

БИОЛОГИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ

**ПОКАЗАТЕЛИ
И МЕТОДЫ ОЦЕНКИ
КИСЛОТНО-ОСНОВНЫХ
И КАТИОНООБМЕННЫХ
СВОЙСТВ ПОЧВ**

Учебное пособие



ТОМСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

ФЕДЕРАЛЬНОЕ АГЕНТСТВО ПО ОБРАЗОВАНИЮ
ТОМСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

В.П. Середина, В.З. Спирина

**ПОКАЗАТЕЛИ И МЕТОДЫ ОЦЕНКИ
КИСЛОТНО-ОСНОВНЫХ
И КАТИОНООБМЕННЫХ
СВОЙСТВ ПОЧВ**

Учебное пособие

Томск
2009



ри
ю-
Но
ой
ть
ь-
р-
н-
ов
т-
т-
к
с
т

УДК 631.416.8

ББК 40.3

С 32

Середина В.П., Спирина В.З.

С 32 Показатели и методы оценки кислотности-основности и катионообменных свойств почв: Учебное пособие. – Томск: Томский государственный университет, 2009. – 130 с.

В основу построения учебного пособия положена система показателей химических свойств почв. Представлены показатели и методы определения кислотности-основности и катионообменных свойств почв. Даны основные понятия, термины и уровни их показателей.

При изложении материала предполагалось, что читателю известны основы теории классической аналитической химии и методов количественного анализа – химических и инструментальных.

Для студентов почвоведов, экологов, агрохимиков, аспирантов, а также специалистов, работающих в области исследования химического состояния почв.

УДК 631.416.8

ББК 40.3



ВВЕДЕНИЕ

Кислотно-основные и катионообменные свойства почв оценивают при решении практически любых проблем почвоведения, агрохимии, экологии и мелиорации.

От кислотно-основных свойств зависит рост и развитие растений. Но не менее важен и тот факт, что кислотность и щелочность в той или иной мере обуславливают многие другие свойства почв, влияя на подвижность химических элементов в почвах и их доступность растениям, на реальную емкость катионного обмена и состав обменных катионов, на ферментативную активность почв, их физические свойства. Катионообменная способность почв обуславливает направление почвенных процессов и играет важную роль в корневом питании растений. Поэтому содержание обменных катионов в почве, а также их состав и общая емкость поглощения считаются важными показателями химических и физических свойств почвы.

Почвы представляют собой сложные кислотно-основные системы. В их состав входят разнообразные компоненты, которые при взаимодействии с водой проявляют свойства кислот, оснований, амфотерных соединений (амфолитов). При исследовании кислотно-основных свойств почв характеризуют их кислотность и щелочность, которые отражают отношение почв к протону (иону водорода). В связи с этим кислотность логично рассматривать как способность почвы проявлять свойства кислот, или доноров протонов, а щелочность – как свойства оснований, или акцепторов протонов. Кислотно-основные свойства почв характеризуют специфическим набором показателей. Универсальным показателем, который определяют во всех почвах независимо от их свойств и используют при решении практически любых проблем, является рН. Величина рН позволяет дать сравнительную оценку активности H^+ и OH^- -ионов в жидких фазах исследуемых почвенных систем – реальных почв, паст, суспензий.

Катионообменные свойства почв связаны с наличием отрицательных зарядов на поверхности минеральных и органических компонентов почвенного поглощающего комплекса (ППК). Отрицательные заряды ППК компенсируются положительно заряженными противоионами – обменными катионами.

Среди зарядов ППК выделяют постоянные, или перманентные, и переменные. Постоянные заряды связаны с изоморфными замещениями в

кристаллических решетках глинистых минералов. Их количество не зависит от pH и многих других факторов, так как обусловлено структурными особенностями минералов. Переменные заряды часто называют pH-зависимыми. Их количество связано с ионизацией функциональных групп органического вещества почв и поверхностных ОН – групп оксидов и гидроксидов. Оно увеличивается с ростом pH, зависит от валентности противоиона, концентрации электролита и других факторов.

Определение обменных катионов, емкости поглощения, солонцеватости и кислотности представляют собой методы исследования катионообменной (поглотительной) способности почв. Обменной способностью почв акад. К.К. Гедройц назвал способность почвы обменивать катионы почвенного поглощающего комплекса на катионы нейтральных солевых растворов или на ионы водорода кислоты. Катионы коллоидного комплекса, вступающие в обменные реакции с указанными растворами, называют обменными, или поглощенными, катионами (основаниями).

Гедройц установил основные закономерности обмена между почвой и соприкасающимися с ней растворами:

1. Любой катион, поглощенный почвой, может быть вытеснен другим катионом.

2. Обмен катионов в растворах нейтральных солей происходит быстро и в эквивалентных количествах.

3. Повышение концентрации катиона-вытеснителя увеличивает количество вытесненных из почвы катионов, но непропорционально увеличению концентрации раствора, а в меньшей степени.

4. Способность поглощения почвами различных катионов возрастает с увеличением их валентности и атомного веса: $\text{Na}_{23} < (\text{NH}_4)_{18} < \text{K}_{39} < \text{Mg}_{24} < \text{Ca}_{40} < \text{Al}_{27} < \text{Fe}_{59}$. Особое положение в этом ряду занимает водородный ион, который поглощается почвой сильнее других одновалентных и двухвалентных ионов. Наименьшей энергией замещения обладает ион натрия и потому его соли вытесняют из почвы меньше обменных катионов, чем соли иона аммония. Поэтому точные данные по содержанию обменных катионов в почве получают путем определения их в аммонийных вытяжках. Указанные закономерности легли в основу методов определения обменных катионов. Многие из этих методов разработаны Гедройцем и широко используются при исследовании почв.

Общую сумму обменных катионов К.К. Гедройц назвал емкостью поглощения, или емкостью обмена, почв. Величина емкости зависит от величины коллоидного комплекса, его минералогического состава и от pH раствора, которым вытесняли обменные катионы. Указанная величина

характерна для каждого типа почв и колеблется в почвах России в пределах 5–70 мг-экв, за исключением торфяных почв, отличающихся весьма большой емкостью.

Емкость поглощения определяют с целью выявления общей суммы обменных катионов почвенного поглощающего комплекса. В некоторых почвах, например, в карбонатных и гипсоносных, определение емкости поглощения является единственным надежным методом исследования их обменной поглотительной способности. Во многих случаях при исследовании обменной поглотительной способности почв ограничиваются определением обменного кальция и магния. При исследовании солонцов и солонцеватых почв определяют содержание обменного натрия и емкость поглощения этих почв. В кислых почвах кроме обменного кальция и магния определяют содержание обменного водорода или же различных форм кислотности (обменной и гидролитической), а также обменного алюминия.

1. ПОКАЗАТЕЛИ И МЕТОДЫ ОЦЕНКИ КИСЛОТНО-ОСНОВНЫХ СВОЙСТВ ПОЧВ

1.1. Понятия, термины, показатели

В почвоведении кислотность, которая связана с активностью ионов H^+ в жидких фазах почв и характеризуется величиной рН, часто называют актуальной кислотностью. В таком же понимании целесообразно использовать и термин «актуальная щелочность». Актуальная щелочность, таким образом, связана с активностью ионов OH^- в жидких фазах почв и так же, как и актуальная кислотность, характеризуется величиной рН ($pH = 14 - pOH$). Оценивая активности ионов H^+ и OH^- , величина рН, тем не менее, не несет информации о количестве содержащихся в почвах кислотных и основных компонентов, которые обуславливают уровень рН. Сведения о содержании этих компонентов получают, определяя потенциальную кислотность или общую щелочность.

Для удобства использования в практических целях потенциальную кислотность можно рассматривать как показатель почвенной кислотности, характеризующий количество кислотных компонентов в почве, а общую щелочность – как показатель щелочности, характеризующий количество основных компонентов в почве. Принципы определения уровней этих показателей разные, они основаны на представлении о разной природе кислотности и щелочности почв.

Принято считать, что потенциальная кислотность связана главным образом с обменными катионами почвенного поглощающего комплекса, которые проявляют свойства кислот. В связи с этим методы определения потенциальной кислотности основаны на обработке навески почвы растворами солей. В результате такой обработки H^+ и Al^{3+} , обуславливающие потенциальную кислотность, вытесняются из ППК вследствие ионного обмена. Их количество определяют титрованием щелочью.

Щелочность почв в основном связывают с анионами слабых кислот, которые проявляют свойства оснований и присутствуют в почвах в составе различных солей: легко-, средне- и труднорастворимых. В соответствии с растворимостью эти соли переходят из твердых фаз в почвенный раствор или извлекаются из почвы водой при проведении анализа, поэтому методы определения компонентов, обуславливающих щелочность почв, основаны

на анализе почвенных растворов, фильтратов из насыщенных водой почвенных паст, водных вытяжек. Количество извлеченных из почвы анионооснований определяют титрованием сильной кислотой и находят величину общей щелочности, ее иногда называют «титруемой», «титровальной». Кроме общей, определяют конкретные виды щелочности, обусловленные карбонатами, боратами и другими компонентами.

Таким образом, для оценки кислотности и щелочности почв используют две группы показателей. Первую группу составляют величины рН различных почвенных систем, вторую группу – потенциальная кислотность и общая щелочность. Эти две группы показателей характеризуют разные аспекты кислотно-основных свойств почв и поэтому не всегда взаимозаменяемы. Часто величину рН рассматривают как интенсивный показатель кислотно-основных свойств почв или как фактор интенсивности, а потенциальную кислотность, общую и другие виды щелочности – как экстенсивные показатели кислотности и щелочности почв или факторы емкости. Система показателей кислотно-основных свойств почв приведена в табл. 1.

1.2. Актуальная кислотность почв

Актуальная кислотность связана с активностью H^+ -ионов в жидких фазах почвенных систем и характеризуется величиной рН. Уровень рН часто не связан с общим количеством кислотных компонентов, так как зависит от их кислотно-основных свойств и количественных соотношений. Прежде всего, рН зависит от способности присутствующих в почве кислот к диссоциации. Чем сильнее выражена эта способность, чем большими константами диссоциации, или константами кислотности, характеризуются компоненты, тем большее влияние при прочих равных условиях они оказывают на рН. Поэтому может отсутствовать прямая зависимость между уровнями рН и потенциальной и обменной кислотностью.

Хотя при определении понятий актуальной кислотности и актуальной щелочности почв указывалось, что они обусловлены активностью ионов H^+ и OH^- , необходимо иметь в виду, что на их уровень (рН) могут влиять любые присутствующие в системе кислотно-основные компоненты в зависимости от констант их кислотности и основности.

Таблица 1

Показатели кислотно-основных свойств почв

Свойство	Показатели	Единицы измерения
Кислотность (протонодонорная способность почвы)	Показатели актуальной кислотности почвы (фактор интенсивности): – pH_{H_2O} – pH_{CaCl_2} – известковый потенциал	pH pH
	Показатели количества кислотных компонентов или потенциальной кислотности почвы (фактор емкости): – обменная кислотность – обменный H^+ – обменный Al^{3+} – pH_{KCl} – гидролитическая (pH зависимая) кислотность	ммоль(+)/100 г – «– – «– pH ммоль(+)/100 г
Щелочность (протоноакцепторная способность) почвы	Показатели актуальной щелочности почвы (фактор интенсивности): – pH водной суспензии – pH насыщенной водой почвенной пасты – pH почвенного раствора – pH водной вытяжки – pH фильтрата из пасты	pH – «– – «– – «– – «–
	Показатели количества основных компонентов, или титруемая щелочность (фактор емкости): – щелочность общая – щелочность карбонатная – щелочность от CO_3^{2-} – щелочность органическая – щелочность боратная	ммоль(-)/100 г – «– – «– – «– – «–
Кислотно-основная буферная способность почвы	Буферная емкость	

С позиций теории кислот и оснований Бренстеда-Лоури аквакомплексы ионов металлов рассматриваются как кислоты. Однако однозарядные катионы щелочных металлов и двухзарядные щелочно-земельные катионы проявляют очень слабые кислотные свойства и практически как кислоты не оказывают влияния на pH растворов. Кислотные свойства в воде проявляют двух- и особенно трехзарядные катионы переходных элементов. В табл. 2 приведены константы кислотности аквакомплексов металлов. Для сравнения вспомним, что отрицательный логарифм константы

кислотности уксусной кислоты равен 4,75. Константы свидетельствуют, что аквакомплекс трехвалентного железа $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$ значительно более сильный донор протонов, чем аквакомплекс алюминия $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$.

Таблица 2

Уравнения реакций и константы кислотности

Уравнения реакций	pK_a^0
$\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_2^+ + \text{H}_2\text{O} = \text{Na}(\text{H}_2\text{O})\text{OH}^0 + \text{H}_3\text{O}^+$	14,20
$\text{Ca}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+} + \text{H}_2\text{O} = \text{Ca}(\text{H}_2\text{O})_5\text{OH}^+ + \text{H}_3\text{O}^+$	12,70
$\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+} + \text{H}_2\text{O} = \text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_5\text{OH}^+ + \text{H}_3\text{O}^+$	11,45
$\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+} + \text{H}_2\text{O} = \text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_5\text{OH}^+ + \text{H}_3\text{O}^+$	10,95
$\text{Pb}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+} + \text{H}_2\text{O} = \text{Pb}(\text{H}_2\text{O})_5\text{OH}^+ + \text{H}_3\text{O}^+$	7,70
$\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+} + \text{H}_2\text{O} = \text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_5\text{OH}^+ + \text{H}_3\text{O}^+$	6,74
$\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+} + \text{H}_2\text{O} = \text{Al}(\text{H}_2\text{O})_5\text{OH}^{2+} + \text{H}_3\text{O}^+$	5,02
$\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+} + \text{H}_2\text{O} = \text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_5\text{OH}^{2+} + \text{H}_3\text{O}^+$	2,19

Таким образом, pH является интегральным показателем актуальной кислотности почв, отражающим действие большого набора компонентов. Тем не менее, многие авторы отмечали, что хотя pH и является очень полезным показателем, он еще недостаточно обоснован и вероятно должен рассматриваться как показатель эмпирический.

1.2.1. Способы оценки актуальной кислотности

Измерение pH непосредственно в почве проводят довольно редко. Оно вызывает немало трудностей, связанных как с самим измерением pH, так и с интерпретацией полученных результатов. Чаще всего pH измеряют в почвенных суспензиях, приготовленных из воздушно-сухих почвенных проб. Это технически удобно и, кроме того, позволяет стандартизировать условия проведения анализа.

Основными факторами, которые влияют на измеряемый уровень pH, являются соотношение твердых и жидких фаз почвы, концентрация электролитов в системе, суспензионный эффект и др.

В связи с тем что в настоящее время определение pH проводят почти исключительно потенциометрическим методом, суспензионный эффект является одним из основных факторов, осложняющих измерение и интерпретацию результатов определения pH. Суспензионный эффект связан с наличием в системе твердых фаз, поверхности которых несут электрический заряд. Суспензионный эффект проявляется в различии значений pH, измеренных в суспензии и в отстоявшейся или отцентрифугирован-

ной интермицелярной жидкости той же суспензии. Он возникает при использовании электрода сравнения с жидкостным контактом. Вследствие различной скорости диффузии ионов через границу раздела жидкостного соединения электрода сравнения и анализируемой среды возникает разность потенциалов, или потенциал жидкостного соединения E_j , Его называют также диффузионным потенциалом. Этот потенциал возникает и в тех случаях, когда анализируют истинные растворы. Для уменьшения потенциала жидкостного соединения резервуар электрода сравнения заполняют раствором хлорида калия, так как ионы K^+ и Cl^- обладают практически одинаковой электрохимической подвижностью. Однако в присутствии заряженных коллоидов, например в почвенных суспензиях, подвижность K^+ и Cl^- становится различной, что обуславливает дополнительную разность потенциалов и возникновение суспензионного эффекта.

Величина и знак суспензионного эффекта зависят от знака заряда почвенных коллоидов, их емкости катионного обмена, природы компенсирующих ионов, концентрации частиц в анализируемой среде.

При прочих равных условиях суспензионный эффект оказывает наибольшее влияние на результат измерения рН непосредственно в почве и в насыщенной водой почвенной пасте. Таким образом, измеряемое в процессе анализа значение рН, кроме искомой составляющей, характеризующей собственно рН жидкой фазы анализируемой почвенной системы, включает и составляющую суспензионного эффекта, которая может существенно различаться в разных почвах. Радикальным способом устранения суспензионного эффекта может быть только исключение жидкостного контакта из схемы измерения.

Чтобы уменьшить влияние суспензионного эффекта, рекомендуют проводить измерение рН после отстаивания суспензии, опуская индикаторный электрод в суспензию, а электрод сравнения – в надосадочную жидкость. В связи с тем, что величина суспензионного эффекта уменьшается с уменьшением концентрации твердых частиц, можно получить разные значения рН суспензий, приготовленных при разных соотношениях почвы и раствора. Поэтому стандартизируют условия измерения рН и, в частности, соотношение почвы и воды в суспензии.

В 1930 г. 2-й Международный конгресс почвоведов принял в качестве стандартного при измерении рН соотношение 1:2,5. При этом соотношении почвы и воды, почвы и 1 М раствора KCl , как правило, проводят измерение рН в России и других странах бывшего СССР. В странах Европы, в США, Канаде, Австралии чаще используют соотношение почвы и воды 1:1, измеряют рН и при соотношении 1:2, 1:5, 1:10. При разбавле-

нии суспензий снижается суспензионный эффект, увеличивается точность измерения. Однако при разбавлении суспензий нарушаются химические равновесия, свойственные реальным почвам, что, в свою очередь, влияет на измеряемый уровень рН.

