la phosphorylation des hexoses, ce qui d'ailleurs ressort des expériences in vitro de Levine et de ses collaborateurs. Mais aujourd'hui nous connaissons que la phosphorylation dépend des composés adenino-nucleotides et que le transfert du phosphore aux molécules hexosiques, a peut être, lieu à des phases cises au delà du stade de formation de composés pyruviques.

Aujourd'hui, on s'oriente vers ce sens, pour résoudre la question de l'action de l'insuline à la fermentation alcoolique et la glycolyse. La glycolyse est d'un intérêt particulier pour l'étude du diabète de l'homme.

#### ΑΝΑΚΟΙΝΩΣΙΣ ΜΗ ΜΕΛΟΥΣ

**ΕΔΑΦΟΛΟΓΙΑ.**— Παρατηρήσεις ἐπὶ τῆς μεθόδου προσδιορισμοῦ τῆς ὀλικῆς χωρητικότητος προσροφήσεως τοῦ ἐδάφους δι' ὀξεικοῦ ἀμμωνίου, ὑπὸ Χριστ. Βασιλειάδου\* Ἀνεκοινώθη ὑπὸ τοῦ κ. Βασ. Κριμπᾶ.

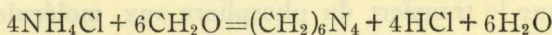
Ὀλικὴν χωρητικότητα προσροφήσεως τοῦ ἐδάφους καλοῦμεν τὸ σύνολον τῶν ἐναλλακτικῶν κατιόντων (κυρίως Ca, Mg, K, Na' καὶ H') εἰς χιλιοστοῖσοδύναμα ἐπὶ 100 γραμμ. ἐδάφους.

Μεταξὺ τῶν πολλῶν μεθόδων αἱ ὁποῖαι ἔχουν προταθῆ διὰ τὸν προσδιορισμὸν τῆς ὀλικῆς χωρητικότητος προσροφήσεως τοῦ ἐδάφους εἶναι καὶ ἡ μέθοδος τοῦ ὀξεικοῦ ἀμμωνίου, ἣτις εἶναι εὐρέως διαδεδομένη εἰς τὴν Ἀμερικὴν. Ἡ μέθοδος αὕτη συνίσταται εἰς τὴν κατεργασίαν ὠρισμένης ποσότητος ἐδάφους διὰ κανονικοῦ διαλύματος ὀξεικοῦ ἀμμωνίου (I) πρὸς ἀντικατάστασιν τῶν ἐναλλακτικῶν κατιόντων τοῦ ἐδάφους ὑπὸ τῶν ἰόντων ἀμμωνίου. Μετὰ τὴν ἀπομάκρυνσιν τῆς περισσείας τοῦ ὀξεικοῦ ἀμμωνίου δι' οἰνοπνεύματος, ἐπακολουθεῖ κατεργασία τοῦ ἐδάφους διὰ διαλύματος  $N/2 K_2SO_4$  ἢ  $KCl$ , ὁπότε τὰ ἰόντα καλίου ἐκτοπίζουσι τὰ ἰόντα ἀμμωνίου σχηματιζομένου θειικοῦ ἢ χλωριούχου ἀμμωνίου. Εἰς τὰ ἀνωτέρω ἄλατα τὸ ἀμμώνιον προσδιορίζεται κατὰ τὰ γνωστά, δηλαδὴ δι' ἀποστάξεως τῆς ἀμμωνίας ἢ χρωματομετρικῶς. Ἐκ τῆς εὐρεθείσης ἀμμωνίας ὑπολογίζομεν τὴν ὀλικὴν χωρητικότητα προσροφήσεως τοῦ ἐδάφους.

\* CH. BASILIADIS, Observations made on the determination of the total exchange capacity of the soil with the method of ammonium acetate.

Ὡς εἶναι εὐνόητον ὁ προσδιορισμὸς τοῦ ἀμμωνίου δι' ἀποστάξεως εἶναι διεξοδικὸς καὶ ἀπαιτεῖ ἀρκετὸν χρονικὸν διάστημα. Ταχύτερα εἶναι ἡ χρωματομετρικὴ μέθοδος, ἀλλὰ καὶ αὐτὴ ἀπαιτεῖ ἀρκετὸν χρόνον, διότι πρέπει νὰ παρασκευάζωμεν ἐκάστοτε σειρὰν συγκριτικῶν διαλυμάτων γνωστῆς περιεκτικότητος εἰς ἀμμώνιον.

