

**ΕΔΑΦΟΛΟΓΙΑ.— Συμβολή εἰς τὸν προσδιορισμὸν τῆς ὀλικῆς χωρητικότη-
τος προσροφήσεως τοῦ ἐδάφους. Ταχεῖα μέθοδος προσδιορισμοῦ,
ὑπὸ Χριστ. Βασιλειάδου.** Ἀνεκοινώθη ὑπὸ τοῦ κ. Β. Δ. Κριμπᾶ.

Ἐλικὴν χωρητικότητα προσροφήσεως τοῦ ἐδάφους ὀνομάζομεν τὸ σύνολον τῶν ἀνταλλαξίμων κατιόντων (κυρίως Ca, Mg, Na, K· H⁺) εἰς χιλιοστοῖσοδύναμα ἐπὶ 100 γραμμ. ἐδάφους.

Ἡ σημασία τῆς γνώσεως τῆς ὀλικῆς χωρητικότητος προσροφήσεως τοῦ ἐδάφους εἶναι μεγίστη. Αἱ ἀντιδράσεις ἀνταλλαγῆς τῶν κατιόντων λαμβάνουσι χώραν ἐπὶ τῆς ἐπιφανείας τῶν ἀνοργάνων καὶ ὀργανικῶν κολλοειδῶν τοῦ ἐδάφους. Ἡ ποσότης λοιπὸν τῶν ἀνταλλαξίμων κατιόντων ἐξαρτᾶται κυρίως ἐκ τῆς περιεκτικότητος τοῦ ἐδάφους εἰς ἀνόργανα καὶ ὀργανικὰ κολλοειδῆ, τὰ ὅποια εἶναι ἢ ἐνεργὸς μᾶζα αὐτοῦ — τὸ πρωτόπλασμα τοῦ ἐδάφους — ἣτις ὀρίζει τὰς φυσικοχημικὰς καὶ βιολογικὰς αὐτοῦ ιδιότητες, ἐπομένως καὶ τὴν γονιμότητα τοῦ ἐδάφους.

Ἡ ποσότης καὶ τὸ εἶδος τῶν ἐπὶ τῆς ἐπιφανείας τῶν κολλοειδῶν προσροφημένων κατιόντων ἔχει μεγάλην σημασίαν διὰ τὰς ιδιότητας τοῦ ἐδάφους. Οὕτω π.χ. τὸ ἀσβέστιον θρομβώνει τὰ κολλοειδῆ καὶ προσδίδει εἰς τὸ ἔδαφος πολὺ καλὰς ιδιότητας, ἐνῶ τὸ νάτριον πεπτοποιεῖ ταῦτα αὐξάνει τὸν βαθμὸν διασπορᾶς τοῦ ἐδάφους καὶ προσδίδει εἰς τοῦτο πολὺ κακὰς ιδιότητας.

Ἐπειδὴ ὁ προσδιορισμὸς ἑνὸς ἐκάστου τῶν ἀνταλλαξίμων κατιόντων ἀπαιτεῖ ἀρκετὸν χρονικὸν διάστημα ἀρκούμεθα εἰς πολλὰς περιπτώσεις νὰ προσδιορίσωμεν τὸ σύνολον τῶν ἀνταλλαξίμων κατιόντων. Εἰς ἄλλας δὲ περιπτώσεις προσδιορίζομεν ἐκτὸς τοῦ συνόλου τῶν ἀνταλλαξίμων κατιόντων καὶ ἓν κατιόν. Τοῦτο ἐφαρμόζεται κυρίως ἐπὶ τῶν ἀλατουχο-ἀλκαλιωμένων ἐδαφῶν, ὅπου διὰ νὰ εὔρωμεν τὸν βαθμὸν ἀλκαλιώσεως ἀρκούμεθα εἰς τὸν προσδιορισμὸν τοῦ συνόλου τῶν ἀνταλλαξίμων κατιόντων καὶ τοῦ ἀνταλλαξίμου νατρίου.

Αἱ μέθοδοι αἱ ὁποῖαι ἐφαρμόζονται διὰ τὸν προσδιορισμὸν τῆς ὀλικῆς χωρητικότητος προσροφήσεως συνίστανται κυρίως εἰς τὴν κατεργασίαν τοῦ ἐδάφους διὰ διαλύματος ἑνὸς ἄλατος μέχρις ὅτου ὅλα τὰ προσροφημένα κατιόντα ἐκτοπισθοῦν ὑπὸ τοῦ κατιόντος τοῦ ἐπιδρωντος ἄλατος. Πολλὰ μέθοδοι ἔχουν προταθῆ πρὸς τὸν σκοπὸν τοῦτον. Ἀναφέρομεν κατωτέρω τὴν μέθοδον τοῦ ὀξικοῦ ἀμμωνίου, ἣτις ἐφαρμόζεται εἰς εὐρεῖαν κλίμακα εἰς τὴν Ἀμερικὴν καὶ τὴν ὁποίαν εἴχομεν ὡς βάσιν διὰ τὴν σύγκρισιν τῶν ἀποτελεσμάτων τῆς ὑφ' ἡμῶν προτεινομένης μεθόδου.