Разбавление суспензий часто приводит к увеличению рН. Однако увеличение рН при разбавлении суспензий может быть связано не только с уменьшением суспензионного эффекта, но и с уменьшением концентрации электролита в жидкой фазе суспензии. Присутствующие в суспензии соли, во-первых, вытесняют кислотные компоненты из ППК и, во-вторых, влияют на гидролиз различных соединений алюминия. При увеличении концентрации электролитов рН обычно падает, а при уменьшении возрастает. Чтобы уменьшить влияние изменения концентрации на измеряемые значения рН, анализируют солевые 1 М КСl или 0,01 CaCl₂-суспензии. Присутствие солей в анализируемой системе, кроме того, уменьшает суспензионный эффект. При анализе 1 М КСl суспензий нивелируются различия между сравниваемыми почвами в концентрации солей, практически нацело подавляется суспензионный эффект. Однако хлорид калия в высокой концентрации нарушает кислотно-основные равновесия в почве, вытесняя кислотные компоненты из ППК. Поэтому, рН_{КСl} нельзя рассматривать как показатель актуальной кислотности; его величина зависит как от актуальной, так и от обменной кислотности. Значения рН_{КСl} могут быть на 1,5–2 единицы ниже, чем рН_{н,о}.

Для оценки актуальной кислотности более приемлемо использовать растворы с низкой концентрацией солей, в меньшей степени нарушающих химические равновесия в почвах. Наибольшее распространение получило определение рН в 0,01 М CaCl₂-суспензии. По сравнению с измерением рН в водной суспензии в 0,01 М CaCl₂-суспензии уменьшается суспензионный эффект, быстрее устанавливается равновесие. Кроме того, концентрация соли в жидкой фазе такой суспензии близка к концентрации электролитов в почвенном растворе, а кальций преобладает среди обменных оснований ППК. Значения рН_{CaCl₂} обычно на 0,5 единицы ниже рН_{н,о}.

В качестве показателя актуальной кислотности используют величину, называемую известковым потенциалом:

$$\text{pH}_{\text{CaCl}_2} + 1/2 \lg a_{\text{Ca}^{2+}} \text{ или } \text{pH} - 1/2 \text{p}a_{\text{Ca}^{2+}}.$$

Известковый потенциал мало зависит от разбавления суспензии и концентрации солей, он относительно стабилен и характерен для почв. Однако нужно иметь в виду, что известковый потенциал характеризует

константу обмена H^+ на Ca^{2+} в ППК или растворимость $Ca(OH)_2$. Тогда как обмен H^+ на Ca^{2+} не является доминирующим процессом в большинстве кислых почв. В связи с этим высказывается предложение принимать во внимание обмен Ca^{2+} на Al^{3+} и последующее осаждение гидроксида алюминия.

Результаты измерения рН зависят от условий приготовления суспензии, в частности от времени ее настаивания. В разных методиках определения рН, время настаивания суспензий составляет от 5 мин до 1 сут, причем, равновесие быстрее наступает в солевых суспензиях, чем в водных. Как правило, при измерении рН независимо от свойств почв используют воду, не содержащую CO_2 .

1.3. Потенциальная кислотность почв

Потенциальная кислотность позволяет получить представление об общем содержании в почвах кислотных компонентов. В рамках потенциальной выделяют два вида почвенной кислотности: обменную и гидролитическую (рН-зависимую).

Обменная кислотность обусловлена относительно сильными кислотными компонентами – главным образом ионами H^+ и Al^{3+} , которые компенсируют постоянные (перманентные) отрицательные заряды ППК. Принято считать, что перманентные заряды ППК возникают при изоморфных замещениях в кристаллических решетках минералов. Ионы H^+ и Al^{3+} , компенсирующие эти заряды, будучи относительно сильными кислотами, легко вытесняются из ППК даже при относительно низких значениях рН, свойственных кислым почвам. Эти ионы и обуславливают обменную кислотность. Ее определяют, обрабатывая навеску почвы небуферным раствором нейтральной соли.

рН-зависимая кислотность связана с переменными (рН-зависимыми) зарядами ППК. В сущности переменные заряды ППК или переменная емкость катионного обмена часто обусловлены компонентами, которые обладают свойствами слабых кислот. Слабые кислоты приобретают способность к диссоциации при относительно высоких значениях рН, часто не свойственных самой почве. При диссоциации кислотных компонентов в жидкой фазе появляется ион водорода, а ППК приобретает дополнительный отрицательный заряд. Среди компонентов, обуславливающих рН-зависимую кислотность, выделяют различные $AlOH$ -полимеры, аллофаноподобные вещества, закрепленные на внешних и внутренних по-

верхностях почвенных минералов, функциональные группы органических соединений и др.

Термин «рН-зависимая кислотность» адекватно отражает природу этого вида почвенной кислотности. В России этот вид почвенной кислотности называют *гидролитической* в связи с тем, что ее определяют, используя раствор гидролитически щелочной соли (1 М раствор ацетата натрия). Этот термин, по-видимому, менее удачен, так как не отражает природы той части почвенной кислотности, которая оценивается указанным методом. Следует отметить, что при использовании обоих терминов имеют в виду не собственно рН-зависимую, или гидролитическую, кислотность, а ее сумму с обменной, так как методы, используемые для ее оценки, позволяют провести лишь совместное определение рН-зависимой и обменной кислотности.

Таким образом, общепринятыми показателями потенциальной кислотности почв являются:

– *обменная кислотность*, характеризующая количество наиболее сильных кислотных компонентов, которые компенсируют перманентные отрицательные заряды ППК и вытесняются из ППК при значениях рН, свойственных реальным кислым почвам;

– *гидролитическая (рН-зависимая) кислотность*, характеризующая общее количество кислотных компонентов, включая компоненты, обуславливающие обменную кислотность, и те, которые вытесняются из рН-зависимых позиций ППК; эта кислотность проявляется при более высоких, чем обменная, значениях рН.

1.3.1. Методы определения обменной кислотности

Обменную кислотность определяют, вытесняя кислотные компоненты из ППК незабуференными растворами нейтральных солей: KCl, NaCl и др. Вытеснение обменных катионов при этом происходит при значениях рН, обусловленных кислотно-основными свойствами исследуемой почвы. Обменная кислотность, таким образом, является той частью почвенной кислотности, которая в определенных условиях может проявиться в реальной почве, например при внесении удобрений. В России обменную кислотность определяют при исследовании любых кислых почв, за рубежом – главным образом при исследовании тропических почв.

К.К. Гедройц предлагал определять обменную кислотность многократной обработкой навески почвы 1 н. раствором BaCl_2 до полного вы-

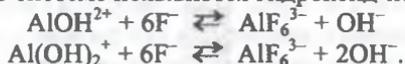
теснения обменного иона водорода. Полнота вытеснения иона H^+ контролировалась по величине рН с помощью индикатора метилового оранжевого. В настоящее время в России обменную кислотность определяют при однократной обработке навески почвы 1 М раствором КСl и отношении почва – раствор, равном 1:2,5. Количество кислотных компонентов определяют титрованием аликвоты вытяжки раствором NaOH. В связи с тем, что однократная обработка почвы при узком отношении почва – раствор не позволяет полностью вытеснить из ППК обменные ионы водорода и алюминия, результат, полученный этим методом, иногда умножают на 1,75.

В некоторых случаях проводят раздельное определение обменной кислотности, обусловленной обменными ионами H^+ и ионами Al^{3+} по методу, предложенному А.В. Соколовым. В этом случае в соответствии с методикой, принятой в России, анализируют две аликвоты 1 М КСl-вытяжки из почвы. В одной аликвоте титрованием щелочью по индикатору фенолфталеину определяют обменную кислотность, обусловленную как ионами H^+ , так и ионами Al^{3+} . Во вторую аликвоту перед титрованием добавляют раствор фторида натрия. Фторид-ион связывает алюминий в комплекс:



Затем вытяжку титруют раствором щелочи и определяют кислотность, обусловленную H^+ . Содержание обменного алюминия находят по разности результатов титрования первой и второй аликвот.

Рассматриваемый метод не обладает высокой точностью. Если принять, что в анализируемой системе алюминий присутствует исключительно в виде иона Al^{3+} , комплексообразование с фторид-ионом не нарушает кислотно-основного состояния системы. Однако алюминий в зависимости от рН системы находится не только в виде свободного катиона, но и в виде разнообразных гидроксокомплексов. Тогда при взаимодействии алюминия с F^- в системе появляются гидроксид-ионы:



В этих случаях после добавления фторид-ионов еще до начала титрования часть ионов H^+ будет нейтрализована ионами OH^- , которые появились в системе в результате взаимодействия гидроксокомплексов алюминия с фторидами. Таким образом, с помощью рассматриваемого метода получают завышенные результаты определения обменного алюминия и заниженные результаты определения обменного водорода.

В руководстве «Physical and chemical methods of soil and water analysis», изданном FAO, предложен иной вариант метода селективного

определения обменных водорода и алюминия, основанный на том же принципе. Суммарное содержание ионов водорода и алюминия также определяют титрованием щелочью по фенолфталеину. Авторы метода отмечают, что образующийся при титровании осадок гидроксида алюминия способен затруднять определение конечной точки титрования из-за адсорбции индикатора, но обычно получают хорошие результаты титрования. Селективное определение ионов водорода проводят в той же аликвоте. Для этого в колбу добавляют раствор фторида натрия. В результате образования фторидных комплексов алюминия в растворе появляется эквивалентное алюминию количество гидроксид-ионов:



Освободившиеся ионы OH^- оттитровывают кислотой. Содержание ионов водорода находят по разности между первым и вторым титрованием. В присутствии гидроксокомплексов с помощью этого варианта метода также получают завышенные результаты определения обменного алюминия и заниженные – обменного водорода.

Если результаты определения обменного алюминия выражать числом его миллимолей эквивалентов, ошибок, связанных с присутствием части алюминия в виде его гидроксокомплексов, не удастся избежать даже при прямом фотометрическом определении всех форм соединений алюминия в вытяжке.

Методика определения обменной кислотности (Воробьева, 1998). Навеску почвы, пропущенной через сито с отверстиями диаметром 1–2 мм, массой 40 г помещают в колбу вместимостью 250 мл. В колбу приливают 100 мл 1 М раствора KCl и взбалтывают в течение 1 ч. Часовое взбалтывание суспензии может быть заменено трехминутным взбалтыванием с последующим суточным настаиванием. Содержимое колбы фильтруют в сухую коническую колбу или другую емкость. Первые 10 мл фильтрата выбрасывают.

После того, как суспензия будет профильтрована полностью, 50 мл фильтрата помещают в коническую колбу вместимостью 250 мл, добавляют 2–3 капли фенолфталеина и титруют 0,02–0,1 М раствором NaOH до появления розовой окраски, не исчезающей в течение 1 мин.

Обменную кислотность ($H_{\text{об}}$) рассчитывают по уравнению:

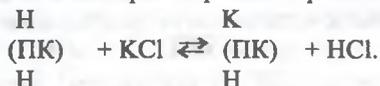
$$H_{\text{об}} \text{ ммоль}(+)/100 \text{ г почвы} = \frac{(V - V_1)n \cdot V_2 \cdot 100}{V_{\text{ал}} m},$$

где V и V_1 – объем NaOH, пошедший на титрование соответственно аликвоты вытяжки и контрольной пробы; n – молярная концентрация NaOH,

ммоль/мл; $V_{ал}$ и V_0 – объем аликвоты вытяжки и общий объем добавленного к почве 1 М КСl, мл; m – навеска почвы, г.

Реагенты: 1М раствор КСl. 75 г КСl растворяют в 300–400 мл дистиллированной воды, раствор фильтруют и объем доводят до 1 л. Значение рН раствора соответствует 5,6–6,0 (рН дистиллированной воды, находящейся в равновесии с CO₂ атмосферного воздуха, имеет рН около 5,6).

Методика определения обменной кислотности по Дайкухара (Аринушкина, 1970). Обменной называют кислотность, которая обнаруживается при обработке почвы раствором нейтральной соли:



Величину обменной кислотности устанавливают титрованием солевой вытяжки щелочью. Вытяжку готовят часовым взбалтыванием почвенной суспензии при соотношении почва – раствор 1:2,5. В образцах почв с рН < 5 определение обменной кислотности совмещают с определением подвижного алюминия.

Однократной обработкой почвы раствором нейтральной соли вытесняют лишь часть способных к обмену водородных ионов (рис. 1). Полную величину обменной кислотности можно установить многократной обработкой почвы раствором нейтральной соли.

Эти Н-ионы, переходя в почвенный раствор, увеличивают его кислотность, что неблагоприятно отражается на развитии растений и микроорганизмов. Поэтому обменная кислотность считается самой вредной формой почвенной кислотности. По существу в почве нет резко отличных форм почвенной кислотности, а имеются поглощенные Н-ионы и замещаемые ионы алюминия, прочность связи которых с коллоидным комплексом различна; поэтому эти ионы замещаются катионом при разной величине рН раствора. Так, при рН 5,6–6,0 в раствор КСl переходят наиболее подвижные Н-ионы обменной кислотности, при рН 8,2 (CH₃COONa) – более прочно связанные Н-ионы гидролитической кислотности и при сильнощелочной реакции (NaOH и Са(ОН)₂) – остальные, способные к замещению Н-ионы.

Определение обменной кислотности позволяет выявить количественное содержание в почве наиболее подвижных Н-ионов, ионов алюминия и степень участия их в гидролитической кислотности. По величине обменной кислотности вычисляют дозы известкования торфяных и торфяно-болотных почв, а также для снижения кислотности в том случае, когда в севообороте имеются чувствительные к известии растения: лен и картофель.

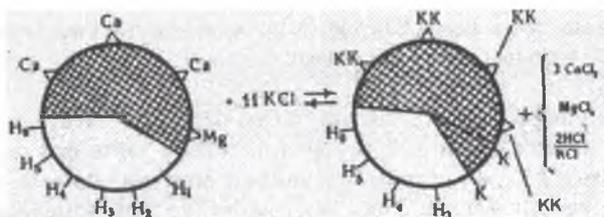


Рис. 1. Схема определения обменной кислотности почвы (по Н.П. Ремезову)

Выполнение определения. На технических весах отвешивают 40 г почвы, пропущенной через сито с отверстиями диаметром 1 мм, и помещают в склянку. Приливают 100 мл 1,0 н. раствора KCl, закрывают хорошо вымытыми и прокипяченными резиновыми пробками и взбалтывают 1 час.

При массовых анализах длительное взбалтывание заменяют 3-минутным с последующим суточным настаиванием. В этом случае фильтрование может быть заменено отбором проб прозрачной отстоявшейся вытяжки для титрования щелочью. Отбор отстоя позволяет сэкономить средства на приобретение беззольных фильтров и обеспечивает высокую чистоту титруемой пробы, которая при обычном фильтровании даже через беззольный фильтр может быть загрязнена его примесями. Отбором проб из отстоя можно пользоваться при определении гидролитической кислотности и суммы обменных оснований по Каппену—Гильковицу. Раствора. При фильтровании солевой вытяжки следует пользоваться беззольными фильтрами диаметром 11–12,5 см (белая лента). Первые порции фильтрата (10–20 мл) отбрасывают. Вытяжку отфильтровывают полностью и только после этого приступают к титрованию.

Берут 50 мл полученного фильтрата, помещают в коническую колбу емкостью 250 мл, прибавляют 2–3 капли фенолфталеина и титруют на холоду 0,1 н. раствором NaOH до появления розовой окраски, не исчезающей 1 мин. Можно титрование вести по индикатору бромтимоловому синему до голубой окраски. Рекомендованное во многих руководствах нагревание раствора перед титрованием при проверке дало одинаковые результаты с титрованием на холоду.

По количеству щелочи, затраченной на титрование, вычисляют величину обменной кислотности в мг-экв на 100 г воздушно-сухой почвы.

Пример вычисления. На титрование 50 мл солевой вытяжки затрачено 1,20 мл 0,1015 н. раствора NaOH. Поскольку 50 мл вытяжки соответствует 20 г почвы, для пересчета на 100 г почвы указанное количество щело-



чи следует умножить на 5. Следовательно, обменная кислотность в.мг-экв H^+ на 100 г почвы в данном случае равна: $0,1015 \cdot 1,20 \cdot 5 = 0,6090$, округленно 0,61.

Так как однократной обработкой почвы раствором нейтральной соли извлекается не весь обменный водород, а только часть его, пользуются коэффициентом 1,75, на который умножают полученную величину, чтобы получить представление о так называемой полной обменной кислотности. Если указанный коэффициент введен в расчет, это должно быть особо оговорено, так как многие исследователи этот коэффициент, называемый поправкой на неполноту вытеснения водорода, не вводят.

Следует отметить, что определение обменной кислотности титрованием щелочью является лучшим методом оценки почвенной кислотности.

Реагенты:

1. 1,0 н. раствор KCl с рН 5,6–6,0.
2. 0,1 н. раствор $NaOH$. Раствор готовят из фиксанала или берут 4 г х. ч. $NaOH$ и растворяют в воде без CO_2 и затем доводят объем дистиллированной водой до 1 л. Нормальность раствора устанавливают по фиксаналу H_2SO_4 или по перекристаллизованной янтарной кислоте.
3. 1%-ный раствор фенолфталеина в 60%-ном спирте или 0,1%-ный раствор бромтимолового синего в 20%-ном спирте.