Πρὸς ἀπλοποίησιν καὶ ἐπιτάχυνσιν τῆς μεθόδου διὰ τὸν προσδιορισμὸν τῶν  $\text{NH}_4$ , ἐσκέφθημεν νὰ ἐφαρμόσωμεν τὴν μέθοδον τῆς φορμαλδεύδης (2). Ὡς γνωστὸν ἄλλατα ἀμμωνίου τῇ προσθήκῃ φορμαλδεύδης μετατρέπονται εἰς ἐξαμεθυλεντετραμίνην ἐλευθερουμένου συγχρόνως καὶ ὀξέος κατὰ τὴν ἀντίδρασιν



Τὸ ἐλευθερούμενον ὀξύ δυνάμεθα ταχέως νὰ προσδιορίσωμεν ὄγκομετρικῶς διὰ  $\text{N}/10 \text{ NaOH}$ .

Τὴν μέθοδον αὐτὴν χρησιμοποιεῖ καὶ ὁ Vagelei πρὸς προσδιορισμὸν τῶν ἐναλλακτικῶν βάσεων κατὰ τὴν ὑπ' αὐτοῦ προταθεῖσαν μέθοδον (3).

ΠΙΝΑΞ Ι.—Ὀλικὴ χωρητικὴ προσροφήσεως 35 δειγμάτων ἑδαφῶν.

Ὁ προσδιορισμὸς τοῦ προσροφημένου ἀμμωνίου ἐγένετο δι' ἀποστάξεως

(α) καὶ διὰ τῆς μεθόδου τῆς φορμαλδεύδης (β).

| α/α | Ὀλικὴ χωρητ. προσροφήσεως<br>χιλιοστοισοδύναμα 100 γρ. ἑδάφους |      | α/α | Ὀλικὴ χωρητ. προσροφήσεως<br>χιλιοστοισοδύναμα 100 γρ. ἑδάφους |      |
|-----|--|------|-----|--|------|
|     | α  | β    |     | α  | β    |
| 1   | 15.2   | 14.8 | 19  | 14.1   | 13.6 |
| 2   | 22.5   | 22.3 | 20  | 21.8   | 21.4 |
| 3   | 17.1   | 17.0 | 21  | 27.2   | 26.7 |
| 4   | 46.1   | 45.5 | 22  | 20.9   | 21.5 |
| 5   | 31.2   | 32.0 | 23  | 25.2   | 24.5 |
| 6   | 10.5   | 10.2 | 24  | 8.7  | 8.1  |
| 7   | 11.5   | 11.3 | 25  | 9.2  | 9.2  |
| 8   | 5.8  | 5.0  | 26  | 36.4   | 35.8 |
| 9   | 6.7  | 6.0  | 27  | 16.7   | 16.3 |
| 10  | 25.4   | 25.0 | 28  | 21.2   | 20.7 |
| 11  | 19.5   | 18.7 | 29  | 38.5   | 38.2 |
| 12  | 24.2   | 24.7 | 30  | 17.4   | 18.0 |
| 13  | 28.5   | 27.8 | 31  | 12.7   | 12.4 |
| 14  | 14.2   | 13.7 | 32  | 19.1   | 18.6 |
| 15  | 12.7   | 12.0 | 33  | 28.8   | 27.8 |
| 16  | 35.8   | 35.1 | 34  | 18.2   | 18.4 |
| 17  | 16.2   | 15.7 | 35  | 16.4   | 15.7 |
| 18  | 13.1   | 13.3 |     |  |      |

Ὡς ἐκ τῶν πειραματικῶν δεδομένων τοῦ πίνακος (I) καταφαίνεται ἡ μέθοδος τῆς φορμαλδεύδης δύναται νὰ ἐφαρμοσθῇ μὲ πολὺ καλὰ ἀποτελέσματα καὶ εἰς τὴν περίπτωσιν τοῦ προσδιορισμοῦ τῆς ὀλικῆς χωρητικότητος προσροφήσεως τοῦ ἐδάφους. Οὕτω ἐπιταχύνεται κατὰ πολὺ ἡ μέθοδος τοῦ ὀξικοῦ ἀμμωνίου.