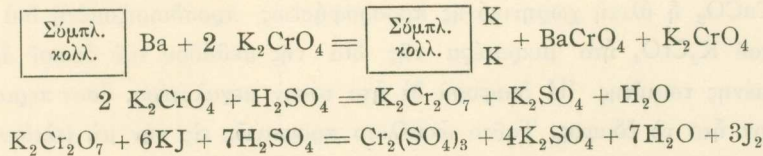
Ἡ μέθοδος τοῦ ὀξικοῦ ἀμμωνίου εἰς τὰς γενικὰς γραμμὰς εἶναι ἡ ἀκόλουθος (1). 4 γρ. ἐδάφους τίθενται εἰς σωλῆνα φυγοκεντρήσεως, προσθέτομεν 35

κ. έκ. $\frac{N}{1}$ δξικου̅ άμμωνίου οϋδετέρου (pH = 7), άνακινου̅μεν όλίγα δευτερόλεπτα και άφίνομεν έπι μίαν νύκτα. Τήν έπομένην άνακινου̅μεν έπι 10 λεπτά, φυγοκεντροϋμεν με 1500 στροφάς κατá λεπτόν έπι 5 λεπτά και άποχύνουμεν τó υπερκείμενον διαυγές υγρόν. Προσθέτομεν πάλιν 35 κ. έκ. δξικου̅ άμμωνίου, άνακινου̅μεν έπι 10 λεπτά, φυγοκεντροϋμεν και άποχύνουμεν τó υπερκείμενον υγρόν. Προσθέτομεν πάλιν 35 κ. έκ. δξικου̅ άμμωνίου, άνακινου̅μεν έπι 10 λεπτά, φυγοκεντροϋμεν και άποχύνουμεν τó υπερκείμενον υγρόν. Τοϋτο έπαναλαμβάνουμεν συνολικώς 4 φοράς. Έπειτα προσθέτομεν 35 κ. έκ. οίνοπνεύματος 95°, άνακινου̅μεν έπι 15 λεπτά, φυγοκεντροϋμεν και άποχύνουμεν τó διαυγές υγρόν. Τοϋτο έπαναλαμβάνουμεν άκόμη 2 φοράς, άνακινου̅ντες τήν δευτέραν και τρίτην φοράν μόνον 5 λεπτά έκάστοτε. Έπειτα προσθέτομεν 35 κ. έκ. $\frac{N}{2}$ KCl, άνακινου̅μεν έπι 10 λεπτά και φυγοκεντροϋμεν. Τó άνωθεν διαυγές υγρόν συλλέγομεν. Τοϋτο έπαναλαμβάνεται άκόμη 2 φοράς. Είς τó σύνολον τών συλλεγέντων υγρών προσδιορίζομεν τήν άμμωνίαν δι' άποστάξεως κατá τá γνωστά διá προσθήκης MgO ή διαλύματος NaOH. Δύναται ή άμμωνία νά προσδιορισθῆ και χρωματομετρικώς. Έπι έδαφών περιεχόντων CaCO₃ τήν έπι τοίς % εύρεθεισαν όλικήν χωρητικότητα προσροφήσεως αυξάνομεν διá πολλαπλασιασμοϋ έπι τόν συντελεστήν 1,1, διότι είς τήν περίπτωσιν ταύτην ή μέθοδος δίδει μικρότερα άποτελέσματα.

Έκτός τῆς άνωτέρω μεθόδου είς τά πλείστα τών έξετασθέντων έδαφών έχρησιμοποιήσαμεν και τήν μέθοδον τοϋ MgSO₄ (2). Κατ' αυτήν κατεργαζόμεθα τó έδαφος διá BaCl₂. Μετá τήν άπομάκρυνσιν τῆς περισεείας τοϋ BaCl₂ δι' έκπλύσεως δι' ύδατος, κατεργαζόμεθα τοϋτο διá $\frac{N}{20}$ MgSO₄: τó μαγνήσιον άντικαθιστᾶ τó προσροφημένον βάριον σχηματιζομένου άδιαλύτου BaSO₄. Διá προσδιορισμοϋ τοϋ Mg τοϋ διαλύματος πρò και μετá τήν κατεργασίαν σταθμικώς ή άγωγιμομετρικώς εύρίσκομεν τήν χωρητικότητα προσροφήσεως.

Η ύφ' ήμών έπεξεργασθεισα μέθοδος στηρίζεται έπι τοϋ γεγονότος ότι τó K₂CrO₄ παρουσία Ba σχηματίζει άδιάλυτον ένωσησιν εκ BaCrO₄, ένφ μετá Ca σχηματίζει εύδιάλυτον ένωσησιν εκ χρωμικου̅ άσβεστιού. Έπομένως ή παρουσία Ca ου̅δεμίαν επίδρασιν έχει. Έάν λοιπόν εκτοπίσωμεν τá άνταλλάξιμα κατιόντα διá βαρίου και έπειτα, μετá τήν εκπλυσιν τοϋ έλευθέρου βαρίου, κατεργασθώμεν τó έδαφος διá K₂CrO₄ ώρισμένου τίτλου, τó κάλιον εκτοπίζει τó προσροφημένον βάριον σχηματιζομένου άδιαλύτου BaCrO₄. Διá προσδιορισμοϋ δέ τοϋ τίτλου τοϋ K₂CrO₄ ίωδιομετρικώς (μετá τήν μετατροπήν είς K₂Cr₂O₇) πρò και μετá τήν κατεργασίαν τοϋ έδάφους εύρίσκομεν τά χιλιοστοίσοδύναμα τά δεσμευθέντα ύπό

τοῦ βαρίου, ἤτοι τὴν ὀλιγὴν χωρητικότητα προσροφήσεως. Αἱ λαμβάνουσαι χώραν ἀντιδράσεις εἶναι αἱ ἀκόλουθοι :



Κατ' ἀρχὰς ἐσκέφθημεν νὰ χρησιμοποιήσωμεν ὡς μέσον ἐκτοπίσεως τοῦ προσροφημένου Ba διάλυμα CuSO_4 . Ὡς γνωστὸν τὸ βῆριον σχηματίζει παρουσίᾳ SO_4 ἀδιάλυτον BaSO_4 . Διὰ προσδιορισμοῦ ἰωδιομετρικῶς τοῦ χαλκοῦ ἐν τῷ CuSO_4 πρὸ καὶ μετὰ τὴν κατεργασίαν τοῦ ἐδάφους θὰ ἠδυνάμεθα πάλιν ταχέως νὰ προσδιορίσωμεν τὴν ὀλιγὴν χωρητικότητα προσροφήσεως. Ἄλλ' ἐγκατελείψαμεν τὴν μέθοδον ταύτην, διότι διεπιστώσαμεν ὅτι ἐπὶ ἀσβεστοῦχων ἐδαφῶν τὰ ἀποτελέσματα ἦσαν ἠῤῥημένα. Τοῦτο ὀφείλετο, ὡς διὰ πειραμάτων ἐδείχθη, εἰς τὸ ὅτι ἐλάμβανε χώραν καὶ ἀντίδρασις ἀνταλλαγῆς (εἰς μικρὸν βαθμὸν) μεταξὺ τοῦ CuSO_4 καὶ CaCO_3 ὁπότε ἐσχηματίζετο ἀδιάλυτος βασικὸς ἀνθρακικὸς χαλκός.