1.3.2. Методы определения гидролитической (рН-зависимой) кислотности

Как отмечалось выше, рН-зависимая кислотность связана с почвенными компонентами, проявляющими свойства слабых кислот. Эти компоненты не могут быть определены при тех значениях рН, которые свойственны KCl или $BaCl_2$ -суспензиям кислых почв. При повышении же рН слабые кислотные компоненты приобретают способность к диссоциации и в этих условиях могут быть определены количественно. Вследствие этого при определении рН-зависимой кислотности почву обрабатывают буферными растворами с рН 7 или 8–8,3. Используют растворы солей уксусной кислоты – аммонийные, натриевые, кальциевые, бариевые. Благодаря гидролизу растворы этих солей имеют рН около 7. Однако часто рН-зависимую кислотность определяют с помощью буферных растворов с рН 8,3. Этому значению рН отвечает вполне определенное состояние почвы. Оно свойственно почве, насыщенной основаниями и находящейся в равновесии с $CaCO_3$ при парциальном давлении CO_2 , соответствующем

P_{CO_2} атмосферы. Определение pH-зависимой кислотности при pH 8,2–8,3 получило очень широкое распространение за рубежом. Основными компонентами буферного раствора являются $BaCl_2$ и триэтанолламин [ТЭА – $(HOCH_2CH_2)_3N$] – слабое органическое основание с константой основности, равной $10^{-6,3}$.

В России гидролитическую, или pH-зависимую, кислотность определяют с помощью 1 М раствора CH_3COONa с pH 8,2 при отношении почва – раствор, равном 1:2,5 для минеральных, и 1:150 – для торфяных и других органогенных горизонтов. Столь широкое соотношение массы органогенных горизонтов и раствора связано с их высокой влагоемкостью. При проведении анализа суспензию взбалтывают, фильтруют и в фильтрате титрованием щелочью определяют количество кислотных компонентов. При работе этим методом нужно иметь в виду, что хотя анализ проводят с помощью одного и того же буферного раствора независимо от свойств почв, количество определяемых кислотных компонентов и условия их определения зависят от соотношения кислотности анализируемой почвы и буферной емкости раствора ацетата натрия. Установлено, что равновесные значения pH, при которых оценивают гидролитическую кислотность, изменяются в довольно широких пределах и в кислых почвах опускаются до значений pH ниже 6,2. Таким образом, гидролитическая кислотность в зависимости от свойств почв может изменяться при разных значениях pH.

Более производительный вариант метода определения гидролитической кислотности разработан С.Г. Самохваловым с соавторами. Этот вариант метода утвержден в качестве ГОСТа. Он основан на измерении pH ацетатно-натриевой почвенной суспензии. Гидролитическую кислотность находят по специальным таблицам, показывающим соотношение значений pH ацетатно-натриевых почвенных суспензий и величин гидролитической кислотности, выраженных числом миллимолей эквивалентов кислоты в 100 г почвы.

При взаимодействии 1 М раствора ацетата натрия с кислой почвой происходит обмен ионов водорода ППК на натрий экстрагирующего раствора. В результате этого обмена жидкая фаза суспензии и фильтрат будут представлять собой буферный раствор, состоящий из ацетата натрия и слабой уксусной кислоты. Расчет гидролитической кислотности по величинам pH может быть основан на соотношениях, справедливых для буферных систем:

$$pH = pK_a + \lg \frac{CH_3COO^-}{CH_3COOH}$$

Однако при анализе почв с высокой и особенно с низкой гидролитической кислотностью наблюдаются отклонения результатов ее определения, полученных по теоретической зависимости, от тех, которые получают методом титрования (рис. 2).

В то же время установлена четкая линейная зависимость между рН ацетатно-натриевой почвенной суспензии и логарифмом гидролитической кислотности минеральных горизонтов почв (рис. 2), которая выражается эмпирическим уравнением:

$$\lg H_r = 6,884 - 0,941 \text{pH.}$$

В соответствии с этим уравнением были рассчитаны и табулированы соотношения рН ацетатно-натриевых почвенных суспензий и гидролитической кислотности почв. Приведенные в таблице 3 величины гидролитической кислотности для минеральных горизонтов рассчитаны для соотношения почвы и 1 М раствора ацетата натрия 1:2,5 с введением коэффициента 1,75, учитывающего неполноту вытеснения H^+ . Величины гидролитической кислотности для торфяных и других органических горизонтов рассчитаны для соотношения почва-раствор 1:150 без введения поправки на неполноту вытеснения кислотных компонентов по уравнению:

$$\lg H_r = 8,7077 - 0,9772 \text{pH.}$$

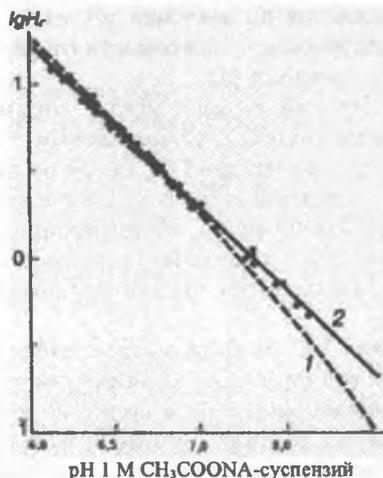


Рис. 2. Соотношение гидролитической кислотности ($\lg H_r$) и рН 1 М CH_3COONa -суспензий: 1 — теоретическая зависимость; 2 — эмпирическая зависимость

Методика определения гидролитической кислотности (Воробьева, 1998). В сухую колбу вместимостью 250 мл помещают навеску почвы, пропущенной через сито с отверстиями диаметром 1 мм, массой 40,0 г. В колбу приливают 100 мл 1 М раствора CH_3COONa и взбалтывают в течение часа. Часовое взбалтывание может быть заменено 3 минутным с последующим 18–20-часовым настаиванием с периодическим (4–5 раз) взбалтыванием суспензии. Затем гидролитическая кислотность может быть определена двумя способами: измерением pH суспензии и титрованием аликвоты фильтрата (вытяжки) раствором NaOH .

Определение гидролитической кислотности по величине pH. В чистый сухой стаканчик вместимостью 50 мл помещают около 20 мл суспензии, в суспензию опускают стеклянный электрод и электрод сравнения и считывают величину pH со шкалы прибора не ранее, чем через 1 мин после погружения электродов.

Величину гидролитической кислотности (H_r) находят по величине pH суспензии с помощью таблицы 3. Она справедлива при анализе минеральных горизонтов для соотношения почвы и 1 М раствора ацетата натрия, равного 1:2,5, для органических – 1:150.

Определение гидролитической кислотности титрованием вытяжки. Суспензию взбалтывают круговыми движениями и фильтруют через сухой складчатый фильтр. Первые порции (около 10 мл) фильтрата выбрасывают. Если затем при фильтровании получают мутный раствор, его перефильтровывают. Аликвоту фильтрата 50 мл помещают в коническую колбу вместимостью 250 мл, добавляют 2–3 капли фенолфталеина и титруют 0,02–0,1 н. раствором NaOH до слабо-розовой окраски, не исчезающей в течение 1 мин. Гидролитическую кислотность рассчитывают по уравнению:

$$H_r \text{ ммоль(+)/100 г почвы} = \frac{V_n \cdot V_0 \cdot 100}{V_{ал} \cdot m},$$

где V и n – объем и концентрация раствора NaOH , ммоль/мл; $V_{ал}$ – объем аликвоты вытяжки, мл; V_0 – объем добавленного к навеске почвы раствора ацетата натрия, мл; m – навеска почвы, г. Если полученный результат умножают на 1,75 для компенсации неполного извлечения из почв кислотных компонентов при однократной обработке почвы экстрагирующим раствором, в комментарии к результатам анализа делают соответствующую оговорку.

Реагенты: 1 М раствор CH_3COONa с pH 8,3. Навеску ацетата натрия 82,0 г CH_3COONa или 136,0 г $\text{CH}_3\text{COONa} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ растворяют в дистиллированной воде (если необходимо, фильтруют), доводят объем до 1 л и

измеряют рН. Величину рН доводят до 8,3 растворами CH_3COOH или NaOH с массовой долей 10%. Контроль рН раствора может быть осуществлен с помощью фенолфталеина. Раствор ацетата натрия при добавлении фенолфталеина должен иметь слабо-розовую окраску.

Методика определения гидролитической кислотности по Каппену (Аринюшкина, 1970). Гидролитической называют кислотность, обусловленную взаимодействием почвы с уксуснокислым натрием. Образовавшуюся уксусную кислоту титруют раствором и таким образом определяют количество ионов водорода, соответствующих гидролитической кислотности, т.е. потенциальной кислотности почвы.

Уксуснокислый натрий как соль сильного основания и слабой кислоты в водном растворе гидролизует с образованием OH^- , вследствие чего раствор имеет щелочную реакцию. В условиях щелочной среды в раствор переходят не только ионы водорода обменной кислотности, но и H^+ -ионы, более прочно связанные с коллоидным комплексом почвы, поэтому гидролитическая кислотность больше обменной. В красноземах обменная кислотность больше гидролитической, так как почва поглощает молекулы уксусной кислоты с образованием нерастворимых уксуснокислых солей железа и алюминия. Схема определения гидролитической кислотности представлена на рис. 3.

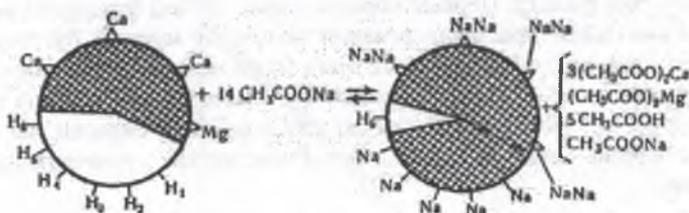


Рис. 3. Схема определения гидролитической кислотности (по Н.П. Ремезову)

Многие почвы, не имеющие обменной кислотности, обнаруживают гидролитическую (табл. 3). Эта кислотность менее вредна для растений, так как ионы водорода гидролитической кислотности отличаются малой подвижностью и поэтому не вызывают сильного подкисления почвенного раствора.

Величина гидролитической кислотности дает представление об общем содержании в почве поглощенных ионов водорода, что служит показателем насыщенности почв основаниями. Эту величину используют при вычислении величины емкости поглощения кислых почв, при установле-

нии доз извести при известковании и в решении вопросов о возможности замены суперфосфата фосфоритной мукой на кислых почвах.

Таблица 3

Таблица для расчета гидролитической кислотности по значениям рН 1 н.
СН₃СООNa-супензий

рН суспензий	Гидролитическая кислотность, ммоль(+)/100 г почвы при рН									
	0,00	0,01	0,02	0,03	0,04	0,05	0,06	0,07	0,08	0,09
1. Минеральные горизонты										
6,0	17,3	16,9	16,6	16,2	15,8	15,5	15,2	14,9	14,5	14,2
6,1	13,9	13,6	13,3	13,1	12,8	12,5	12,2	12,0	11,7	11,5
6,2	11,2	11,0	10,8	10,5	10,3	10,1	9,84	9,64	9,44	9,23
6,3	9,04	8,83	8,65	8,45	8,28	8,11	7,92	7,76	7,59	7,41
6,4	7,28	7,11	6,97	6,81	6,69	6,53	6,38	6,25	6,11	5,98
6,5	5,85	5,73	5,61	5,48	5,37	5,25	5,14	5,03	4,92	4,88
6,6	4,71	4,61	4,52	4,42	4,32	4,23	4,14	4,05	3,96	3,82
6,7	3,79	3,71	3,63	3,56	3,48	3,40	3,33	3,26	3,19	3,13
6,8	3,05	2,99	2,92	2,86	2,80	2,74	2,68	2,62	2,57	2,52
6,9	2,46	2,41	2,35	2,31	2,25	2,21	2,16	2,11	2,07	2,02
7,0	1,98	1,94	1,90	1,86	1,82	1,78	1,74	1,70	1,67	1,63
7,1	1,60	1,56	1,53	1,50	1,56	1,43	1,40	1,37	1,34	1,31
7,2	1,28	1,26	1,23	1,20	1,18	1,15	1,13	1,10	1,08	1,06
7,3	1,03	1,01	0,99	0,97	0,95	0,93	0,91	0,89	0,87	0,85
7,4	0,83	0,81	0,80	0,78	0,76	0,75	0,73	0,72	0,70	0,68
7,5	0,67	0,66	0,64	0,63	0,61	0,60	0,59	0,58	0,56	0,55
7,6	0,54	0,53	0,52	0,51	0,49	0,48	0,47	0,46	0,45	0,44
7,7	0,43	0,43	0,42	0,41	0,40	0,39	0,38	0,37	0,37	0,36
7,8	0,35	0,34	0,33	0,33	0,32	0,31	0,31	0,30	0,29	0,29
7,9	0,28	0,28	0,27	0,26	0,26	0,25	0,25	0,24	0,24	0,23
8,0	Менее 0,23									
2. Органические горизонты										
6,7	144,7	141,5	138,4	135,3	132,3	129,4	126,5	123,7	120,9	118,2
6,8	115,6	113,0	110,5	108,0	105,6	103,3	101,0	98,7	96,5	94,4
6,9	92,3	90,2	88,2	86,3	84,4	82,5	80,6	78,8	77,1	75,4
7,0	73,7	72,1	70,5	68,9	67,4	65,9	64,4	63,3	61,6	60,2
7,1	58,8	57,5	56,3	55,0	53,8	52,6	51,4	50,3	49,2	48,1
7,2	47,0	45,9	44,9	43,9	42,9	42,0	41,1	40,2	39,3	38,4
7,3	37,5	36,7	35,9	35,1	34,3	3,5	2,8	2,1	1,3	0,6
7,4	29,9	29,3	28,7	28,0	27,4	26,8	26,2	25,6	25,0	24,5
7,5	23,9	23,4	22,9	22,4	21,9	21,4	20,9	20,4	20,0	19,5
7,6	19,1	18,7	18,3	17,9	17,5	17,1	-	-	-	-

Выполнение определения. На технических весах отвешивают с точностью до 0,1 г 40 г воздушно-сухой почвы, пропущенной через сито с

отверстиями диаметром 1 мм. Навеску почвы помещают в колбу емкостью 250–500 мл, приливают 100 мл, 1,0 н раствора $\text{CH}_3\text{COONa}^{35}$, закрывают пробкой и взбалтывают 1 ч. Часовое взбалтывание можно заменить 3-минутным с последующим отстаиванием в течение суток и периодическим (4–5 раз) взбалтыванием.

Раствор фильтруют через сухой складчатый фильтр диаметром 11–12,5 см (белая лента). Перед фильтрованием содержимое склянки взбалтывают от руки и переносят на фильтр большую часть почвы. Первые 10–20 мл фильтрата отбрасывают, чтобы удалить примеси перешедшие из фильтра. В дальнейшем, если фильтрат мутный, его перефильтровывают через тот же фильтр.

Берут пипеткой 50 мл прозрачного фильтрата, помещают в коническую колбу емкостью 250 мл, прибавляют 2–3 капли фенолфталеина и титруют без предварительного кипячения (во избежание потери CH_3COOH) 0,1 н. раствором NaOH до слабо-розовой окраски, не исчезающей 1 мин. Если фильтрат желтый, титрование проводят со «свидетелем». По количеству затраченной на титрование щелочи вычисляют величину гидролитической кислотности в мг-экв H^+ на 100 г воздушно-сухой почвы.

Пример вычисления. На титрование 50 мл фильтрата, соответствующего 20 г почвы, израсходовано 4 мл 0,1012 н. раствора NaOH . На титрование гидролитической кислотности в 100 г почвы потребуется в 5 раз больше раствора NaOH , следовательно, количество миллилитров NaOH должно быть умножено на 5.

Поскольку при однократной обработке почвы раствором CH_3COONa поглощенный водород вытесняется не полностью, полученную величину умножают на условный коэффициент 1,75.

Следовательно, гидролитическая кислотность будет равна в мг-экв H^+ на 100 г почвы: $0,1012 \cdot 4 \cdot 5 \cdot 1,75 = 3,54$.

Расчет можно упростить, объединив постоянные множители в коэффициент $8,75 = 5 \cdot 1,75$. Если величину гидролитической кислотности требуется выразить количеством миллилитров точно 0,1 н. раствора NaOH , следует полученное число мг-экв разделить на 0,1, так как каждый миллилитр 0,1 н. раствора NaOH соответствует 0,1 мг-экв H^+ .

Реагенты:

1. 1,0 н. раствор $\text{CH}_3\text{COONa} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. Отвешивают на технических весах 136 г трехводного уксуснокислого натрия, растворяют примерно в 500 мл дистиллированной воды, если нужно фильтруют и доводят раствор водой до 1 л. Переливают раствор в склянку, перемешивают и проверяют его рН.

Для этого берут 20–25 мл раствора в фарфоровую чашечку и прибавляют каплю фенолфталеина. Если раствор окрасится в слабо-розовый цвет, что соответствует рН 8,2, раствор пригоден для работы. При отсутствии окраски титруют 0,1 н. раствором NaOH и на основании этого титрования добавляют в раствор необходимое количество щелочи. При интенсивно красной окраске титруют 0,1 н. раствором HCl до слабо-розовой окраски и добавляют в раствор необходимое количество кислоты, чтобы довести рН до 8,2. Раствор сохраняется плохо, поэтому его готовят непосредственно перед использованием.

2. 1%-ный раствор фенолфталеина в этиловом спирте.

3. 0,1 н. раствор NaOH готовят из фиксаля или растворением 4 г х.ч. NaOH в 1 л воды без CO₂. Титр устанавливают по фиксалю H₂SO₄ или перекристаллизованной янтарной кислоте.

1.4. Определение подвижного алюминия по Соколову (Аринушкина, 1970)

Подвижным называют алюминий, который вместе с ионами водорода легко переходит в равновесный раствор при взаимодействии кислых почв (рН<5) с раствором KCl.

Образующийся хлорид алюминия как соль слабого основания и сильной кислоты, гидролизуясь по уравнению



обогащает раствор добавочным количеством водородных ионов.

Избыточное количество Al³⁺ в почвенном растворе токсически действует на многие растения и микроорганизмы, поэтому количественный учет подвижного алюминия в кислых почвах²⁶ необходим, чтобы выявить степень участия его в обменной кислотности и принять меры к его обезвреживанию. При определении подвижного алюминия в торфах пользуются соотношением торфа к воде 1:25.