*Διεξαγωγή τοῦ προσδιορισμοῦ εἰς τὰς λεπτομερείας αὐτοῦ.*

Θέτομεν 5 γρ. ἐδάφους (κάτω τῶν 2 χιλιοστῶν) εἰς σωλῆνα φυγοκεντρήσεως, χωρητικότητος περίπου 50 κ. ἐκ., προσθέτομεν 35 κ. ἐκ. (τῇ βοήθειᾳ ἠριθμημένου κυλίνδρου) N/1 ὀξικοῦ ἀμμωνίου οὐδετέρου (Ph=7), πωματίζομεν, ἀνακινούμεν ὀλίγα δευτερόλεπτα καὶ ἀφίνομεν ἐπὶ μίαν νύκτα. Τὴν ἐπομένην ἀνακινούμεν ἐπὶ 10 λεπτά, ἀφαιροῦμεν τὸ πῶμα, φυγοκεντροῦμεν (περίπου 2000 στροφὰς κατὰ λεπτόν) ἐπὶ 3-4 λεπτά καὶ ἀποχύνομεν τὸ ὑπερκείμενον διαυγὲς ὑγρὸν. Προσθέτομεν πάλιν 35 κ. ἐκ. ὀξικοῦ ἀμμωνίου, ἀνακινούμεν ἐπὶ 10 λεπτά, φυγοκεντροῦμεν καὶ ἀποχύνομεν τὸ ὑπερκείμενον ὑγρὸν. Τοῦτο ἐπαναλαμβάνομεν συνολικῶς 4 φορές. Κατόπιν προσθέτομεν 35 κ. ἐκ. οἴνοπνεύματος 95°, ἀνακινούμεν ἐπὶ 10 λεπτά, φυγοκεντροῦμεν καὶ ἀποχύνομεν τὸ διαυγὲς ὑγρὸν. Τοῦτο ἐπαναλαμβάνομεν ἀκόμη 2 φορές, ἀνακινούντες ἐκάστοτε μόνον ἐπὶ 5 λεπτά.

Προσθέτομεν ἔπειτα 35 κ. ἐκ., N/2 K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, ἀνακινούμεν ἐπὶ 10 λεπτά καὶ φυγοκεντροῦμεν. Τὸ ὑπερκείμενον διαυγὲς ὑγρὸν συλλέγομεν εἰς ποτήριον τῶν 250 κ. ἐκ. ἢ εἰς κωνικὴν φιάλην. Τὴν προσθήκην K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, ἀνακίνησιν καὶ φυγοκέντησιν ἐπαναλαμβάνομεν ἀκόμη 2 φορές. Εἰς τὸ σύνολον τῶν συλλεγέντων ὑγρῶν προσδιορίζεται τὸ ἀμμώνιον ὀγκομετρικῶς ὡς ἐξῆς.

Προσθέτομεν κατ' ἀρχὰς 7-8 σταγόνας δείκτου κυανοῦ τῆς βρωμοθυμόλης (Bromthymolblau). Ἐὰν τὸ ὑγρὸν δείξῃ ἀλκαλικὴν ἀντίδρασιν (κυανόχρους ἢ κυανῆ χροιά) ἐξουδετεροῦμεν διὰ προσθήκης N/10 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ἢ HCl μέχρις ἀλλαγῆς τοῦ χρώματος (σαφῶς κίτρινον). Κατόπιν προσθέτομεν 10 κ. ἐκ. (διὰ κυλίνδρου) φορμαλδεύδης 40% (ἐξουδετερωθείσης προηγουμένως διὰ N/10 NaOH καὶ δείκτου κυανοῦ τῆς βρωμοθυμόλης), ἀνακινούμεν, ἀφίνομεν ἐπὶ 1-2 λεπτά καὶ ὀγκομετροῦμεν διὰ N/10 NaOH καὶ δείκτην φαινολοφθαλεΐνην. Ὁ δείκτης κυανοῦ τῆς βρωμοθυμόλης δὲ ἐμποδίζει νὰ διακρίνωμεν τὴν ἐρυθρὰν χροιάν τῆς φαινολοφθαλεΐνης.