Εἶναι γνωστὸν (3) ὅτι κατὰ τὴν κατεργασίαν διὰ BaCl_2 ἐδαφῶν περιεχόντων CaCO_3 λαμβάνει χώραν καὶ ἀντίδρασις ἀνταλλαγῆς μεταξὺ BaCl_2 καὶ CaCO_3 σχηματιζομένου μικροῦ ποσοῦ BaCO_3 . Τὸ βῆριον τοῦ ἀνθρακικοῦ βαρίου ἀντικαθίσταται μερικῶς ὑπὸ τοῦ κατιόντος τοῦ ἐπιδρωῶντος διαλύματος πρὸς ἐκτόπισιν τοῦ προσροφημένου Βαρίου, ὁπότε προσδιορίζεται ὡς προσροφημένον Βῆριον.

Ἐχοντες ὑπ' ὄψιν τὰ ἀνωτέρω ἐπειραματίσθημεν μὲ τὴν ὑφ' ἡμῶν προτεινομένην μέθοδον διὰ νὰ διαπιστώσωμεν, ἐὰν ἔχωμεν αὐξῆσιν τῆς ὀλικῆς χωρητικότητος προσροφήσεως παρουσίᾳ CaCO_3 . Εἰς ἐδάφη στερούμενα CaCO_3 προσετίθετο CaCO_3 εἰς ἀναφῆ κόνιν (precipité) καὶ προσδιωρίζετο ἡ ὀλικὴ χωρητικότης προσροφήσεως πρὸ καὶ μετὰ τὴν προσθήκην τοῦ CaCO_3 . Ἐκ τῶν πειραμάτων διεπιστώθη, ὅτι ἡ αὐξῆσις τῆς ὀλικῆς χωρητικότητος προσροφήσεως τοῦ ἐδάφους παρουσίᾳ CaCO_3 εἶναι πολὺ μικρά, κυμαινομένη εἰς 0,2 — 0,5 χιλιοστοῖσόδύναμα. Κατωτέρω ἀναγράφομεν τὰ ἀποτελέσματα τριῶν ἐδαφῶν.

Π Ι Ν Α Κ 1.

Ὀλικὴ χωρητικότης προσροφήσεως εἰς χιλιοστοῖς. προσδιορισθεῖσα διὰ τῆς μεθόδου τοῦ K_2CrO_4 .

Ἐδαφος στερούμενον CaCO_3	Προσθήκη 10 % CaCO_3
15.4	15.6
21.2	21.7
18.3	18.6

Κατ' ἀρχὰς διὰ τὴν ἐκτόπισιν τῶν ἀνταλλαξίμων κατιόντων ἐχρησιμοποιήσαμεν δι' ὅλα τὰ ἔδαφη τὸ BaCl_2 . Παρατηρήσαμεν ὅμως, ὅτι ἐπὶ ἔδαφῶν στερουμένων CaCO_3 ἢ ὀλικῇ χωρητικότης προσροφήσεως προσδιοριζομένη διὰ τῆς μεθόδου τοῦ K_2CrO_4 ἦτο μικροτέρα τῆς διὰ τῆς μεθόδου τοῦ ὀξικοῦ ἀμμωνίου εὐρίσκομένης τοιαύτης. Ἡ διαφορὰ δὲ ἦτο τόσον μεγαλυτέρα, ὅσον περισσότερον ἀκόρεστον ἦτο τὸ ἔδαφος. Τοῦτο ὠφείλετο προφανῶς εἰς τὴν μὴ τελείαν ἐκτόπισιν τῶν προσροφημένων ἰόντων ὑδρογόνου, διότι, ὡς γνωτὸν, τὰ ἰόντα ὑδρογόνου δυσκόλως ἐκτοπίζονται ἐκ τῆς ἐπιφανείας τῶν κολλοειδῶν τοῦ ἔδαφους.

Εἰς τὴν περίπτωσιν ταύτην ἐσκέφθημεν νὰ χρησιμοποιήσωμεν τὸ ὀξικὸν βάριον, τὸ ὁποῖον ὑδρολυόμενον ἀλκαλικῶς ἐκτοπίζει πληρέστερον τὰ ἰόντα ὑδρογόνου. Πράγματι, ὡς πειραματικῶς διεπιστώσαμεν, αἱ διαφοραὶ αὗται ἐλαττοῦνται κατὰ πολὺ, ἐὰν ἐπὶ ἔδαφῶν στερουμένων CaCO_3 χρησιμοποιήσωμεν ὀξικὸν βάριον. Κατωτέρω παραθέτομεν τὰ πειραματικὰ δεδομένα τεσσάρων ἔδαφῶν.

Π Ι Ν Α Κ Ε 2.

Ὀλικὴ χωρητικότης προσροφήσεως εἰς χιλιοστοῖς, ἔδαφῶν ἀνευ CaCO_3 .