Алюминий может переходить в почвенный раствор и находиться в ионном состоянии лишь в кислых почвах, при рН>5 алюминий полностью выделяется из раствора в виде Al(OH)₃.

Метод Соколова позволяет одновременно с Al³⁺ определить величину обменной кислотности.

Выполнение определения. На технических весах отвешивают 100 г почвы, пропущенной через сито с отверстиями диаметром 1 мм, и поме-

щают в колбу емкостью 500 мл. Приливают 250 мл 1,0 н. раствора KCl, взбалтывают 1 ч, затем фильтруют через сухой беззольный фильтр.

Берут пипеткой две пробы прозрачного фильтрата по 50 мл каждая и помещают в конические колбочки емкостью 250 мл. Содержание обеих колбочек нагревают до кипения для удаления CO_2 .

В одну из колбочек прибавляют 2–3 капли фенолфталеина и титруют горячий раствор 0,02 н. раствором NaOH до слабо-розовой окраски, не исчезающей 1 мин. Вместо фенолфталеина можно пользоваться бромтимоловым синим и титровать без нагревания до появления синей окраски индикатора.

Пошедшее на титрование этой пробы количество щелочи соответствует суммарному содержанию $\text{H}^+ + \text{Al}^{3+}$, т. е. общей обменной кислотности. Величину обменной кислотности вычисляют следующим образом. Допустим, что на титрование 50 мл вытяжки (20 г почвы) израсходовано 10,20 мл 0,02356 н. раствора NaOH. Обменная кислотность в мг-экв на 100 г почвы равна $0,02356 \cdot 10,20 \cdot 5 \cdot 1,75 = 2,10$, если введена поправка на неполноту вытеснения H^+ .

В другую колбочку прибавляют 3 мл 3,5%-ного раствора фторида натрия для связывания алюминия в комплексный ион по уравнению



Содержимое колбочки хорошо перемешивают, дают осадку отстояться примерно 5 мин и титруют раствор той же щелочью, как и в первый раз. Этим титрованием узнают количество Н-иона, перешедшего непосредственно в раствор. В почвах легкого гранулометрического состава на второе титрование лучше брать 100 мл вытяжки.

По разности миллилитров титрованного раствора NaOH, затраченных на первое и второе титрования, находят содержание водородных ионов эквивалентных подвижному алюминию. Обычно на второе титрование щелочи расходуется меньше, чем на первое. Когда подвижного алюминия в почве нет, на первое и второе титрования расходуется одинаковое количество щелочи.

Содержание подвижного алюминия вычисляют в мг-экв или в мг на 100 г почвы.

Пример вычисления. При титровании первой пробы вытяжки в объеме 50 мл, соответствующем 20 г почвы, израсходовано 10,20 мл 0,02356 н. раствора NaOH; при втором титровании затрачено 6,50 мл той же щелочи.

Следовательно, на титрование ионов водорода, эквивалентных содержанию Al^{3+} , требуется $10,20 - 6,50 = 3,70$ мл щелочи. Содержание подвижного алюминия в мг-экв на 100 г почвы равно $0,02356 \cdot 3,70 \cdot 5 = 0,44$.

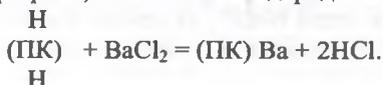
Содержание подвижного алюминия в мг на 100 г почвы соответствует $0,44 \cdot 9 = 3,96$, где 9 – величина мг-экв Al^{3+} .

Реагенты:

1. 1,0 н. раствор KCl.
2. 0,02 н. раствор NaOH.
3. Раствор фенолфталеина или бромтимолового синего.
4. 3,5%-ный раствор NaF. 3,5 г х. ч. фторида натрия растворяют в 100 мл дистиллированной воды без CO_2 . Раствор должен давать с фенолфталеином слабо-розовую окраску. При отсутствии таковой раствор подщелачивают. Если окраска явно розовая, избыток щелочи нейтрализуют раствором HCl.

1.5. Определение обменного водорода по Гедройцу (Аринушкина, 1970)

Обменный водород вытесняют многократной обработкой почвы 1,0 н. раствором $BaCl_2$ до полного вытеснения H-ионов, способных к обмену в условиях опыта, т.е. при pH 6,5. Обменный водород вытесняется по схеме:



Перешедшие в раствор H-ионы определяют титрованием щелочью. Метод позволяет получить прямые данные количественного содержания обменного водорода без применения условного множителя на неполноту его вытеснения.

Содержание обменного водорода, т.е. величина обменной кислотности, характеризует насыщенность почв основаниями и служит показателем степени оподзоливания почв.

Выполнение определения. 1–10 г почвы, пропущенной через сито с отверстиями диаметром 1 мм, помещают в стакан емкостью 100–150 мл (в случае сильнокислых образцов – лесная подстилка или торфянистая почва, навеску берут не больше 1–5 г; при слабой насыщенности навеска почвы должна быть увеличена до 25 г и больше), приливают небольшое количество 1,0 н. раствора $BaCl_2$, перемешивают и после непродолжительного отстаивания декантируют через плотный беззольный фильтр, постепенно перенося на него почву. Обменный водород следует определять в комнате, свободной от паров кислот и аммиака. Вся посуда должна быть тщательно вымыта и высушена; стаканчики, куда помещают навес-

ки, фильтры с воронками и колбы для сбора фильтрата, необходимо ополоснуть раствором BaCl_2 , приготовленного для вытеснения H^+ .

Фильтрат собирают в коническую колбу емкостью 500 мл. Когда объем фильтрата будет равен 300–400 мл, приступают к титрованию первой порции фильтрата. Фильтрат следует оттитровать в день определения.

В фильтрат прибавляют 10–15 капель раствора бромтимолового синего и титруют 0,02 н. раствором NaOH до появления синей окраски. Поскольку окраска индикатора быстро исчезает, прибавляют еще 1–2 капли раствора NaOH , чтобы удостовериться в окончании титрования.

Если на титрование идет больше 1 мл 0,02 н. раствора NaOH , продолжают промывание почвы раствором BaCl_2 .

Выливают из колбы оттитрованную первую порцию фильтрата. Ополаскивают колбу два раза раствором хлорида бария и собирают в нее фильтрат при дальнейшем промывании. Когда объем фильтрата достигнет примерно 300–400 мл, титрование повторяют в тех же условиях, как в первый раз. Повторение титрования ведут до тех пор, пока количество затраченного раствора NaOH превышает 1 мл. Если на титрование указанного объема расходуется меньше 1 мл 0,02 н. раствора NaOH , промывание почвы хлоридом бария прекращают.

Суммируют количество NaOH , затраченного на титрование всех порций фильтрата, и на основании полученной величины вычисляют содержание H^+ в почве.

Пример вычисления. Определение обменного водорода проводили в навеске 5,0000 г воздушно-сухой почвы. При первом титровании фильтрата израсходовано 8,2 мл, 0,02142 н. раствора NaOH , при втором – 1,8 мл, при третьем – 0,6 мл. Всего $8,2 + 1,8 + 0,6 = 10,6$ мл 0,02142 н. раствора NaOH .

Количество обменного водорода в мг-экв на 100 г сухой почвы равно $0,02142 \cdot 10,6 \cdot 20 \cdot K$, где 20 – коэффициент пересчета на 100 г, поскольку навеска равна 5 г; K – коэффициент пересчета на сухую навеску.

Реагенты:

1. 1,0 н. раствор хлорида бария. При массовых определениях приготавливают 10–20 л раствора из расчета 122 г $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ч.д.а. на 1 л раствора. Раствор должен иметь pH 6,5. При более кислой реакции прибавляют 1–2 капли баритовой воды (3,3 г $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ на 100 г воды). Если же раствор имеет более щелочную реакцию, его подкисляют 1–2 каплями 10%-ного раствора HCl . Величину pH раствора определяют индикатором Алямовского, пользуясь цветной стандартной шкалой pH в его приборе или универсальной индикаторной бумажки.

2. 0,02 н. раствор NaOH (или KOH), приготовленный с добавлением $BaCl_2$ для связывания CO_2 .

3. Раствор бромтимолового синего. 0,1 г порошка индикатора растирают в агатовой ступке с 3,2 мл 0,5 н. раствора NaOH до полного растворения, прибавляют 10-15 мл воды и переносят раствор в мерную колбу емкостью 250 мл. Доводят раствор дистиллированной водой до метки, перемешивают и выливают для хранения в склянку из коричневого стекла или хранят в темном месте.

1.6. Определение подвижного алюминия в почве по Соколову (Агрохимические методы исследования почв, 1975)

На многих кислых почвах растения страдают не только от повышенной концентрации H-ионов, но и от повышенного содержания в них подвижного алюминия, легко переходящего в раствор при применении нейтрально-солевых вытяжек из почв. Некоторые растения относительно даже более чувствительны к повышенной концентрации подвижного алюминия в почве, чем к концентрации H-ионов (ячмень, в меньшей степени лен).

Поэтому при изучении вредного действия кислотности почв большой интерес представляет выяснение роли алюминия как фактора кислотности (удельный вес алюминия в титруемой кислотности солевой вытяжки, по-видимому, различен для разных почв).

Простой метод учета количества легкоподвижного, активного алюминия в почве предложен А.В. Соколовым.

Обычный метод определения в почве обменной кислотности с применением 1,0 н. раствора KCl дает возможность установить лишь суммарное количество ионов водорода и алюминия, перешедших в солевую вытяжку в форме HG_1 и $AlCl_3$.

Принцип метода А.В. Соколова заключается в следующем: если к полученному раствору добавить достаточное количество фтористого натрия или калия, то содержащиеся в фильтрате ионы алюминия выпадают в осадок в виде нейтральной комплексной соли – криолита Na_3AlF_6 по реакции



Следовательно, получается возможность определить в растворе в отдельности содержание ионов свободной кислоты (H^+) и алюминия (Al^{3+}), так как, титруя сначала вытяжку в присутствии фенолфталеина (или бромтимолблау) без прибавления фторида натрия, определяют общую обменную кислотность, а потом, протитровав вторую порцию той же вы-

тяжки, после осаждения алюминия фторидом, устанавливают кислотность, вызываемую только поглощенным Н-ионом. По разности легко определить содержание ионов алюминия в нейтральносолевой вытяжке, а, следовательно, и в самой почве – поглощенного алюминия.

Определение общей обменной кислотности. Навеску воздушно-сухой почвы в 100 г помещают в бутылку. Туда же приливают 250 мл 1,0 н. раствора КСl. Содержимое бутылки взбалтывают на ротаторе в течение 1 часа. Для торфяных почв отношение навески к раствору берут не 1:2,5, а 1:5.

Из отфильтрованной через беззольный сухой фильтр вытяжки отмеривают пипеткой 50 мл, которые переносят в коническую колбочку или стаканчик и после 5-минутного кипячения для удаления CO_2 титруют в горячем состоянии 0,01 н. раствором NaOH в присутствии 3–5 капель фенолфталеина до слабо-розового окрашивания. Количество 0,01 н. раствора NaOH, израсходованное при титровании, соответствует суммарному содержанию ионов водорода (свободной кислоты) и ионов алюминия во взятых 50 мл вытяжки, что отвечает общей обменной кислотности в навеске почвы, приходящейся на данный объем фильтрата.

Определение свободной кислоты в солевой вытяжке. Берут второй объем (50 мл) той же отфильтрованной вытяжки, помещают в коническую колбочку и кипятят в течение 5 мин. для удаления CO_2 . Прибавляют 3 мл 3,5%-ного раствора фтористого натрия для связывания в комплекс иона алюминия. Исходный раствор фтористого натрия должен давать слабо-розовую окраску с фенолфталеином: в противном случае он доводится до этой реакции добавлением слабого раствора NaOH (или HCl).

Затем вытяжку титруют на холоду 0,01 н. раствором NaOH в присутствии 3–5 капель фенолфталеина до слабо-розового окрашивания или синего окрашивания с бромтимолблау. (В этом случае 0,01 н. раствора NaOH должно пойти меньше, чем при определении общей обменной кислотности.) Количество щелочи, израсходованное на титрование 50 мл вытяжки, соответствует содержанию в ней свободных водородных ионов без алюминия.

Для выражения обменной кислотности в миллиграмм-эквивалентах на 100 г почвы количество миллилитров 0,01 н. раствора NaOH, израсходованное на титрование, умножается на коэффициент 0,05.

Примечание. Коэффициент 0,05 получается следующим образом. Для титрования было взято 50 мл вытяжки, отвечающей 20 г почвы. Чтобы перейти к 100 г почвы, надо результат умножить на 5, а так как для титрования применяли 0,01 н. раствор NaOH, то для перехода к нормальному (1 мл нормального раствора содержит 1 мг-экв) полученный результат надо разделить на 100. Получаем коэффициент 0,05.

Вычисление содержания алюминия. Содержание алюминия в миллиграмм-эквивалентах на 100 г почвы устанавливается по разности результатов первого и второго титрований, выраженных в миллиграмм-эквивалентах. Для выражения содержания алюминия не в миллиграмм-эквивалентах, а в миллиграммах на 100 г почвы количество миллиграмм-эквивалентов умножают на 9 (эквивалентный вес алюминия).

Описанный метод определения свободной кислоты относится к случаю титрования солевых вытяжек, не содержащих больших количеств железа. В некоторых почвах, однако, возможно наличие железа, переходящего в солевую вытяжку. В присутствии железа результаты определения алюминия не совсем точны, поэтому железо рекомендуется осаждать 6,0 н. раствором NaOH.

В этом случае титрование свободной кислоты можно производить без осаждения железа следующим образом: к определенному объему вытяжки добавлять 3 мл 3,5%-ного раствора NaF; при этом происходит выпадение осадка. По прошествии 15–20 мин., т.е. после окончания выпадения осадка, добавляют 2–3 капли метилрота и титруют 0,02 н. раствором NaOH до начала ослабления красной окраски и перехода ее в оранжевую. Если при этом вновь наблюдается образование осадка, то снова добавляют 3 мл NaF и ожидают несколько минут, после чего окончательно оттитровывают раствор в присутствии бромтимолблау.

Титрование свободной кислоты с фенолфталеином дает преувеличенные результаты; кроме того, окраска от фенолфталеина при стоянии обесцвечивается, так как комплексные соединения железа малоустойчивы при щелочной реакции. Можно все же оттитровать в 1,0 н. KCl вытяжке из почвы до 5 мл 0,1 н. HCl в присутствии железа с точностью до 2%; поэтому при титровании солевых вытяжек, в которых железо присутствует в небольших количествах, можно вполне пренебрегать ничтожной ошибкой, вызываемой наличием в растворе железа.

Количество свободной кислоты можно определить в растворе, в котором определялась обменная кислотность; для этого в раствор добавляют 0,01 н. HCl в количестве, точно равном количеству щелочи, израсходованной при первом титровании. После растворения гидратов полуторных окислов, выпавших при первом титровании, добавляют 3 мл 3,5%-ного раствора NaF и далее титруют, как описано выше.

Особенности различных почв хорошо характеризуются этим методом. Торфянистые почвы, по данным автора, отличаются содержанием большого количества свободной кислоты в солевой вытяжке, между тем как подзолистые почвы и особенно красныеземы содержат много алюми-

ния; в солевых вытяжках из торфянистых почв, кроме H^+ и Al^{3+} , присутствуют и Fe^{3+} .

При использовании метода А.В. Соколова на почвах, богатых подвижным (обменным) алюминием (красноземы и др.), недостаточно прибавить к хлор-калиевой вытяжке из этих почв 3 мл 3,5%-ного раствора фтористого натрия для связывания в комплекс ионов алюминия; по-видимому, необходимо увеличить количество миллилитров добавляемого раствора.

1.7. Вычисление степени насыщенности почв основаниями

Степенью насыщенности почв основаниями называют отношение суммы обменных оснований к емкости поглощения. Она показывает, какую часть всей емкости поглощения занимают обменные основания. Степень насыщенности основаниями – характерный показатель почвы. Эта величина позволяет решать многие вопросы. Особенно большое значение придают ей при обосновании таких мероприятий, как известкование и фосфоритование почв.

Степень насыщенности выражают в процентах и обозначают буквой V . В почвах, не содержащих поглощенного водорода (сероземы, каштановые, бурые почвы, а также карбонатные черноземы), она равна 100%. В почвах с гидролитической кислотностью степень насыщенности меньше 100%. Чем больше в почве поглощенного водорода, тем меньше насыщенность основаниями.

Степень насыщенности кислых почв основаниями вычисляют по формуле:

$$V = \frac{S \cdot 100}{S + H},$$

где V – степень насыщенности почв основаниями, %; S – сумма обменных оснований (мг-экв), вычисленная по арифметической сумме обменных катионов или определенная методом Каппена–Гильковица; H – гидролитическая кислотность, мг-экв.

Пример вычисления. Предположим, что сумма обменных оснований, определенная по Каппену–Гильковицу, равна 3,8 мг-экв, а величина гидролитической кислотности – 4,4 мг-экв. Степень насыщенности почв основаниями:

$$V = \frac{3,8 \cdot 100}{3,8 + 4,4} = 46\%.$$

Степень насыщенности почв основаниями учитывается при решении вопроса о нуждаемости почв в извести и обосновании доз известковых удобрений.

По нуждаемости в извести в зависимости от степени насыщенности основаниями кислые почвы делят на три группы.

I группа – почвы, степень насыщенности основаниями которых 50% и меньше. Такие почвы сильно нуждаются в известковании. Известь вносят в них в первую очередь.

II группа – степень насыщенности основаниями находится в пределах 50–70%. Почвы менее нуждаются в извести, и вопрос об их известковании решается в зависимости от величины рН солевой вытяжки.