Ἐὰν τὸ ὑγρὸν δείξῃ ὄξινον ἀντίδρασιν (κιτρίνη χροῖσις) προσθέτομεν τὰ 10 κ. ἐκ. τῆς ἐξουδετερωθείσης φορμαλδεύδης, ἀφίνομεν ἐπὶ 1-2 λεπτά καὶ ὀγκομετροῦμεν ὡς ἀνωτέρω διὰ N/10 NaOH.

1 κ. ἐκ. N/10 NaOH=0,1 χιλιοστοῖσοδυνάμου.

Ἐπομένως τὰ καταναλωθέντα κ. ἐκ. N/10 NaOH πολλαπλασιαζόμενα ἐπὶ 0,1 δίδουν τὴν ὀλικὴν χωρητικότητα προσροφήσεως τῶν ληφθέντων 5 γρ. ἐδάφους. Εἶτα ἀνάγομεν ἐπὶ 100 γρ. ἐδάφους διὰ πολλαπλασιασμοῦ ἐπὶ 20.

Ἐπὶ ἐδαφῶν τὰ ὁποῖα περιέχουν  $\text{CaCO}_3$  τὴν εὐρεθεῖσαν ὀλικὴν χωρητικότητα προσροφήσεως πολλαπλασιάζομεν ἐπὶ τὸν συντελεστὴν 1,1 διότι, ὡς διεπιστώσαμεν, ἡ μέθοδος τοῦ ὀξικοῦ ἀμμωνίου εἰς τὴν περίπτωσιν τῶν ἀσβεστούχων ἐδαφῶν δίδει κατὰ τι μικρότερα ἀποτελέσματα. Τὸ ἐργαστήριον τοῦ Riverside τῆς Καλλιφορνίας ἔχει προτείνει εἰς τὴν περίπτωσιν αὐτὴν ἐπίσης τὸν συντελεστὴν 1,1 (1).

#### S U M M A R Y

Experiments conducted by the Author on the determination of the absorbed Ammonium for finding out the total exchange capacity of the soil, with the method of ammonium acetate, have shown that it can be done by titration with the formaldehyde method (2).

The method used is as follows:

Five grams of soil are placed in a centrifugal tube and treated in the usual maner with N/1 neutral ammonium acetate. Then the soil is washed with alcohol 95%. Finally the absorbed ammonium is replaced with N/2  $\text{K}_2\text{SO}_4$  (1). The leached liquid from the treatment with the N/2  $\text{K}_2\text{SO}_4$  is placed in a beaker of 250 c.c. capacity. Six to seven drops of bromthymol-blue indicator are added to the content of the beaker. In the case of alkali reaction (bluish or blue color) the liquid is neutralized by the addition on N/10  $\text{H}_2\text{SO}_4$  or HCl, added slowly drop by drop till the color is changed (appearance of clearly yellow color).

Then 10 c.c. of commercial formaldehyde (40%) are added, which has been neutralized prior to using with N/10 NaOH, using also bromthymol blue indicator. The liquid is stirred and left to rest for 1 to 2 minutes. The freed  $\text{H}_2\text{SO}_4$  is titrated with N/10 NaOH using phenolphthalein as indicator. The bromthymol-blue indicator does not prevent the red color produced by the use of phenolphthalein indicator to appear.

If, however, the collected liquid would show acid reaction (yellow color) when the six to seven drops of bromthymol blue indicator were added, 10 cc. of neutralized commercial formaldehyde (40%) are added immediately. The liquid is left for 1 to 2 minutes to rest and it is eventually titrated with N/10 NaOH, using phenolphthalein indicator.

1 cc. N/10 NaOH = 0,1 m.e.

For calcareous soils multiply exchange capacity (m. e. per 100 grams of soil) by 1,1 (1).

#### B I B L I O G R A P H Y

1. U. S. Regional salinity Laboratory Riverside, California. Diagnosis and improvement of saline and alkali soils 1947, p. 102.
2. R. FRESENIUS, Handbuch der analytischen Chemie, 1940, Teil III S. 336.
3. O. LEMMERMANN, Methoden für die Untersuchung des Bodens, 1934, II Teil, S. 103.