Ἐκτόπισις διὰ $\frac{\text{N}}{1}$ $\text{CH}_3\text{-COONH}_4$	Ἐκτόπισις διὰ $\frac{\text{N}}{1}$ BaCl_2	Ἐκτόπισις διὰ $\frac{\text{N}}{1}$ $(\text{CH}_3\text{-COO})_2\text{Ba}$
14.5	13.6	15.4
30.4	26.5	29.5
8.9	6.4	9.0
13.7	9.6	12.6

Περαιτέρω διεπιστώθη, ὅτι διὰ χρησιμοποίησεως τοῦ ὀξικοῦ βαρίου καὶ ἐπὶ ἔδαφῶν περιεχόντων CaCO_3 εὐρίσκομεν εἰς μερικὰς περιπτώσεις ηὐξημένην τὴν ὀλικὴν χωρητικότητα προσροφήσεως. Ἔχοντες λοιπὸν ὑπ' ὄψιν τὰ ἀνωτέρω διαιροῦμεν τὰ ἔδαφη εἰς δύο κατηγορίας. Ἐδάφη τὰ ὁποῖα περιέχουν CaCO_3 δέον νὰ κατεργάζωνται διὰ $\frac{\text{N}}{1}$ BaCl_2 , ἐνῶ ἔδαφη τὰ ὁποῖα στεροῦνται CaCO_3 δέον νὰ κατεργάζωνται διὰ $\frac{\text{N}}{1}$ $\text{Ba}(\text{CH}_3\text{-COO})_2$. Τὰ ἀποτελέσματα τῆς ὀλικῆς χωρητικότητος προσροφήσεως τὰ ὁποῖα εὐρέθησαν διὰ τῆς ὑφ' ἡμῶν προτεινομένης μεθόδου ἀναγράφονται εἰς τὸν πίνακα 3. Ἐκ τοῦ πίνακος τούτου βλέπομεν, ὅτι

ἔχομεν ἀρκετὰ καλὴν σύμπτωσησιν ἀποτελεσμάτων ἐν συγκρίσει μὲ τὰ ἀποτελέσματα τῆς μεθόδου τοῦ δξικοῦ ἀμμωνίου.

Ἐκ τοῦ πίνακος 3 καταφαίνεται περαιτέρω ὅτι εἰς περιπτώσεις τινὰς (ἐπὶ μερικῶν ἔδαφῶν στερουμένων CaCO_3) τὰ λαμβανόμενα διὰ τῆς μεθόδου τοῦ MgSO_4 ἀποτελέσματα εἶναι πολὺ μικρότερα τῶν δύο ἄλλων (βλ. πίνακα 3 ὑπ' ἀριθ. 22, 25, 26, 29 ἑδάφη). Τοῦτο προφανῶς ὀφείλεται εἰς τὴν μὴ πλήρη ἐκτόπισιν τῶν προσροφημένων ἰόντων ὑδρογόνου ὑπὸ τοῦ βαρίου τοῦ BaCl_2 ὡς διεπιστώσαμεν κατὰ τὴν διερεύνησιν τῆς μεθόδου ἡμῶν.

Π Ι Ν Α Κ Σ 3.

Ἀποτελέσματα τῆς δλικῆς χωρητικότητος προσροφήσεως εἰς χιλιοστοῖσοδύναμα ἐπὶ 100 γρ. ἑδάφους.

α/α	Μέθοδος				α/α	Μέθοδος			
	$\text{CH}_3\text{COONH}_4$ (1)	K_2CrO_4	MgSO_4 (2)	CaCO_3 % τοῦ ἑδά- φους		$\text{CH}_3\text{-COONH}_4$ (1)	K_2CrO_4	MgSO_4 (2)	CaCO_3 % τοῦ ἑδά- φους
1	17.4	17.2	17.5	6.3	19	14.7	15.4	14.0	14
2	15.5	15.8	15.0	8.0	20	18.5	19.0	18.2	15.3
3	10.0	10.4	9.5	0.4	21	13.9	15.4	14.9	0
4	19.1	21.5	18.6	15.9	22	30.4	29.5	25.1	0
5	14.8	14.2	14.5	15.1	23	19.8	22.4	—	64.3
6	21.9	21.7	22.2	0.4	24	46.1	45.8	—	23.2
7	9.5	10.4	9.9	15.0	25	9.2	9.4	4.2	0
8	14.8	15.6	15.1	12.6	26	13.6	12.6	9.1	0
9	21.6	22.4	19.7	17.8	27	13.9	14.8	12.9	14
10	15.4	17.9	16.2	11.8	28	12.3	12.8	9.5	14.1
11	10.5	11.9	11.1	15.9	29	22.7	24.3	18.6	0
12	19.8	21.2	20.7	12.4	30	10.3	11.4	7.9	0
13	15.9	16.8	16.2	17.5	31	12.8	13.2	—	9.9
14	11.4	10.8	10.9	1.2	32	13.2	13.8	—	40.2
15	21.8	21.1	19.7	1.2	33	17.9	17.8	—	19.4
16	14.3	15.4	13.9	0	34	11.5	12.0	—	32.6
17	15.2	15.5	14.8	0	35	21.2	22.4	—	14.2
18	19.8	20.9	21.7	0	36	26.4	27.5	—	15.1

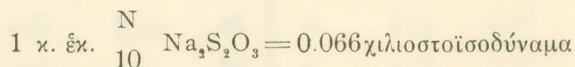
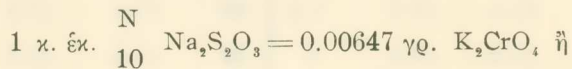
Παρατηρήσαμεν επίσης ὅτι εἰς πολλὰς περιπτώσεις δὲν ἔχομεν συμφωνίαν ἀποτελεσμάτων μεταξὺ τῆς ὀλικῆς χωρητικότητος προσροφήσεως εὐρεθείσης διὰ προσδιορισμοῦ τοῦ προσροφηθέντος κατιόντος (π.χ. NH_4 ἢ Ba) καὶ τῆς ὀλικῆς χωρητικότητος προσροφήσεως διὰ προσδιορισμοῦ ἑνὸς ἐκάστου τῶν προσροφημένων κατιόντων καὶ ἀθροίσεως αὐτῶν. Τοῦτο ἀναφέρεται καὶ ὑπὸ τοῦ Kelley (4).