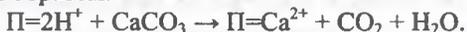
III группа – степень насыщенности основаниями больше 70%. Эти почвы не нуждаются в извести, так как степень кислотности их незначительна. Степень кислотности в процентах при 70% насыщенности равна $100 - 70\% = 30\%$.

Степень насыщенности почв основаниями наряду с определением рН солевой вытяжки, гидролитической кислотности и суммы поглощенных оснований обязательно вычисляется при исследовании кислых почв в целях известкования.

2. КИСЛОТНОСТЬ ПОЧВ И ОЦЕНКА ПОТРЕБНОСТИ В ИЗВЕСТИ

Неблагоприятное воздействие почвенной кислотности на культурные растения устраняют известкованием. При этом Ca^{2+} вытесняет из ППК обменные ионы водорода и алюминия, а CO_3^{2-} нейтрализует H^+ -ионы, как вытесненные из ППК, так и появившиеся в системе при гидролизе алюминия. Таким образом, можно считать, что кальций, насыщая ППК, нейтрализует твердые фазы почвы, а карбонат-ионы – кислотность жидкой фазы.

Суммарно взаимодействие кислой почвы с известью можно представить следующим образом:



Потребность почв в извести (ППИ) не является строгим научным термином, он удобен как термин рабочий. Как правило, под ППИ в агрономической практике понимают количество извести, которое необходимо внести в почву для получения максимального экономического эффекта при выращивании конкретной культуры на конкретной почве. ППИ зависит от многих факторов – от выращиваемой культуры, свойств почвы и известкующих материалов, применяемой агротехники.

Вследствие того, что ППИ зависит от многих факторов, она надежно может быть определена в полевом опыте. Но этот способ при массовых определениях непригоден. Поэтому ППИ оценивают в лабораторных условиях и часто основываются на показателях кислотности почв. В частности, разработаны группировки почв по ППИ в зависимости от величин pH_{KCl} .

Однако pH солевой суспензии фактическую ППИ характеризует весьма приблизительно, так как влияние почвенной кислотности на растения проявляется в зависимости от свойств почвы, ее гранулометрического состава, содержания гумуса и пр. Учесть все факторы, по-видимому, невозможно. Тем не менее, разработаны группировки почв по ППИ в зависимости от pH_{KCl} степени насыщенности почвы основаниями, их гранулометрического состава.

ППИ оценивают по величине потенциальной кислотности, как обменной, так и гидролитической (pH -зависимой). Наиболее опасной для культурных растений является обменная кислотность, так как она, во-первых, связана с наиболее сильными кислотными компонентами и, во-вторых, она может проявиться в почве при увеличении концентрации солей в почвенном растворе, например при внесении удобрений.

Известкование по величине обменной кислотности имеет целью уменьшить подвижность токсичных элементов, главным образом алюминия. Однако величина рН при этом остается на уровне приблизительно 5,5 единиц, в этих условиях высока подвижность марганца, токсичного в высоких концентрациях для растений. В России оценка ППИ по обменной кислотности практикуется не часто. Этот способ оценки ППИ применяют главным образом к тропическим почвам, в которых обменная кислотность на 90% обусловлена алюминием.

Значительно чаще определение ППИ основывают на показателях гидролитической (рН-зависимой) кислотности. С этой целью используют как традиционные методы оценки рН-зависимой кислотности, так и специальные приемы: инкубацию почвы с известью, потенциометрическое титрование почвенных суспензий основаниями, уравнивание с буферными растворами.

В России расчет доз извести, или ППИ, проводят по величине гидролитической (рН-зависимой) кислотности, определяемой с помощью 1 М раствора CH_3COONa , в США и странах Европы – с помощью раствора BaCl_2 – ТЭА. Зная гидролитическую кислотность, или количество миллимолей эквивалентов кислотных компонентов в 100 г почвы, мощность известкуемого слоя в сантиметрах, плотность его сложения в граммах на сантиметр в кубе, рассчитывают ППИ по уравнению:

$$\text{ППИ т/га} = \frac{H_r \cdot 10^8 \cdot h \rho 50}{100 \cdot 10^6 \cdot 10^3}$$

где H_r – гидролитическая кислотность, ммоль(+)/100 г почвы; h – мощность слоя, см; ρ – плотность сложения почвы, г/см³; 50 – молярная масса эквивалента карбоната кальция (1/2CaCO₃).

2.1. Вычисление доз извести для известкования кислых почв

Величина рН солевой вытяжки позволяет разделить почвы по степени нуждаемости их в извести на следующие группы. Величину рН водной вытяжки (суспензии) не принимают во внимание при установлении нуждаемости почв в извести по той причине, что эта величина изменчива и незначительна, к тому же содержание ионов водорода в почвенном растворе составляет всего лишь 1–2%.

Группы pH	Категория почв	Нуждаемость в извести
I. 4,5 и ниже	сильнокислые	сильная
II. 4,5–5,0	среднекислые	средняя
III. 5,0–5,5	слабокислые	слабая
IV. >5,5	близкие к нейтральным	не нуждаются

В производственных условиях дозы извести часто устанавливают по величине pH солевой вытяжки. Более точно дозы извести устанавливают по величине гидролитической кислотности, дающей наиболее полное представление о величине кислотности почвы. При известковании почв полей севооборота со льном и картофелем, чувствительным к извести, а также торфяных и заболоченных почв, дозы извести рассчитывают по величине обменной кислотности, устанавливаемой титрованием.

Точные дозы извести необходимы для полной нейтрализации почвенной кислотности, что имеет особое значение при постановке опытов с удобрениями.

Вычисление доз извести по гидролитической кислотности производят следующим образом: вычисляют содержание Н-ионов гидролитической кислотности в пахотном горизонте почвы. Для такого расчёта мощность пахотного горизонта принимают равной 20 см, а объемный вес равным 1,5, что соответствует объемному весу пахотного горизонта подзолистой тяжелосуглинистой почвы. Поскольку величина объемного веса различных почв различна, для точности расчета необходимо определить его для той почвы, для которой вычисляют дозы извести.

По этим данным вес пахотного горизонта на площади 1 га равен $1,5 \cdot 20 \cdot 100000000 = 300000000$ г, или 300000 кг, где 100000000 – число квадратных сантиметров на площади в 1 га.

Предположим, что полная, т.е. вычисленная с применением коэффициента 1,75, гидролитическая кислотность равна 5,4 мг-экв на 100 г почвы. В 1 кг этой почвы содержание Н-ионов равно 54 мг-экв, т.е. 54 мг, или 0,054 г H^+ , а в пахотном горизонте на площади 1 га количество поглощенного водорода будет равно:

$$0,054 \cdot 3\ 000\ 000 = 162\ 000 \text{ г, или } 162 \text{ кг.}$$

Ионы водорода нейтрализуются по схеме $2H^+ + CaCO_3 = Ca^{2+} + H_2O + CO_2$, т.е. на 1 мг H^+ затрачивается 50 мг $CaCO_3$, а на 1 кг H^+ потребуется 50 кг $CaCO_3$.

Следовательно, на нейтрализацию 162 кг Н-ионов, содержащихся в пахотном горизонте, требуется $162 \cdot 50 = 8100$ кг, т.е. 81 ц/га, или 8,1 т/га $CaCO_3$. Вычисление доз извести в т/га можно упростить, умножив вели-

чину гидролитической кислотности в мг-экв на коэффициент 1,5, т.е. $5,4 \cdot 1,5 = 8,1$ т/га CaCO_3 .

Коэффициент 1,5 получают следующим образом. Как показывает приведенное выше уравнение, 50 мг CaCO_3 эквивалентны 1 мг H^+ , т.е. 1 мг-экв гидролитической кислотности. Поскольку гидролитическая кислотность вычислена на 100 г почвы, а требуется знать количество CaCO_3 для нейтрализации кислотности всего пахотного горизонта на площади 1 га, 50 следует умножить на $\frac{3000000000}{100}$, т.е. на 30000000. Чтобы перевести миллиграммы CaCO_3 в тонны, полученную величину делят на 1000000000, в результате чего получают $\frac{50 \cdot 30000000}{1000000000} = 1,5$.

Когда в качестве известкового удобрения пользуются гашеной известью $\text{Ca}(\text{OH})_2$, дозу вычисляют, пользуясь коэффициентом 1,11; для расчета доз едкой извести CaO коэффициент равен 0,84.

Вычисленную по гидролитической кислотности дозу перечисляют затем в тонны на гектар известкового удобрения по формуле:

$$\frac{\text{доза CaCO}_3 \times 100}{\% \text{CaCO}_3 \text{ в удобрении}} \quad \text{или} \quad \frac{\text{доза CaO} \times 100}{\% \text{CaO в удобрении}}$$

Содержание CaCO_3 или CaO в известковых удобрениях определяют по углекислоте карбонатов или растворяют навеску в HCl 1:5 и определяют Ca^{2+} комплексонометрическим методом.

2.2. Использование показателей кислотности для определения потребности почв в известковании

Характеристика почв по их кислотности. Руководствуясь показаниями рН, почвы по кислотности, как уже указывалось, можно разделить на сильнокислые, среднекислые, слабокислые и близкие к нейтральным. Обычно чем кислее почвы по данным рН солевых вытяжек (здесь и ниже «рН солевых вытяжек» выражает значение рН в вытяжках из почвы, приготовленных на 1,0 н. растворе KCl при отношении почвы к раствору, равном 1 : 2,5. Для торфяных почв берут более высокое отношение навески почвы к раствору (1:10 и выше).

Кислотность почв может быть охарактеризована также степенью их насыщенности основаниями *V*.

В соответствии с этим была предложена схема потребности в зависимости различных по гранулометрическому составу почв в зависимости от их насыщенности основаниями (табл. 4).

Таблица 4

Оценка потребности в извести различных почв в зависимости от pH и степени насыщенности основаниями

Почвы	Потребность в известковании							
	Сильная		Средняя		Слабая		Отсутствует	
	pH в KCl	V, %	pH в KCl	V, %	pH в KCl	V, %	pH в KCl	V, %
Подзолистые тяжело- и среднесуглинистые легкосуглинистые	5,0	45	5,0-5,5	45-60	5,5-6,0	60-70	6,0	70
	4,5	50	4,5-5,0	50-65	5,0-5,5	65-75	5,5	75
	4,0	55	4,0-4,5	55-70	4,5-5,0	70-80	5,0	80
супесчаные и песчаные	5,0	35	5,0-5,5	35-55	5,0-6,0	55-65	6,0	65
	4,5	40	4,5-5,0	40-60	5,0-5,5	60-70	5,5	70
Заболоченные торфянистые и торфянисто-болотные	4,0	45	4,0-4,5	45-55	4,5-5,0	65-75	5,0	75
	5,0	30	5,0-5,5	30-45	5,5-6,0	45-55	6,0	50
	4,5	35	4,5-5,0	35-50	5,0-5,5	50-60	5,5	60
	4,0	40	4,0-4,5	40-55	4,5-5,0	55-65	5,0	65
	3,5	35	3,5-4,2	35-55	4,2-4,8	55-65	4,8	65

Приведенная в табл. 4 характеристика почв была сопоставлена с результатами полевых опытов, проведенных на почвах северо-западной зоны. Эти опыты показали сходимость данных о степени насыщенности почв основаниями с полевыми опытами в 52-88% случаев; по данным же величины pH солевых вытяжек эта сходимость составляла от 39 до 86%, причем более или менее отчетливо обособляются лишь почвы, не требующие известкования (с pH > 5,5). Наибольшее расхождение между результатами полевых опытов с известкованием и данными pH солевых вытяжек отмечено для слабокислых почв с pH солевой вытяжки от 5,0 до 5,5. Поэтому для таких почв полезно определять, кроме pH солевых вытяжек, также степень их насыщенности основаниями. В табл. 5 дана характеристика кислотности почв с учетом обоих факторов, т.е. величины pH солевой вытяжки и степени насыщенности основаниями.

Характеристика кислотности почв по данным рН солевых вытяжек
и степени насыщенности почв основаниями

Степень насыщенности почв основаниями, %		рН в КCl суспензии	Обменная кислотность, мг-экв на 100 г почвы	Степень кислотности почв
Легкие почвы	Тяжелые почвы			
—	—	<4,5	>1,0	Очень сильнокислые
—	—	<4,5	<1,0	Сильнокислые
—	—	4,6–5,0	—	Среднекислые
<60	<75	5,1–5,5	—	Слабокислые
>60	>75	5,6–6,0	—	Ближкие к нейтральным
—	—	>6,0	—	Нейтральные

Известкование следует проводить с учетом не только отдельных культур севооборота, но и интересов всего хозяйства в целом, т.е. с учетом комплекса природных и хозяйственных факторов, свойств почв, состава культур в севообороте, биологических особенностей сельскохозяйственных растений, их чувствительности к почвенной кислотности, применяемой системы удобрений, экономических факторов и т.д.

Подвижные соединения алюминия и марганца в почве. Вредное влияние кислотности на развитие растений проявляется сильнее в почвах, содержащих много подвижного (обменного) алюминия. Токсическое действие алюминия, по данным вегетационных опытов, особенно сильно проявляется на льне, ячмене, яровой пшенице; очень чувствительны к Al³⁺, и к Н-ионам сахарная свекла, горчица; наименее токсичны ионы алюминия для овса.

При содержании подвижного алюминия до 2 мг на 100 г почвы клевер развивается нормально; при 3 и 4 мг алюминия начинается угнетение клевера. Это угнетение весьма значительно при 6–8 мг подвижного алюминия. Дальнейшее увеличение количества активного алюминия в почве вызывает резкое снижение процента клевера в травосмеси и в большинстве случаев его полное выпадение.

Наряду с алюминием токсическое действие на растения оказывает поглощенный и воднорастворимый марганец, появляющийся в почвах в условиях недостатка аэрации при рН солевой вытяжки менее 5,0. При содержании в воднорастворимой форме более 1–2 мг и в поглощенном состоянии более 6 мг на 100 г почвы марганец оказывает токсическое действие на клевер и особенно на люцерну.

При характеристике почв по их кислотности имеет значение глубина залегания в них карбонатов. При одинаковых показателях кислотности в

пахотном слое почвы с близким залеганием карбонатов (до 100–125 см) должны в общем рассматриваться как менее кислые, чем почвы с более глубоким залеганием карбонатов.

Известкование по гидролитической кислотности. При правильной системе удобрения известкование должно нейтрализовать главным образом обменную кислотность почв; но обычно вследствие плохого перемешивания извести с почвой и в особенности при наличии в севообороте растений с повышенной чувствительностью к кислотности почв (см. ниже) приходится вносить известковые удобрения в больших количествах, чем рассчитано теоретически. Поэтому дозы извести исчисляются исходя из величины гидролитической кислотности почв (0,75 гидролитической кислотности, 0,5 и т.д.) или по кривым титрования (см. выше метод Ремезова).

Нередко высказывается предположение, что определение доз извести по кривым титрования является наиболее точным, позволяющим дозировать известь в соответствии с требованиями отдельных сельскохозяйственных культур к реакции почвы. Приходится, однако, отметить, что точность метода определения доз извести по кривым титрования несколько снижается вследствие необходимости введения и в данном случае условного полевого коэффициента, величина которого колеблется. Требование высокой точности дозирования извести вообще трудно выполнимо хотя бы из-за наличия в севообороте различных по отношению к извести растений.

Применение в севообороте в отдельные годы разных удобрений, различная степень перемешивания извести с почвой в разные сроки после известкования, различия по годам метеорологических условий и другие причины, несомненно, по-разному влияют на эффективность извести и, следовательно, также не дают возможности предъявлять слишком большие требования к точности установления доз извести в практических условиях. По-видимому, при установлении доз извести необходимо стремиться к точности около 5–10 ц/га.

Известкование почв в севообороте. Сильнокислые почвы надо известковать в обязательном порядке, во всех севооборотах, независимо от их специализации, так как без этого на них нельзя обеспечить получение высокого и устойчивого урожая сельскохозяйственных культур. Широко следует применять известкование также на среднекислых почвах; это дает значительные прибавки урожая трав и последующих культур севооборотов и облегчает освоение на этих почвах севооборотов с правильным травосеянием. При небольших затратах на известкование следует известковать и слабокислые почвы. Лишь на легких слабокислых почвах

в специализированных картофельных севооборотах (особенно с посевом сидератов на зеленое удобрение) известкование излишне, так как, не оказывая сильного положительного влияния на урожай трав, может ухудшить рост сидератов (люпина, сераделлы) и оказать отрицательное влияние на урожай и качество картофеля. Урожай злаковых повышается от извести и на среднекислых почвах, а при полных и более высоких дозах извести – и на слабокислых, главным образом, вследствие мобилизации питательных веществ в подзолистых почвах под влиянием извести.

Отношение отдельных групп сельскохозяйственных растений к кислотности почвы и известкованию показано в табл. 6.

При установлении доз извести и способов ее внесения должна приниматься во внимание специализация севооборота. В настоящее время дозы извести устанавливаются, в основном, исходя из размера гидролитической кислотности почв или по разработанной в ВИУАА таблице доз извести, доводящих почвы до оптимальной для большинства сельскохозяйственных растений слабокислой реакции (рН солевой вытяжки 5,6–5,8 и водной 6,0–6,5). Эти дозы извести указаны в таблице. 6 для разных по степени кислотности и по гранулометрическому составу почв при содержании в них органического вещества не выше 2–3%.

Указанные в таблице дозы составлены с учетом зависимости между величиной рН солевых вытяжек и обменной и гидролитической кислотностью для почв с близким гранулометрическим и минералогическим составом при близком содержании в них органического вещества и соответствуют примерно гидролитической кислотности подзолистых почв.