Διεξαγωγή τῆς ἐργασίας εἰς τὰς λεπτομερείας



Τίτλον λέγοντες ἐννοοῦμεν τὰ χιλιοστοῖσοδύναμα K_2CrO_4 , τὰ ὁποῖα περιέχονται εἰς 35 κ.ἐκ. $\frac{\text{N}}{10} \text{K}_2\text{CrO}_4$.

Διαλύομεν 9.71 γραμ. K_2CrO_4 ($194.2:20 = 9.71$) χημικῶς καθαροῦ, εἰς ἀπεσταγμένον ὕδωρ ἐντὸς ὀγκομετρικῆς φιάλης τοῦ λίτρου, συμπληροῦμεν ἔπειτα δι' ὕδατος μέχρι τῆς γραμμῆς καὶ ἀνακινοῦμεν καλῶς. Ἐκ τοῦ διαλύματος τούτου λαμβάνομεν ἀκριβῶς διὰ σιφωνίου 10 κ.ἐκ., θέτομεν ταῦτα εἰς σφαιρικὴν φιάλην τῶν 250 κ.ἐκ., προσθέτομεν 1 γραμ. KJ, ἀνακινοῦμεν ἑλαφρῶς πρὸς διάλυσιν τούτου, προσθέτομεν 5 κ.ἐκ. H_2SO_4 περίπου 16.5% (παρασκευάζεται δι' ἀραιώσεως 9.3 κ.ἐκ. πυκνοῦ H_2SO_4 εἰδ. βάρους 1.84 εἰς 100 κ.ἐκ.), πωματίζομεν ἀμέσως τὴν φιάλην, ἀνακινοῦμεν ἑλαφρῶς καὶ ἀφίεμεν ἐν ἡρεμίᾳ ἐπὶ 10 λεπτά. Μετὰ τὴν ἀπόδοσιν τῶν 10 λεπτῶν προσθέτομεν μετὰ προσοχῆς περὶ τὰ 150 κ.ἐκ. ἀπεσταγμένου ὕδατος καὶ μετροῦμεν τὸ ἀποβλήθην ἰώδιον διὰ $\frac{\text{N}}{10} \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$. Ὄταν τὸ διάλυμα καταστῇ ἀσθενῶς κίτρινον προσθέτομεν 1-2 κ.ἐκ. διαλύματος ἀμύλου καὶ ἐξακολουθοῦμεν τὴν προσθήκην $\frac{\text{N}}{10} \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ μέχρις ἐξαφανίσεως τῆς κυανῆς χροιάς τοῦ ἰωδιοαμύλου καὶ ἐμφανίσεως τῆς λευκοπρασίνης χροιάς τοῦ σχηματιζομένου θειικοῦ χρωμίου. Τὴν ἀλλαγὴν τοῦ χρώματος διακρίνομεν καλύτερον ἐργαζόμενοι ὡς ἐξῆς. Μετὰ τὴν προσθήκην τοῦ διαλύματος τοῦ ἀμύλου καὶ πρὸς τὸ τέλος τῆς ἀντιδράσεως, ἡ προσθήκη τοῦ $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ γίνεται ἀνὰ δύο σταγόνας. Ἐκάστοτε μετὰ τὴν προσθήκην τῶν σταγόνων τοῦ $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ἡ ἀνακίνησις γίνεται τιθεμένης τῆς φιάλης ἔμπροσθεν φύλλου διηθητικοῦ χαρτου, ὅποτε ἡ ἀλλαγὴ τοῦ χρώματος εἶναι καταφανής.



Τὰ καταναλωθέντα κ.έκ. $\frac{N}{10}$ $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ἀνάγομεν ἐπὶ 35 κ.έκ. διαλύματος K_2CrO_4 καὶ ἔπειτα μετατρέπομεν εἰς χιλιοστοῖσοδύναμα διὰ πολλαπλασιασμοῦ ἐπὶ 0.066.

Διὰ τὰ 10 κ.έκ. $\frac{N}{10}$ K_2CrO_4 καταναλίσκονται συνήθως 14,7—15 κ.έκ. $\frac{N}{10}$ $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$.

Παράδειγμα. Ἐστω ὅτι διὰ 10 κ.έκ. $\frac{N}{10}$ K_2CrO_4 κατηναλώθησαν 14.9 κ.έκ. $\frac{N}{10}$ $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ · ἐπομένως διὰ τὰ 35 κ.έκ. $\frac{N}{10}$ K_2CrO_4 κατηναλώθησαν $\frac{35 \times 14,9}{10} = 52.15$ κ.έκ. $\frac{N}{10}$ $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$. Διὰ πολλαπλασιασμοῦ ἐπὶ 0.066 εὐρίσκομεν τὰ χιλιοστοῖσοδύναμα ἧτοι $52.15 \times 0.066 = 3.44$ χιλιοστοῖσοδύναμα.

Ὁ ἀριθμὸς 3.44 εἶναι ὁ τίτλος τοῦ $\frac{N}{10}$ K_2CrO_4 , τὸν ὁποῖον ἀναγράφομεν ἐπὶ τῆς φιάλης.

Β') Προσδιορισμὸς τῆς ὀλικῆς χωρητικότητος προσροφήσεως ἐν τῷ ἐδάφει.

Διαλύματα. α') $\frac{N}{1}$ ὀξικοῦ βαρίου. Διαλύομεν 136.71 γραμ. $(\text{CH}_3\text{-COO})_2\text{Ba} + \text{H}_2\text{O}$ χημικῶς καθαροῦ εἰς τὸ λίτρον.

β') $\frac{N}{1}$ Χλωριούχου βαρίου. Διαλύομεν 122 γρ. $\text{BaCl}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ χημικῶς καθαροῦ εἰς τὸ λίτρον. Ἐὰν τὰ ἀνωτέρω διαλύματα τοῦ ὀξικοῦ καὶ χλωριούχου βαρίου δεικνύουν μικρὸν θόλωμα διηθοῦμεν.

Κατ' ἀρχὰς ἐξετάζομεν τὸ ἔδαφος, ἵνα διαπιστώσωμεν τὴν παρουσίαν ἢ μὴ CaCO_3 . Πρὸς τοῦτο εἰς μικρὰν ποσότητα τοῦ ὑπὸ ἐξέτασιν ἐδάφους προσθέτομεν HCl (1:1). Ἐὰν παρατηρήσωμεν ἀναβρασμὸν (παραουσίαν CaCO_3) κατεργαζόμεθα τὸ ἔδαφος διὰ $\frac{N}{1}$ BaCl_2 , ἐὰν δὲν παρατηρήσωμεν ἀναβρασμὸν (ἀπουσίαν CaCO_3) κατεργαζόμεθα τοῦτο διὰ $\frac{N}{1}$ $\text{Ba}(\text{CH}_3\text{-COO})_2$, ὡς κατωτέρω ἀναφέρομεν. Ἐντὸς προεξυγισμένου (μὲ ἀκρίβειαν 0,1 γρ.) σωλῆνος φυγοκεντρήσεως, χωρητικότητος περίπου 50 κ.έκ., θέτομεν 5 γρ. ἀεροξηραθέντος ἐδάφους, κάτω τῶν 2 m.m. προσθέτομεν 35 κ.έκ. $\frac{N}{1}$ BaCl_2 (εἰς τὴν περίπτωσιν παρουσίας CaCO_3) ἢ 35 κ.έκ. $\frac{N}{1}$ $\text{Ba}(\text{CH}_3\text{-COO})_2$ (εἰς τὴν περίπτωσιν ἀπουσίας CaCO_3), πωματίζομεν διὰ πώματος ἐκ καουτσούκ ἀνακινουῦμεν ἐπὶ 10 λεπτά, ἀφαιροῦμεν τὸ πῶμα καὶ φυγο-

κεντροῦμεν εἰς συσκευὴν φυγοκεντρήσεως ἐπὶ 5 λεπτά μὲ 2000 στροφάς κατὰ λεπτόν. Μετὰ τὴν φυγοκέντρησιν ἀποχύνομεν τὸ ἄνωθεν τοῦ ἐδάφους διαυγὲς ὑγρόν. Τὴν προσθήκην χλωριούχου ἢ ὀξεικοῦ βαρίου, ἀνακίνησιν, φυγοκέντρησιν καὶ ἀπόχυσιν, ἐπαναλαμβάνομεν ἀκόμη μίαν φορὰν.

(Κατὰ τὴν ἀνακίνησιν πρέπει νὰ δίδεται ἡ δέουσα προσοχή, ὅπως τὸ ἔδαφος ἀποκολλᾶται τοῦ πυθμένος τοῦ σωλῆνος φυγοκεντρήσεως· τοῦτο ἐπιτυγχάνομεν κτυπῶντες τὸν πυθμένα τοῦ σωλῆνος ἐπὶ τῆς παλάμης). Ἐὰν θέλωμεν νὰ προσδιορίσωμεν τὸ προσροφημένον Na ἢ K συλλέγομεν τὰ ἀποχυνόμενα ὑγρά¹, κατόπιν προσθέτομεν εἰς τὸν σωλῆνα φυγοκεντρήσεως 35 κ. ἐκ. ἀπεσταγμένου ὕδατος, πωματίζομεν, ἀνακινούμεν ἐπὶ 8 — 10 λεπτά, ἀφαιροῦμεν τὸ πῶμα καὶ φυγοκεντροῦμεν ἐπὶ 5 λεπτά μὲ 2000 στροφάς. Μετὰ τὴν φυγοκέντρησιν ἀποχύνομεν τὸ ἄνωθεν τοῦ ἐδάφους διαυγὲς ὑγρόν. (Ἡ ἀπόχυσις πρέπει νὰ εἶναι ὅσον τὸ δυνατόν τελεία). Τὴν ἀνωτέρω ἐργασίαν ἐπαναλαμβάνομεν ἀκόμη μίαν φορὰν δι' ὕδατος καὶ τρεῖς φορὰς δι' οἰνοπνεύματος 55-60° μὲ τὴν διαφορὰν ὅτι ἀνακινούμεν ἐκαστοτε μόνον 5 λεπτά. Κατὰ τὰς ἀνακινήσεις, ὡς ἀνεφέρομεν, πρέπει νὰ δίδεται προσοχή, ὅπως ἀποκολλᾶται τοῦ πυθμένος τοῦ σωλῆνος τὸ ἔδαφος, διότι προσκολλᾶται συνήθως στερεῶς λόγω τῆς φυγοκεντρήσεως. (Σκόπιμον εἶναι τὸ πῶμα τοῦ σωλῆνος νὰ ἐκπλύνεται ἐκαστοτε δι' ὕδατος, ἵνα ἀπομακρύνωμεν τυχὸν ὑπάρχον ἄλας τοῦ βαρίου).

Μετὰ τὴν ἀνωτέρω κατεργασίαν ζυγίζομεν πάλιν τὸν σωλῆνα φυγοκεντρήσεως μαζὺ μὲ τὸ ἔδαφος. Ἐκ τοῦ εὐρεθέντος βάρους δι' ἀφαιρέσεως τοῦ βάρους τοῦ σωλῆνος μετὰ τῶν 5 γρ. τοῦ ἐδάφους, εὐρίσκομεν τὸ ὑγρὸν τὸ ὁποῖον συνεκράτησαν τὰ 5 γρ. τοῦ ἐδάφους καὶ τὰ τοιχώματα τοῦ σωλῆνος.