Пользование приведенной таблицей упрощает определение доз извести в производственных условиях колхозов и совхозов. В работах научно-исследовательских учреждений при установлении доз извести можно исходить также из данных обменной и гидролитической кислотности или из кривых титрования почв.

Указанные в табл. 7 дозы извести (полные дозы) вносят на поля и участки, на которых в ближайшие одну-две ротации не будет возделываться лен, а на легких почвах и картофеле. Дозы извести в льняных севооборотах на участках, где будет возделываться лен, должны быть уменьшены до $\frac{1}{2}$ – $\frac{1}{3}$ от полных доз, так как более высокие дозы извести могут понизить урожай льносемена, ухудшить качество льноволокна и его выход. Примерно в таких же дозах известь должна применяться на легких почвах в севообороте с большим процентным содержанием картофеля.

Наконец, в специализированных картофельных севооборотах известь следует вносить на сильнокислых легких почвах в малых дозах (5–10 ц/га

CaCO₃) под многолетние травы, а на среднекислых почвах с семенами клевера в микродозах (до $\frac{3}{4}$ ц/га CaCO₃); в смеси же с минеральными удобрениями – в количествах, необходимых для их нейтрализации. При более высоких дозах извести на легких почвах может понизиться урожай картофеля и ухудшиться его качество (может увеличиться пораженность паршой и понизиться процент крахмала).

Таблица 6
Отношение растений к кислотности почв и известкованию

Отношение к кислотности почв и известкованию	Группа сельскохозяйственных культур					
	Зерновые	Кормовые	Технические	Овощные и картофель	Плодово-ягодные	Сидераты
Переносят слабую, среднюю и сильную кислотность почв, отзываются главным образом на известкование очень сильнокислых почв	–	–	–	Картофель, редька	Малина	Люпин однолетний, сераделла
Переносят слабую и среднюю кислотность почв, отзываются на известкование сильнокислых почв	Овес, озимая рожь, просо, гречиха, кукуруза	Турнепс, брюква, Тимофеевка, овсяница	Подсолнечник, лен	Морковь, огурцы, томаты, репа	Крыжовник, груша, яблоня, земляника	–
Переносят слабую кислотность почв, отзываются на известкование главным образом сильно- и среднекислых почв	Ячмень, яровая и особенно озимая пшеница	Кормовая свекла, кормовая капуста, лядвенец	Конопля, коксагыз	Столовая свекла, капуста, лук	Вишня, слива, смородина	–
Понижают урожай и отзываются на известкование даже при слабой кислотности почв	–	Клевер и особенно люцерна, донник, рапс	Сахарная свекла, горчица, мак	–	–	–

Дозы углекислой извести, т/га

Механический состав почв	Реакция почв и pH солевой вытяжки					
	Сильнокислая	Среднекислая		Слабокислая		
	4,5 и меньше	4,6	4,8	5,0	5,2	5,4-5,5
Супесчаные						
и легкосуглинистые	5,0	4,5	4,0	3,5	3,0	2,5
Среднесуглинистые	6,0	5,5	5,0	4,5	4,0	3,5
Тяжелосуглинистые	8,0	7,5	6,5	5,5	5,0	4,5

Слабокислые легкие почвы в специализированных картофельных севооборотах, как правило, не известкуют.

Влияние гранулометрического состава почвы, емкости обмена и органического вещества на действие извести. Данные вегетационных опытов показывают, что на почвах с малой величиной емкости катионного обмена, в частности на легких малобufferных почвах, вредное влияние кислотности проявляется сильнее, чем на почвах с большей емкостью обмена, в частности на урожай культур, наиболее чувствительных к почвенной кислотности, при низких величинах pH солевых вытяжек проявляется сильнее на почвах с меньшей емкостью обмена (например, на более легких почвах), чем на почвах с противоположными свойствами. При более высоких величинах pH такая зависимость не наблюдается. При культуре малочувствительных к кислотности растений известь дает более высокие прибавки урожая на тяжелых кислых почвах по сравнению с легкими, так как в этом случае большое положительное значение имеет усиление мобилизации питательных веществ и некоторое улучшение физических свойств почв.

При одинаковых величинах pH солевых вытяжек присутствие в почвах подвижного алюминия увеличивает токсическое действие кислотности на растения; однако интенсивность этого токсического действия алюминия зависит от содержания органического вещества в почвах: последнее, связывая алюминий, уменьшает его подвижность и ослабляет токсичность для растений. Отмечается, что органическое вещество ослабляет вредное влияние кислотности и на почвенные микроорганизмы.

При одинаковых величинах pH солевых вытяжек присутствие в почвах подвижного алюминия увеличивает токсическое действие кислотности на растения; однако интенсивность этого токсического действия алюминия зависит от содержания органического вещества в почвах: последнее, связывая алюминий, уменьшает его подвижность и ослабляет токсичность для растений. Отмечается, что органическое вещество ослабляет вредное влияние кислотности и на почвенные микроорганизмы.

Известкование и система удобрений. Помимо гранулометрического состава почв и содержания в них органического вещества, токсичность почвенной кислотности для растений зависит также от применения удобрений и от количества содержащихся в почвенном растворе оснований — кальция и магния. Известно, что присутствие кальция ослабляет токсичность для растений ионов водорода и алюминия в физиологических опытах, а присутствие фосфора, связывающего Al^{3+} , Mn^{2+} и другие ионы, снижает вредное действие H^+ и Al^{3+} .

На сильнокислых почвах легкого гранулометрического состава, особенно при систематическом внесении кислых форм минеральных удобрений, может проявиться недостаток магния для растений. Поэтому на указанных почвах особенно высокий эффект дают магнийсодержащие известковые удобрения. Значительные прибавки урожаев культур, малочувствительных к почвенной кислотности (овса, картофеля и др.), могут давать на этих почвах и нейтральные соли магния, внесение которых на легких кислых почвах ни в какой мере не может заменить известкование.

Значительное влияние на эффективность известкования оказывает внесение в почву органических и минеральных удобрений. По данным полевых опытов, эффективность внесения извести под озимую рожь, овес и некоторые другие малочувствительные к кислотности растения на фоне NPK может снизиться по сравнению с действием извести на навозном фоне или без удобрений.

Повышение эффективности известкования под эти растения при внесении NPK возможно главным образом на сильнокислых почвах и в случаях систематического внесения кислых форм минеральных удобрений.

Под наиболее чувствительными к кислотности растениями (клевер, люцерна, кормовые корнеплоды, озимая пшеница, капуста и свекла) на кислых и особенно сильнокислых почвах при внесении NPK действие извести на урожай усиливается. В известной степени это зависит от нейтрализации почвенной кислотности, возникшей под влиянием применения кислых форм минеральных удобрений. Кроме того, улучшение условий питания растений при внесении удобрений увеличивает их отзывчивость на нейтрализацию избыточной кислотности. Поэтому и при внесении навоза (а не только NPK) эффективность известкования под наиболее чувствительные к кислотности культуры нередко повышается. Этому содействует и усиление в почве полезных для растений микробиологических процессов при внесении в нее навоза и извести. Повышение эффективности известкования может быть обусловлено и содержанием в навозе основных питательных элементов.

Заметное влияние на оптимальную для сельскохозяйственных растений реакцию почв и, следовательно, на дозы вносимой извести оказывает применение борных удобрений. При малом содержании подвижных соединений бора на неокультуренных кислых почвах дозы извести должны быть ниже, чем на окультуренных, так как на первых увеличение доз извести без внесения борных удобрений приводит иногда к снижению урожая льна, картофеля, кормовых корнеплодов и некоторых других сельскохозяйственных культур и к ухудшению их качества, вероятно, вследствие недостатка усвояемого бора. При пониженной растворимости извести (например, при недостаточной тонкости ее частиц) оптимальные дозы последней, естественно, должны быть увеличены.

3. ЩЕЛОЧНОСТЬ ПОЧВ. СПОСОБЫ ОЦЕНКИ

Щелочность почв традиционно связывают с анионами слабых минеральных (S^{2-} , PO_4^{3-} , CO_3^{2-} , $HSiO_3^-$, $H_2BO_3^-$, HS^- , HPO_4^{2-} , HCO_3^-) и относительно более сильных, главным образом органических, кислот. Эти анионы проявляют свойства акцепторов протонов или оснований; при взаимодействии с водой они принимают от нее протон и в растворе появляется гидроксид-ион. Уравнения и константы равновесия реакций приведены в табл. 8. Константы основности свидетельствуют, что степень возможного влияния анионов на pH увеличивается от анионов органических кислот и гидрокарбонат-ионов к сульфид-ионам по мере роста констант основности. Как уже отмечалось, в слабозасоленных почвах акцептором протонов может быть содержащий обменный натрий почвенный поглощающий комплекс, который взаимодействует с водой подобно соли слабой кислоты.

Таблица 8

Уравнения и константы равновесия реакций

Уравнения реакций	pK_b
$S^{2-} + H_2O \rightleftharpoons HS^- + OH^-$	1,10
$PO_4^{3-} + H_2O \rightleftharpoons HPO_4^{2-} + OH^-$	1,65
$CO_3^{2-} + H_2O \rightleftharpoons HCO_3^- + OH^-$	3,67
$HSiO_3^- + H_2O \rightleftharpoons H_2SiO_3 + OH^-$	4,29
$H_2BO_3^- + H_2O \rightleftharpoons H_3BO_3 + OH^-$	4,80
$Al(H_2O)_2(OH)_4^- + H_2O \rightleftharpoons Al(H_2O)_3(OH)_3^0 + OH^-$	5,90
$HS^- + H_2O \rightleftharpoons H_2S + OH^-$	6,80
$HPO_4^{2-} + H_2O \rightleftharpoons H_2PO_4^- + OH^-$	6,98
$HCO_3^- + H_2O \rightleftharpoons H_2CO_3 + OH^-$	7,64
$RCOO^- + H_2O \rightleftharpoons RCOOH + OH^-$	—

Все приведенные в таблице компоненты взаимодействуют с кислотой при титровании по метиловому оранжевому и включаются в величину общей щелочности. При титровании по фенолфталеину с кислотой взаимодействуют лишь те основания, pK_b которых меньше 6.

3.1. Актуальная щелочность и ее оценка

Активность OH^- -ионов в жидких фазах почв, или актуальную щелочность, оценивают, измеряя pH различных почвенных систем: почвенных растворов, насыщенных водой почвенных паст, водных почвенных суспензий (1:1; 1:2,5; 1:5; 1:10). В России традиционно измеряют pH суспензий с соотношением почва-вода 1:2,5. Однако при анализе засоленных почв методом водной вытяжки pH может быть измерен в суспензиях, приготовленных для получения водных вытяжек при соотношении почвы и воды 1:5 (ГОСТ 26423-85). Во многих случаях при анализе разных систем одной и той же почвы получают разные значения pH. Разные значения получают при измерении pH паст и суспензий, при измерении pH паст и суспензий и фильтратов из паст и суспензий. Изменение pH при фильтровании суспензий и получении водных вытяжек может быть связано не столько с влиянием суспензионного эффекта, сколько со смещением карбонатных равновесий. Практически одинаковые значения pH суспензий и водных вытяжек получают лишь при анализе содовых солончаков и почв, содержащих бораты. Водные вытяжки из этих почв обладают достаточно высокой буферной способностью, обусловленной, например, присутствием в вытяжке слабой борной кислоты и борат-ионов.

Несмотря на то, что состав компонентов, обуславливающих щелочность почв, может иметь достаточно сложную структуру, основную роль в формировании и проявлении щелочности почв играют карбонатные ионы. Они присутствуют практически во всех почвах и за исключением почв, содержащих бораты и сульфиды, обуславливают их pH.

Карбонатные и карбонатно-кальциевые равновесия, их влияние на уровни показателей щелочности (Воробьева Л.А., 1998)

Карбонатные ионы присутствуют в почвах в виде легкорастворимых солей (Na_2CO_3 , NaHCO_3) и в виде труднорастворимых соединений (CaCO_3). В соответствии с растворимостью соединений карбонатные ионы переходят из твердых фаз почвы в почвенный раствор, а в условиях проведения анализа – в жидкие фазы паст и суспензий.

В растворах соотношение CO_3^{2-} и HCO_3^- -ионов зависит от парциального давления диоксида углерода газовых фаз почвенных систем (P_{CO_2}) – реальных почв, насыщенных водой почвенных паст и водных почвенных суспензий. На рис. 4 показаны соотношения P_{CO_2} , pH и карбонатной ($\text{CO}_3^{2-} + \text{HCO}_3^-$) щелочности в системах, содержащих легкорастворимые

карбонаты натрия и труднорастворимый карбонат кальция, рассчитанные по математической программе.

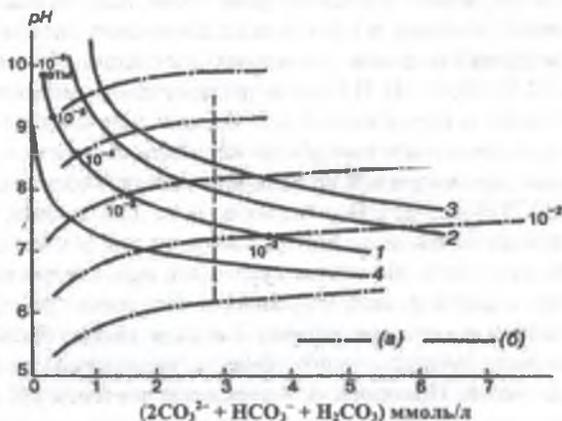


Рис. 4. Соотношение P_{CO_2} , pH, $2CO_3^{2-} + HCO_3^- + H_2CO_3$ в карбонатно-натриевых (а) и карбонатно-кальциевых (б) системах

Расчеты показывают, что в системах, содержащих карбонат и гидрокарбонат натрия, при любом заданном P_{CO_2} с увеличением концентрации карбонатных ионов наблюдается некоторый рост pH (штрихпунктирные линии на рис. 4). При заданной концентрации карбонатных ионов к росту pH приводит уменьшение P_{CO_2} (пунктирная линия на рисунке). Например, при P_{CO_2} газовой фазы системы, равном 0,1 атм, и концентрации карбонатных ионов 2,8 ммоль(-)/л (при такой карбонатной щелочности водной вытяжки содержание карбонатных ионов составляет 1,4 ммоль(-)/100 г почвы – уровень, принятый за неблагоприятный для растений) pH соответствует 6,2. При той же концентрации карбонатов и уменьшении P_{CO_2} до 0,003 атм. pH увеличивается до 7,7, а при P_{CO_2} , равном 0,0003 атм., достигает 8,7. Таким образом, расчет показывает, что уменьшение P_{CO_2} может привести к заметному увеличению pH растворов карбонатов натрия или других легкорастворимых карбонатов.

Парциальное давление CO_2 , соответствующее 0,1 атм, может быть реализовано в почвах при затоплении. Парциальное давление CO_2 , равное 0,003 атм, соответствует среднему значению в газовых фазах почв, а P_{CO_2} , равное 0,0003 атм, соответствует атмосферному.

Изменение pH при изменении P_{CO_2} связано со смещением карбонатных равновесий:



При уменьшении Pso_2 равновесие сдвигается в сторону образования CO_3^{2-} , что приводит к росту pH вследствие того, что CO_3^{2-} является более сильным акцептором протонов или более сильным основанием, чем HCO_3^{2-} . При увеличении Pso_2 равновесие сдвигается влево, в сторону образования HCO_3^{2-} , менее сильного основания, и pH уменьшается. Если в карбонатно-натриевых системах (КНС) при изменении Pso_2 меняется pH, а число миллимолей эквивалентов карбонатных ионов остается на прежнем уровне (пунктирная линия на рис. 4), то в карбонатно-кальциевых системах (ККС) при изменении Pso_2 меняется как pH, так и уровень карбонатной щелочности.

В ККС так же, как и в КНС, при уменьшении Pso_2 равновесие сдвигается в сторону образования CO_3^{2-} , и наблюдается рост pH. Но в связи с тем, что в ККС присутствует кальций, который реагирует с CO_3^{2-} с образованием труднорастворимого карбоната кальция, уменьшается концентрация карбонатных ионов, или карбонатная щелочность. Таким образом, в ККС при уменьшении Pso_2 наблюдается рост pH и уменьшение карбонатной щелочности. Увеличение Pso_2 в КНС приводит к уменьшению pH, а в ККС – к уменьшению pH и росту карбонатной щелочности, связанному с увеличением растворимости кальцита.

Изменение Pso_2 и, как следствие, соответствующее изменение pH и карбонатной щелочности может происходить как в реальных почвах в природной обстановке, так и при проведении анализа почв. В естественных условиях в период высокой биологической активности и при увеличении Pso_2 значение pH карбонатных почв может опуститься ниже 7, в сухой период в результате снижения биологической деятельности и Pso_2 значение pH увеличивается. Затопляемые содовые почвы при Pso_2 , равном 0,1 атм., могут иметь pH ниже 7.

В условиях анализа почв по мере увеличения соотношения воды и почвы, например при переходе от пасты к суспензии (1:5), наблюдается рост pH и уменьшение карбонатной щелочности вследствие разбавления и уменьшения Pso_2 в газовых фазах почвенных систем. Наибольшие различия между pH паст и суспензий (1:5) характерны для карбонатных песчаных почв в связи с наибольшей разницей в количестве воды, добавляемой к почве при получении насыщенной водой пасты и водной почвенной суспензии.

Наиболее высокие значения pH суспензий (1:5) не содержащих соду почв также свойственны песчаным разновидностям. Это связано главным образом с меньшими по сравнению с почвами тяжелого гранулометриче-

ского состава площадью поверхности почвенных частиц и количеством адсорбированного диоксида углерода и, следовательно, с меньшим парциальным давлением CO_2 в газовых фазах суспензий песчаных почв.