Ἦδη εἰς τὸν σωλῆνα φυγοκεντρήσεως προσθέτομεν ἀκριβῶς 35 κ.ἐκ. N
10 K_2CrO_4 (διὰ σιφωνίου μετρηθέντα) πωματίζομεν, ἀνακινούμεν ἐπὶ 8-10 λεπτά καὶ διηθοῦμεν διὰ ξηροῦ ἠθμοῦ εἰς ξηρὸν ποτήριον. (Εἰς τὴν περίπτωσιν

¹ Εἰς τὴν περίπτωσιν καθ' ἣν πρόκειται νὰ προσδιορίσωμεν τὸ προσροφημένον Na ἢ K θὰ πρέπει προηγουμένως νὰ ἀπομακρυνθοῦν δι' ἐκπλύσεως τὰ ὕδατοδιαλυτὰ ἄλατα τοῦ νατρίου καὶ καλίου. Εἰς τὴν περίπτωσιν λοιπὸν αὐτὴν πρὸ τῆς προσθήκης τοῦ ὀξεικοῦ ἢ χλωριούχου βαρίου, προσθέτομεν εἰς τὸν σωλῆνα 35 κ.ἐκ. οἰνοπνεύματος 55 - 60°, ἀνακινούμεν ἐπὶ 5 λεπτά, φυγοκεντροῦμεν καὶ ἀποχύνομεν τὸ διαυγὲς ὑγρόν. Τὴν ἐργασίαν ταύτην τῆς ἐκπλύσεως δι' οἰνοπνεύματος ἐπαναλαμβάνομεν ἀκόμη δύο φορὰς. Ἐπειτα προσθέτομεν τὸ χλωριούχον ἢ ὀξεικὸν βάριον καὶ κατεργαζόμεθα τὸ ἔδαφος ὡς ἀνωτέρω ἀναφέρομεν. Ἐὰν κατὰ τὴν φυγοκέντρησιν τὸ οἰνοπν. ὑγρὸν δὲν εἶναι διαυγὲς (ὅπως παρετηρήσαμεν εἰς πολλὰ ἀλατουχο-ἀλκαλιωμένα ἐδάφη), τότε ἡ ἐκπλυσίς τῶν ἀλάτων γίνεται τιθεμένου τοῦ ἐδάφους ἐπὶ ἠθμοῦ. 150 κ.ἐκ. διηθήματος εἶναι ἀρκετά. Εἶτα μεταφέρεται εἰς τὸν σωλῆνα τῆ βοηθεία τῶν 35 κ.ἐκ. χλωριούχου ἢ ὀξεικοῦ βαρίου.

αὐτὴν δὲν φυγοκεντροῦμεν, διότι παρατηρήσαμεν ὅτι μετὰ τὴν φυγοκέντρωσιν τὸ ὑπερκείμενον ὑγρὸν δὲν εἶναι διαυγές).

Τὰς πρώτας 10-15 σταγόνας τοῦ διηθήματος ἀποχύνομεν. Ἐκ τοῦ διαυγοῦς διηθήματος λαμβάνομεν ἀκριβῶς διὰ σιφωνίου 10 κ.έκ., θέτομεν ταῦτα εἰς σφαιρικὴν φιάλην τῶν 250 κ.έκ. καὶ προσδιορίζομεν πάλιν τὸν τίτλον τοῦ K_2CrO_4 ἐργαζόμενοι ἀκριβῶς ὡς ἀναφέρομεν διὰ τὸν προσδιορισμὸν τοῦ τίτλου τοῦ $\frac{\text{N}}{10} \text{K}_2\text{CrO}_4$.

Ὑπολογισμός. Ἐστω ὅτι τὰ 5 γρ. ἐδάφους καὶ τὰ τοιχώματα τοῦ σωλήνος συνεκράτησαν 2 κ.έκ. ὑγροῦ.

Ἐστω δὲ ὅτι διὰ 10 κ.έκ. διηθήματος κατηναλώθησαν 11,2 κ.έκ. $\frac{\text{N}}{10} \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$.

Ἡ ἀναγωγή ἤδη θὰ γίνῃ ἐπὶ τῶν προστεθέντων 35 κ.έκ. $\frac{\text{N}}{10} \text{K}_2\text{CrO}_4$, σὺν τοῖς κ.έκ. τοῦ ὑγροῦ, τὰ ὁποῖα συνεκράτησαν τὰ 5 γραμ. ἐδάφους καὶ τὰ τοιχώματα τοῦ σωλήνος. Εἰς τὸ παράδειγμά μας τὰ συγκρατηθέντα κ.έκ. εἶναι 2. Ἡ ἀναγωγή λοιπὸν θὰ γίνῃ ἐπὶ 37 κ.έκ. ἥτοι $10 : 11.2 = 37 : X \times \frac{37 \times 11.2}{10} = 41.44$.

Ἐπομένως διὰ 37 κ.έκ. κατηναλώθησαν 41.44 κ.έκ. $\frac{\text{N}}{10} \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$, τὰ ὁποῖα ἀντιστοιχοῦν εἰς $41.44 \times 0.066 = 2.73$ χιλιοστοῖσοδύναμα. Ταῦτα περιέχονται εἰς τὰ προστεθέντα 35 κ.έκ. $\frac{\text{N}}{10} \text{K}_2\text{CrO}_4$ μετὰ τὴν κατεργασίαν τῶν 5 γρ. ἐδάφους.

Ἐστω ὁ τίτλος τοῦ $\frac{\text{N}}{10} \text{K}_2\text{CrO}_4$ εἶναι 3.44 χιλιοστοῖσοδύναμα. Ἡ διαφορὰ $3.44 - 2.73 = 0.71$ χιλιοστοῖσοδύναμα εἶναι ἡ ὀλικὴ χωρητικότης προσροφήσεως τῶν ληφθέντων 5 γρ. ἐδάφους. Ἐπειτα ἀνάγομεν ἐπὶ 100 γρ. ἐδάφους διὰ πολλαπλασιασμοῦ ἐπὶ 20, ἥτοι $20 \times 0.71 = 14.2$ χιλιοστοῖσοδύναμα.