Резкое увеличение рН суспензий по сравнению с пастами используют в качестве одного из диагностических показателей солонцеватости почв. В слабозасоленных солонцовых горизонтах увеличение рН при разбавлении почв водой может быть связано с усилением гидролиза содержащего обменный натрий ППК. Причины и размеры увеличения рН при разбавлении могут быть разными, поэтому изменение рН трудно прогнозировать. Зависимость между рН суспензии (1:5) и насыщенной водой почвенной пасты такова, что не может быть удовлетворительно предсказана по результатам одного из определений.

Взаимосвязь P_{CO_2} , рН и карбонатной щелочности в карбонатно-кальциевых системах показана на рис. 4 сплошными линиями. Линия 1 характеризует систему $\text{CaCO}_3\text{-CO}_2\text{-H}_2\text{O}$; линия 2 отражает изменения рН и карбонатной щелочности, связанные с увеличением ионной силы до 0,25 моль/л при введении в систему хлорида натрия. При той же ионной силе, обусловленной сульфатом натрия, соотношение рН и карбонатной щелочности в карбонатно-кальциевой системе характеризует линия 3. Изменение показателей щелочности при введении в систему сульфата натрия связано с образованием сульфатного комплекса кальция ($\text{Ca}^{2+} + \text{SO}_4^{2-} = \text{CaSO}_4^0$, $\lg K_{\text{уст}} = 2,34$), которое приводит к увеличению растворимости кальцита и росту рН и карбонатной щелочности ($\text{Щ}_{\text{карб}}$).

Введение гипса в карбонатно-натриевые и карбонатно-кальциевые системы приводит к уменьшению как карбонатной щелочности, так и рН вследствие увеличения концентрации кальция и осаждения карбонатов в виде CaCO_3 .

Выявленные расчетным путем тенденции в изменении P_{CO_2} , рН и $\text{Щ}_{\text{карб}}$ в системах, содержащих карбонаты натрия и кальцит, находят экспериментальное подтверждение. Они могут быть использованы при интерпретации результатов исследования щелочности почв и прогнозе ее изменения при смене условий.

3.2. Общая щелочность и ее структура

Несмотря на то, что щелочность может быть обусловлена разными компонентами, проявляющими свойства оснований, традиционно считают, что она обусловлена CO_3^{2-} и HCO_3^- -ионами. В то же время результа-

ты определения щелочности различных объектов показывают, что в некоторых случаях нельзя не учитывать, что щелочность связана не только с карбонатными ионами. Например, по результатам титрования с индикаторами фенолфталеином и метиловым оранжевым было установлено, что в водах рисовых чеков щелочность, обусловленная CO_3^{2-} , составляет 2,4, а общая щелочность – 1,6 ммоль(-)/л. Такой противоречащий логике анализа результат (часть больше целого) можно было получить только при анализе системы, содержащей анион одноосновной кислоты, который взаимодействовал с кислотой при титровании по фенолфталеину и не реагировал с ней при последующем титровании по метиловому оранжевому. В этом случае расчет по удвоенному объему кислоты, пошедшему на титрование по фенолфталеину, неправилен. Компонентом, который совместно с CO_3^{2-} титровался кислотой по фенолфталеину, мог быть борат-ион.

Определение различных видов щелочности. Для раздельного определения оснований, обуславливающих щелочность природных водных растворов, фильтратов из паст и водных вытяжек, может быть применен метод потенциометрического титрования, который используется для исследования карбонатных равновесий и определения оснований в почвенных растворах.

В зависимости от природы оснований кривые их потенциометрического титрования имеют разную форму (рис. 5). Кривые титрования S^{2-} и CO_3^{2-} двухступенчаты. Также два скачка на кривой титрования имеет анион трехосновной ортофосфорной кислоты. Первый скачок обусловлен переходом PO_4^{3-} в HPO_4^{2-} , второй – переходом HPO_4^{2-} в H_2PO_4^- . Третий скачок на кривой титрования не выражен вследствие низкой константы основности иона H_2PO_4^- ($pK_b = 14 - 2,15 = 11,85$). Таким образом, кривые прямого титрования S^{2-} , PO_4^{3-} и CO_3^{2-} имеют по два скачка и одинаковы по форме. По одному скачку на кривых титрования кислотой имеют H_2BO_3^- , HSiO_3^- , $\text{Al}(\text{OH})_4^-$.

Продукты титрования кислотой карбонатов и сульфидов летучи. Если эти продукты удалить и провести обратное титрование систем раствором NaOH , то кривые обратного титрования (рис. 5, а) будут иметь не два, а один скачок, обусловленный титрованием избытка кислоты, добавленной при прямом титровании. Если щелочность обусловлена компонентами, продукты прямого титрования которых не летучи и не связываются необратимо с компонентами раствора, то кривые их прямого и обратного титрования имеют одинаковую форму (рис. 5, б–з). Таким образом, двухступенчатую кривую прямого и обратного титрования имеют только анионы ортофосфорной кислоты, кривые прямого титрования CO_3^{2-} и S^{2-} двух-

ступенчаты, кривые их обратного титрования одноступенчаты. Кривые прямого и обратного титрования H_2BO_3^- , HSiO_3^- , $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ одноступенчаты и имеют одинаковую форму.

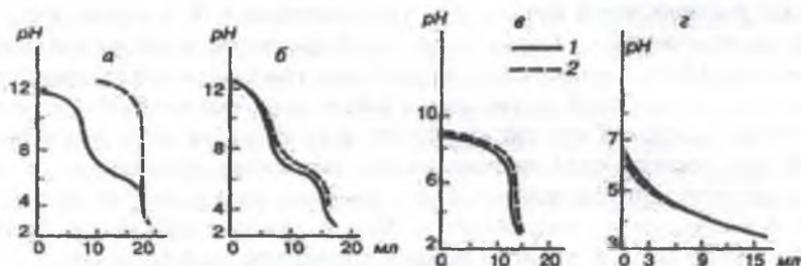


Рис. 5. Кривые прямого (1) и обратного (2) титрования: карбонат- (а), фосфат- (б), борат- (в) и ацетат- (г) ионов

Анионы органических кислот являются, как правило, очень слабыми основаниями, поэтому скачки на кривых их титрования практически не выражены, строгое количественное определение затруднено. Расчет показывает, что при титровании кислотой оснований с pK_b , равным 9,5, и концентрацией 0,0001 моль/л происходит монотонное изменение pH приблизительно от 7 до 4. Анионы органических кислот обуславливают буферность растворов в области pH 7-4, их присутствие в титруемых растворах проявляется в растянутости кривых, малом угле наклона относительно оси абсцисс. На рис. 5, г приведены кривые прямого и обратного титрования ацетата натрия; эти кривые также имеют одинаковую форму. Щелочность, обусловленную анионами органических кислот, находят по объему NaOH, пошедшему на обратное титрование анализируемого раствора от pH 4 до pH 7. При обратном титровании более сильных оснований в этой области pH наблюдаются хорошо выраженные скачки. Этот прием используют для определения общего содержания растворимых органических кислот в воде.

На рис. 6 приведены схематические кривые титрования раствора, щелочность которого обусловлена карбонат- и гидрокарбонат-ионами, боратами и органическими соединениями, и указаны объемы титрантов, по которым можно рассчитать различные виды щелочности.

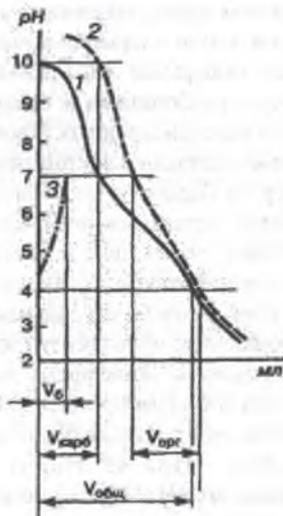


Рис. 6. Схема расчетов: 1 – прямое титрование; 2 – обратное титрование; 3 – титрование в присутствии маннита

Карбонатную щелочность ($\text{Щ}_{\text{карб}}$), обусловленную присутствием в растворе CO_3^{2-} и HCO_3^- , находят по разности между общим количеством миллимолей эквивалентов кислоты, пошедшим на прямое титрование аликвоты анализируемого раствора, и количеством миллимолей эквивалентов щелочи, затраченным на обратное титрование до исходного значения pH анализируемого раствора. Если щелочность обусловлена только карбонат- и гидрокарбонат-ионами, то для изменения pH от точки эквивалентности до pH 10 требуется 1–2 капли 0,02 н. NaOH. При исходных значениях pH анализируемых растворов, превышающих 10, результаты определения карбонатной щелочности могут быть несколько заниженными.

Если отсутствуют сульфиды, карбонатную щелочность рассчитывают по уравнению:

$$\text{Щ}_{\text{карб}} \text{ ммоль(-)/100 г почвы} = \frac{(V_{\text{н.}} - V_{1\text{н.}})V_0 100}{V_{\text{ал}} m}$$

где V – объем кислоты, пошедший на прямое титрование до pH 4, мл; V – объем раствора щелочи, пошедший на обратное титрование, мл; n и n_1 – молярная концентрация эквивалентов кислоты и щелочи, моль/л или

ммоль/мл; V_0 – общий объем воды, добавленной к почве, мл; $V_{ал}$ – объем аликвоты водной вытяжки, мл; m – навеска почвы, г.

При наличии в почвах сульфидов это уравнение позволяет рассчитать щелочность, обусловленную карбонатами и сульфидами. Сульфидную щелочность можно ожидать в восстановленных почвах, если почвенные пробы хранились при естественной влажности в герметически закрытых сосудах.

Общее содержание бора и боратную щелочность можно селективно определить титрованием в присутствии маннита. Если pH раствора, в котором проводили прямое и обратное титрование, довести до 7 и добавить маннит, то в отсутствие бора pH не изменится, а при наличии бора, который при pH 7 находится в виде H_2BO_3 , образуется более сильная борно-маннитовая кислота и pH понижается. В этом случае проводят титрование раствором NaOH до pH 7. По объему раствора щелочи, пошедшему на это титрование (V_6), рассчитывают содержание бора и боратную щелочность. Боратная щелочность (Щ_б) обусловлена присутствием в растворе борат-ионов



количество которых зависит от pH. Общую концентрацию бора в водной вытяжке находят по уравнениям:

$$c_B \text{ моль/л} = \frac{V_H \cdot 1000}{V_{ал}}$$

$$c_B \text{ мг/л} = c_B \text{ моль/л} \cdot 10,8,$$

где V и n – объем и концентрация NaOH; $V_{ал}$ – объем аликвоты водной вытяжки, мл; 10,8 мг/ммоль – молярная масса бора.

Бор в растворе представлен борной кислотой и борат-ионами, соотношение которых зависит от pH:

$$c_B = c_{H_3BO_3} + c_{H_2BO_3^-}$$

Выразив концентрацию $H_2BO_3^-$ через константу диссоциации (кислотности) борной кислоты

$$K = \frac{[H^+] [H_2BO_3^-]}{[H_3BO_3]}$$

и сделав ряд преобразований, получим концентрацию борат-ионов:

$$c_{H_2BO_3^-} \text{ ммоль(-)/л} = \frac{KV_H \cdot 1000}{([H^+] + K)V_{ал}} = \frac{7,1 \cdot 10^{-10} V_H \cdot 1000}{(10^{-pH} + 7,1 \cdot 10^{-10})V_{ал}} = z \frac{V_H \cdot 1000}{V_{ал}},$$

$$\text{где } z = \frac{7,1 \cdot 10^{-10}}{10^{-pH} + 7,1 \cdot 10^{-10}}.$$

Тогда боратная щелочность почвы равна:

$$\text{Щ}_6 \text{ моль(-)/100г почвы} = z \frac{V \cdot n \cdot V_0 \cdot 100}{V_{\text{ал}} \cdot m}$$

Значения множителя z в зависимости от pH приведены в табл. 9.

В тех случаях, когда анализируют почвы, в которых можно ожидать присутствия сульфидов, проводят раздельное определение содержащихся в растворе карбонатных ионов и S^{2-} и HS^- , осаждая карбонаты в виде $BaCO_3$. Определение сульфидов проводят в отдельной порции анализируемого раствора. Аликвоту раствора подкисляют до pH 3, переводя CO_3^{2-} и HCO_3^{2-} в H_2CO_3 (CO_2), а S^{2-} и H_2S^- в H_2S . Затем с помощью инертного газа сероводород и диоксид углерода вытесняют в колбу с раствором $Ba(OH)_2$, где происходит осаждение карбоната бария и ионизация сероводорода. Осадок карбоната бария отфильтровывают и определяют содержание сульфидов титрованием кислотой.

Таблица 9

Множители для расчета боратной щелочности

pH	z	pH	z	pH	z
11,0	1,0	9,7	0,781	8,4	0,151
10,9	0,983	9,6	0,739	8,3	0,124
10,8	0,978	9,5	0,692	8,2	0,101
10,7	0,973	9,4	0,641	8,1	0,0820
10,6	0,966	9,3	0,586	8,0	0,0663
10,5	0,957	9,2	0,529	7,9	0,0534
10,4	0,947	9,1	0,472	7,8	0,0429
10,3	0,934	9,0	0,415	7,7	0,0344
10,2	0,918	8,9	0,361	7,6	0,0275
10,1	0,899	8,8	0,309	7,5	0,0220
10,0	0,877	8,7	0,262	7,4	0,0175
9,9	0,849	8,6	0,220	7,3	0,0140
9,8	0,818	8,5	0,183	7,2	0,0111
9,7	0,781	8,4	0,151	7,1	0,0089

Методика определения различных видов щелочности. Аликвоту водной вытяжки (обычно 15 мл) или другого раствора помещают в стаканчик для потенциометрического титрования и с помощью pH-метра измеряют pH анализируемого раствора. Затем проводят прямое титрование, добавляя 0,02 н. H_2SO_4 порциями – 0,05–0,1 мл. После добавления каждой порции кислоты раствор перемешивают магнитной мешалкой и измеряют pH. Титрование проводят до pH 3. Если в растворе не предполагается определять сульфиды, можно титровать до pH 4. Затем через

раствор в течение 10–15 мин продувают инертный газ или воздух, освобожденный от CO_2 , пропуская через склянку с 40%-ным раствором NaOH . После этого проводят обратное титрование системы 0,02 н. NaOH до pH 11. Для удобства построения кривых титрования целесообразно готовить растворы H_2SO_4 и NaOH одинаковой концентрации из фиксаналов.

Затем с помощью 0,02 н. H_2SO_4 устанавливают pH системы, равным 7, добавляют 5 г маннита, содержимое стакана перемешивают и измеряют pH. Если pH понизился, систему титруют 0,02 н. NaOH до pH 7. Строят кривые потенциометрического титрования и находят общую, карбонатную, органическую и боратную щелочность.

Сульфидную щелочность определяют из отдельной аликвоты с помощью простой установки, состоящей из трех герметически закрывающихся колб, соединенных стеклянными трубками. В первую колбу помещают дистиллированную воду, во вторую – аликвоту анализируемого раствора, в третью – 40 мл 0,02 н. $\text{Ba}(\text{OH})_2$. Во вторую колбу к анализируемому раствору приливают такое количество кислоты, которое идет на его титрование до pH 3; колбу немедленно закрывают, содержимое колбы перемешивают и через установку пропускают инертный газ или воздух, лишенный CO_2 . Затем содержимое третьей колбы фильтруют и фильтрат титруют 0,02 н. H_2SO_4 .

Соотношение pH и общей щелочности почв. Как уже отмечалось, общая щелочность может быть обусловлена карбонатами, органическими компонентами, боратами, сульфидами. В связи с тем, что эти компоненты характеризуются различными константами основности (табл. 10) и соотношение их в разных почвах неодинаково, часто не наблюдается соответствия между величинами pH и общей щелочности. Высокому значению pH не всегда соответствует высокая общая щелочность и наоборот.

Тем не менее и по соотношению общей щелочности и pH можно получить представление о природе щелочности почв.

На основе результатов исследования природы щелочности почв и закономерностей изменения соотношения pH и карбонатной щелочности в карбонатных и карбонатно-кальциевых системах были разработаны ориентировочные критерии разделения почв по составу компонентов, обуславливающих щелочность. Эти критерии приведены в табл. 10.

По этим критериям на основе соотношения уровней показателей, определяемых при анализе почв методом водной вытяжки, можно ориентировочно оценить, с какими компонентами связана щелочность исследуемых почв.

В перечень показателей, уровни которых позволяют получить представление о природе щелочности почв, введено соотношение общей щелочности и суммы миллимолей эквивалентов кальция и магния, извлекаемых из почв методом водной вытяжки. Это соотношение широко используют для выделения той части общей щелочности, которая обусловлена Na_2CO_3 или NaHCO_3 .

Принято считать, что разность между величинами общей щелочности и суммой кальция и магния показывает содержание карбонатных ионов, присутствующих в почвах в виде легкорастворимых солей – карбонатов и гидрокарбонатов натрия и калия. В тех случаях, когда сумма кальция и магния равна или выше общей щелочности, считают, что она связана с карбонатами щелочно-земельных металлов.