Παρατήρησις. Ἐὰν ἡ ὀλικὴ χωρητικότης προσροφήσεως εἶναι ἄνω τῶν 50 χιλιοστοῖσοδυνάμων, τότε λαμβάνομεν πρὸς κατεργασίαν 3 ἢ 4 γραμ. ἐδάφους.

S U M M A R Y

A rapid method is proposed for the determination of the total exchange capacity of the soil. This method is based on the decrease in concentration of an $\text{N}/10 \text{K}_2\text{CrO}_4$ after reaction with one soil which is first saturated with barium. The barium that is replaced from soil is precipitated as BaCrO_4 with a consequent decrease in the concentration of the K_2CrO_4 solution.

We titrate the $N/10$ K_2CrO_4 iodometric before and after the reaction with the soil (which is saturated with barium). The difference in the K_2CrO_4 contents when expressed in m. e. per 100 gm. of soil gives the exchange capacity.

A) Preparation of a $N/10$ K_2CrO_4 solution and estimation of the m.e. which are contained in 35 ml. of the $N/10$ K_2CrO_4 solution.

9.71 gm. K_2CrO_4 pure, are dissolved in distilled water and the volume made up to 1000 ml. Exactly 10 ml. of that solution (by means of a pipette) are placed in a flask of 250 ml, add 1 gm. KJ, shake gently for dissolving, add 5 ml. dilute H_2SO_4 (9.3 ml. conc. H_2SO_4 of sp. gr. 1.84 are diluted with water in a volumetric flask of 100 ml), stopper immediately, shake gently and let stand 10 minutes. Then add about 150 ml water and titrate the liberated iodine with $N/10$ $Na_2S_2O_3$. When the solution becomes faintly yellow add starch solution and continue adding $N/10$ $Na_2S_2O_3$ until the blue color disappears and the light green color appears. 1 ml $N/10$ $Na_2S_2O_3$ = 0.00647 gm K_2CrO_4 = 0.066 m.e. The used up ml $N/10$ $Na_2S_2O_3$ are calculated for 35 ml $N/10$ K_2CrO_4 solution and then multiplied by 0.066. So we estimate the m.e which are contained in 35 ml of the K_2CrO_4 solution. Example: let for 10 ml $N/10$ K_2CrO_4 we used up 14.9 ml $N/10$ $Na_2S_2O_3$ then $\frac{35 \times 14.5}{10} = 52.15$ ml $N/10$ $Na_2S_2O_3$ or $52.15 \times 0.066 = 3.44$ m.e.

B) Determination of the total exchange capacity of the soil.

For the replacement of the exchangeable cations, the soils which are free from $CaCO_3$ are leached with $N/1$ $Ba(CH_3 - COO)_2$ and soils which contain $CaCO_3$ leached with $N/1$ $BaCl_2$.

1) $N/1$ Barium acetate: 136.71 gm $Ba(CH_3 - COO)_2 + H_2O$ pure dissolved in 1 L. water. 2) $N/1$ $BaCl_2$ 122 gm $BaCl_2 + 2H_2O$ pure dissolved in L. water. If the above solutions are slightly turbid are filtered.

Transfer 5 mg airdry soil (< 2 mm) to a clean 50 ml centrifuge tube and weigh. Add 35 ml of $N/1$ $BaCl_2$ or $Ba(CH_3 - COO)_2$, stopper, shake for 10 minutes, remove the stopper and centrifuge at 2000 r.p.m., decant and discard the solution. Repeat addition of 35 ml $N/1$ $BaCl_2$ or $Ba(CH_3 - COO)_2$, shaking, centrifugation and decantation once. Then add 35 ml water, shake 8-10 minutes, centrifuge at 200 R.P.M. for 5 minutes decant and discard the solution. Repeat washing and decantation once with water and three with alcohol

55-60° shaking only 5 minutes each time. Weigh tube which contains the wet soil. The difference between the two weights taken gives the weight of alcohol solution held by the soil and the tube walls. Then add exactly 35 ml (by means of a pipette) of the above prepared $N/10 K_2CrO_4$, shake for 8-10 minutes and filtrate through a dry filter in a dry beaker. The first 10-15 drops discard. Then place exactly 10 ml of the filtrate in a flask of 250 ml and titrate with $N/10 Na_2S_2O_3$ exactly as above by the titration of $N/10 K_2CrO_4$ is quoted.

Calculations: Let the soil and the tube walls held 2 ml alcohol solution. Let also for the 10 ml of filtrate of the K_2CrO_4 solution are used 11.2 ml $N/10 Na_2S_2O_3$. The used up ml $N/10 Na_2S_2O_3$ are calculated for 37 ml (35 ml $N/10 K_2CrO_4$ added + 2 ml alcohol solution held by soil and walls of tube) namely $10 : 11.2 = 37 : X$ $X = \frac{37 \times 11.2}{10} = 41.44$ ml $N/10 Na_2S_2O_3$ which correspond to $41.44 \times 0.066 = 2.73$ m.e. Those m.e are subtracted from the m.e which are contained in the 35 ml $N/10 K_2CrO_4$.

Let the 35 ml $N/10 K_2CrO_4$ contain 3.44 m.e, then $3.44 - 2.73 = 0.71$ m.e.

The 0.71 m.e are the total exchange capacity of 5 gm of soil. Then multiply by 20 i.e. $0.71 \times 20 = 14.2$ m.e/100 gm of soil.

The results are on table 3 and the comparison became with the method of NH_4 -acetate (1) and the method of $MgSO_4$ (2).

Notes: When the total exchange capacity is more than 50 m.e/100 gm soil we weigh 3 or 4 gm of soil.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

U.S. Regional Salinity Laboratory, Riverside :

- 1) Diagnosis and improvement of saline and alkali soils 1947, σελ. 101.
- 2) Diagnosis and improvement of saline and alkali soils 1947, σελ. 99.
- 3) Piper, Soil and plant analysis 1944, σελ. 168.
- 4) Kelley, Kation exchange in soils 1948, σελ. 80, 96.