Таблица 10

Критерия разделения почв по составу компонентов, обуславливающих щелочность
(по результатам анализа водных вытяжек)

Компоненты, обуславливающие щелочность	Основные показатели			Дополнительные показатели
	рН суспензии (1:5)	ммоль(экв)/100 г почвы		
		$\text{Щ}_{\text{общ}}$	соотношение $\text{Щ}_{\text{общ}}$ и $\text{Ca}+\text{Mg}$	
NaHCO_3 , Na_2CO_3	> 8,75	> 0,5–0,8	$\text{Щ}_{\text{общ}} > \text{Ca}+\text{Mg}$	рН пасты > 8,75
ППК слабозасоленных почв, содержащий обменный натрий	> 8,75	> 0,5–0,8	$\text{Щ}_{\text{общ}} > \text{Ca}+\text{Mg}$	< 8,75
Бораты	> 8,75	> 0,5–0,8	$\text{Щ}_{\text{общ}} < \text{Ca}+\text{Mg}$	> 8,75
CaCO_3				
1) песчаные и микроагрегированные почвы;	> 8,75	< 0,5–0,8	$\text{Щ}_{\text{общ}} < \text{Ca}+\text{Mg}$	< 8,75
2) суглинистые и глинистые почвы	< 8,75	> 0,5–0,8	$\text{Щ}_{\text{общ}} < \text{Ca}+\text{Mg}$	< 8–8,75

4. ПОКАЗАТЕЛИ И СПОСОБЫ ОЦЕНКИ КАТИОНООБМЕННЫХ СВОЙСТВ ПОЧВ

Катионообменные свойства почв связаны с наличием отрицательных зарядов на поверхности минеральных и органических компонентов почвенного поглощающего комплекса (ППК). Отрицательные заряды ППК компенсируются положительно заряженными противоионами – обменными катионами.

Среди зарядов ППК выделяют постоянные, или перманентные, и переменные. Постоянные заряды связаны с изоморфными замещениями в кристаллических решетках глинистых минералов. Их количество не зависит от рН и многих других факторов, так как обусловлено структурными особенностями минералов.

Переменные заряды часто называют рН-зависимыми. Их количество связано с ионизацией функциональных групп органического вещества почв и поверхностных ОН-групп оксидов и гидроксидов. Оно увеличивается с ростом рН, зависит от валентности противоиона, концентрации электролита и других факторов.

Определение обменных катионов, емкости поглощения, солонцеватости и кислотности представляют собой методы исследования катионообменной (поглотительной) способности почв. Катионообменная способность почв обуславливает направление почвенных процессов и играет важную роль в корневом питании растений. Поэтому содержание обменных катионов в почве, а также состав их и общая емкость поглощения считаются важными показателями химических и физических свойств почвы.

Обменной способностью почв акад. К.К. Гедройц назвал способность почвы обменивать катионы почвенного поглощающего комплекса на катионы нейтральных солевых растворов или на ионы водорода кислоты. Катионы коллоидного комплекса, вступающие в обменные реакции с указанными растворами, называют обменными, или поглощенными, катионами (основаниями).

Гедройц установил основные закономерности обмена между почвой и соприкасающимися с ней растворами:

1. Любой катион, поглощенный почвой, может быть вытеснен другим катионом.
2. Обмен катионов в растворах нейтральных солей происходит быстро и в эквивалентных количествах.

3. Повышение концентрации катиона-вытеснителя увеличивает количество вытесненных из почвы катионов, но непропорционально увеличению концентрации раствора, а в меньшей степени.

4. Способность поглощения почвами различных катионов возрастает с увеличением их валентности и атомного веса $\text{Na}_{23} < (\text{NH}_4)_{18} < \text{K}_{39} < \text{Mg}_{24} < \text{Ca}_{40} < \text{Al}_{27} < \text{Fe}_{56}$. Особое положение в этом ряду занимает водородный ион, который поглощается почвой сильнее других одновалентных и двухвалентных ионов. Наименьшей энергией замещения обладает ион натрия и потому его соли вытесняют из почвы меньше обменных катионов, чем соли иона аммония. Поэтому точные данные по содержанию обменных катионов в почве получают путем определения их в аммонийных вытяжках. Указанные закономерности легли в основу методов определения обменных катионов. Многие из этих методов разработаны Гедройцем и широко используются при исследовании почв.

Общую сумму обменных катионов К.К. Гедройц назвал емкостью поглощения, или емкостью обмена, почв. Величина емкости зависит от величины коллоидного комплекса, его минералогического состава и от pH раствора, которым вытесняли обменные катионы. Указанная величина характерна для каждого типа почв и колеблется в почвах России в пределах 5–70 мг-экв, за исключением торфяных почв, отличающихся весьма большой емкостью.

Емкость поглощения определяют с целью выявления общей суммы обменных катионов почвенного поглощающего комплекса. В некоторых почвах, например, в карбонатных и гипсоносных, определение емкости поглощения является единственным надежным методом исследования их обменной поглотительной способности. Во многих случаях при исследовании обменной поглотительной способности почв ограничиваются определением обменного кальция и магния. При исследовании солонцов и солонцеватых почв определяют содержание обменного натрия и емкость поглощения этих почв. В кислых почвах кроме обменного кальция и магния определяют содержание обменного водорода или же различных форм кислотности (обменной и гидролитической), а также обменного алюминия.

Все растворы для вытеснения обменных оснований должны быть доведены до определенной величины pH и проверены на содержание определяемых катионов.

Результаты определения обменной поглотительной способности почв (определение содержания обменных катионов, емкости поглощения и др.) выражают в мг-экв на 100 г сухой почвы.

Предварительные испытания. Перед тем как приступить к вытеснению обменных катионов, необходимо провести качественные испытания почвенных образцов на карбонатность, гипсоносность и засоленность с тем, чтобы знать, как поступить с исследуемыми образцами.

Карбонатность почв устанавливают по вскипанию почвы (~1 г) от нескольких капель 10%-ного раствора HCl. Для карбонатных почв нет удовлетворительных методов определения обменных катионов, и потому такое определение в них не проводят.

Гипсоносность определяют качественной пробой на сульфат-ион в 0,2 н. HCl-вытяжке: берут 1–2 г почвы, приливают к ней примерно 5-кратное количество 0,2 н. HCl, взбалтывают 2 мин и отфильтровывают. К фильтрату добавляют несколько капель 5%-ного раствора BaCl₂ и перемешивают. В присутствии сульфат-иона выпадает белый осадок BaSO₄. В гипсоносных почвах определение поглотительной способности ограничивается установлением величины емкости поглощения, причем из этой величины вычитают содержание водорастворимого кальция и того кальция, который входит в состав гипса.

Засоленность почвы проверяют качественной пробой на Cl⁻ и SO₄²⁻ в водной вытяжке. При засолении почв легкорастворимыми солями эти соли удаляют перед вытеснением обменных катионов промыванием навески почвы дистиллированной водой (на воронке) или же вносят поправку на содержание кальция и магния в водной вытяжке.

4.1. Понятия, термины, показатели

Набор показателей катионообменных свойств почв приведен в табл. 11. Наиболее общим показателем катионообменных свойств почвы является *емкость катионного обмена* (ЕКО). В англоязычной литературе этот показатель обозначают СЕС (the cation exchange capacity). По существу величина ЕКО отражает количество отрицательных зарядов ППК или количество положительных зарядов обменных катионов, компенсирующих эти заряды ППК. Часто под ЕКО понимают общее количество катионов одного рода, которое почва может удержать в способном к обмену состоянии в заданных стандартных условиях.

Величина ЕКО может быть оценена количеством вещества отрицательных зарядов ППК в единице массы почвы [ммоль(е⁻)/кг почвы] или количеством вещества положительных зарядов обменных катионов, компенсирующих отрицательные заряды ППК [ммоль(р⁺)/кг], или количест-

вом вещества эквивалентов обменных катионов [ммоль(+)/кг, смоль(+)/кг или ммоль(+)/100 г почвы]. Величины численно должны быть равны, поскольку 1 протон (p^+) или его электрохимический эквивалент в виде катиона компенсируют одну отрицательно заряженную позицию ППК.

Таблица 11

Показатели катионообменных свойств

Свойство	Показатель	Единицы измерения
Катионообменная способность	Емкость катионного обмена – ЕКО (англоязычная аббревиатура – СЕС)	ммоль(+)/100 г, смоль(+)/кг почвы
	Сумма обменных катионов – $\sum_{обм. кат}$	То же
	Сумма обменных оснований (в насыщенных основаниями почвах) – $\sum_{обм. осн}$	То же
Состав обменных катионов	Количество обменных Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ , K^+ , H^+ , Al^{3+}	То же
	Доля (%) обменного катиона от ЕКО или от суммы обменных катионов	%

Поскольку ЕКО зависит от рН и других факторов, при оценке катионообменных свойств почв определяют реальную, или эффективную ($EKO_{эфф}$), и стандартную емкость катионного обмена ($EKO_{ст}$). $EKO_{эфф}$ характеризует емкость катионного обмена почвы в кислотно-основных условиях, близких к реальным. Стандартная емкость катионного обмена характеризует ЕКО почвы при заданном значении рН и позволяет сравнивать ЕКО почв с разными кислотно-основными свойствами. Для целей моделирования почвенных процессов рекомендуют получать кривые зависимости ЕКО от рН системы.

Понятиями, близкими по своему содержанию к ЕКО, являются «сумма обменных катионов» и «сумма обменных оснований». Обменными считают любые катионы, которые находятся в ППК в состоянии, способном к обмену на другие катионы. Обменными катионами могут быть H^+ , Al^{3+} , Ca^{2+} , Na^+ и др. Обменными основаниями называют обменные катионы, кислотные свойства которых проявляются столь слабо, что эти катионы (Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ , K^+) как кислоты не оказывают влияния на свойства системы. В то же время, замещая в ППК катионы с выраженными кислотными свойствами, такие, как H^+ , Al^{3+} , обменные основания, хотя и не обладают свойствами акцепторов протонов, «нейтрализуют» ППК. По видимому, именно в связи с этим обменные Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ , K^+ почвоведы всего мира называют «обменными основаниями». Термин нестрогий, но пока не имеет адекватной замены.

Почвы, которые в составе обменных не содержат катионов с выраженными кислотными свойствами (H^+ , Al^{3+}), называют почвами, насыщенными основаниями. Почвы, содержащие в ППК обменные катионы, обладающие кислотными свойствами, называют почвами, не насыщенными основаниями.

При оценке катионообменных свойств почв, кроме ЕКО, суммы обменных катионов и суммы обменных оснований, определяют состав и содержание обменных катионов. Содержание или количество вещества обменных катионов выражают числом сантимолей эквивалентов катионов в 1 кг или числом миллимолей эквивалентов в 100 г почвы [смоль(+)/кг, ммоль(+)/100 г].

Показатели катионообменных свойств используют при характеристике степени выраженности некоторых почвенных процессов. Например, степень солонцеватости почв оценивают по доле (%) обменного натрия от ЕКО или суммы обменных оснований, степень насыщенности почв основаниями – по доле (%) обменных оснований от ЕКО или суммы обменных катионов.

4.2. Приемы оценки катионообменных свойств

При определении величин показателей, характеризующих катионообменные свойства, навеску почвы обрабатывают растворами солей. В результате обменные катионы вытесняются из ППК, а их место занимает катион соли. Его называют катионом-вытеснителем.

В истории учения о сорбционных процессах огромное практическое и теоретическое значение имеют работы выдающегося почвовед К.К. Гедройца. Именно на почвах – природных ионообменниках устанавливались закономерности ионного обмена.

Если вытеснение обменных катионов из ППК рассматривать как химическую реакцию обмена между обменными катионами ППК и катионами раствора



то в соответствии с законом действующих масс константу равновесия реакции катионного обмена можно представить как:

$$K = \frac{\bar{C}_{NH_4^+} C_{Na^+}}{C_{Na^+} \bar{C}_{NH_4^+}},$$

где C_{Na^+} , $C_{NH_4^+}$ - концентрация ионов в жидкой фазе, \bar{C}_{Na^+} , $\bar{C}_{NH_4^+}$ - количество ионов, адсорбированных почвой. Преобразуя уравнение, получим:

$$\frac{\bar{C}_{NH_4^+}}{\bar{C}_{Na^+}} = K \frac{C_{NH_4^+}}{C_{Na^+}}$$

Из уравнения вытекает важное следствие. При обмене равновалентных катионов в условиях равновесия отношение адсорбированных почвой катионов пропорционально отношению этих катионов в растворе независимо от концентрации. А это означает, что однократной обработкой навески почвы раствором, содержащим катион-вытеснитель, невозможно удалить из ППК все обменные катионы. Часть их останется в ППК в соответствии с соотношением катионов, которое установится в жидкой фазе суспензии. С каждой последующей обработкой концентрация вытесняемых обменных катионов в жидкой фазе суспензии будет уменьшаться, что приведет в конечном итоге к практически полному вытеснению обменных катионов из ППК.

На основе теоретических представлений и экспериментальных данных были разработаны приемы вытеснения обменных катионов из почв.

В связи с тем, что однократной обработкой почвы раствором катиона-вытеснителя нельзя вытеснить из почвы всего количества обменных катионов, почву, как правило, обрабатывают раствором, содержащим катион-вытеснитель, многократно до полного вытеснения обменных катионов из почвенного поглощающего комплекса.

Установлено, что с увеличением концентрации катиона-вытеснителя количество вытесненных из почвы обменных катионов возрастает, но не беспредельно. Начиная с концентрации катиона-вытеснителя, равной 1 моль (+)/л, дальнейшее ее повышение не приводит к увеличению количества вытесненных из почвы обменных катионов. Поэтому в практической работе для вытеснения обменных катионов из ППК не используют растворы с концентрацией эквивалентов катиона-вытеснителя, превышающей 1 моль (+)/л.

Увеличение объема раствора катиона-вытеснителя, воздействующего на одну и ту же массу почвы, увеличивает количество вытесненных обменных катионов, но рост количества вытесненных обменных катионов идет медленнее, чем увеличение объема раствора катиона-вытеснителя.

4.3. Методы оценки емкости катионного обмена

В связи с тем, что ЕКО почв зависит от многих факторов, идеальной была бы ее оценка по количеству катионов, которое могло быть адсорбировано почвой из раствора с таким же составом, рН, ионной силой, какие характерны для жидкой фазы анализируемой почвы в полевых условиях. Однако такой анализ потребует знания слишком многих предварительных сведений о свойствах анализируемой почвы. Поэтому при оценке ЕКО используют некоторые условные приемы.

4.3.1. Оценка эффективной емкости катионного обмена

Оценку эффективной (реальной) ЕКО проводят, обрабатывая навеску почвы небуферным раствором нейтральной соли. При этом допускают, что рН почвенной суспензии, получаемой в процессе анализа, обусловлен свойствами исследуемой почвы и результаты определения ЕКО отражают реальную катионообменную способность почвы. Однако нужно иметь в виду, что в процессе обработки почвы раствором соли рН по мере вытеснения из ППК катионов, проявляющих кислотные свойства, увеличивается. Вследствие увеличения рН определяемая в процессе анализа величина ЕКОэфф, по-видимому, отличается от ЕКО почвы в реальных условиях. Как правило, эффективную емкость катионного обмена находят расчетным путем, суммируя результаты определения вытесненных из ППК обменных катионов или результаты определения обменных оснований и обменной кислотности.

4.3.2. Приемы оценки стандартной емкости катионного обмена

Определение E_{CO_2} проводят, обрабатывая навеску почвы буферным раствором с заданным значением рН. В России стандартную емкость катионного обмена принято определять при рН 6,5. В то же время во многих странах ее определяют при рН 8,2–8,3 или 7,0. Как указывалось выше, рН 8,2 имеют насыщенные основаниями почвы, которые находятся в равновесии с $CaCO_3$ при парциальном давлении диоксида углерода, соответствующем P_{CO_2} атмосферного воздуха. При рН 8,2 удобно проводить анализ карбонатных почв, так как в этих условиях низка растворимость кальцита. В связи с тем, что P_{CO_2} газовых фаз почв в реальных условиях

значительно выше, чем P_{CO_2} атмосферы, рН почв, содержащих $CaCO_3$, ниже 8,2 и в почвах с высокой биологической активностью близок к 7. Поэтому часто $EKO_{ст}$ определяют при рН 7. Определение EKO проводят в два этапа. На первом этапе, многократно обрабатывая навеску почвы раствором соли, вытесняют обменные катионы и насыщают ППК почвы катионом-вытеснителем. На втором этапе проводят определение поглощенного почвой катиона-вытеснителя, по количеству которого получают представление о величине EKO . Разработано большое число методов определения стандартной емкости катионного обмена, в которых используются разнообразные комбинации приемов насыщения почвы катионом-вытеснителем, удаления его избытка, количественного определения адсорбированного почвой катиона-вытеснителя.

Насыщение почвы катионом-вытеснителем. Для вытеснения обменных катионов из ППК, насыщения его катионом-вытеснителем и определения EKO используют разнообразные по составу растворы. В качестве катионов-вытеснителей чаще других используют NH_4^+ , Na^+ , K^+ , Li^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Ba^{2+} , Sr^{2+} . Концентрация эквивалентов катионов-вытеснителей в растворах варьирует от 0,01 до 1 моль(+)/л. Наиболее широко в качестве катиона-вытеснителя используют Ba^{2+} , реже Mg^{2+} . В зарубежной практике исследования засоленных почв часто в качестве катионов-вытеснителей используют Na^+ и NH_4^+ . При выборе катиона-вытеснителя нужно иметь в виду, что обработка почв растворами, содержащими NH_4^+ или K^+ , может привести к их фиксации в межслоевых пространствах глинистых минералов, главным образом гидрослюд, и к ошибкам в результатах определения EKO .

Вытеснение обменных катионов и насыщение ППК катионом-вытеснителем осуществляют многократной обработкой навески почвы раствором, содержащим катион-вытеснитель. Полноту вытеснения обменных катионов из ППК контролируют по отсутствию в промывных водах кальция или, при анализе кислых почв – по значению рН промывных вод. В последнем случае промывание проводят до тех пор, пока рН промывных вод не перестанет отличаться от рН исходного раствора, используемого для вытеснения обменных катионов и насыщения ППК. Если не предполагают определять состав обменных катионов, промывные воды выбрасывают.

После вытеснения обменных катионов и насыщения ППК катионом-вытеснителем его избыток, который неизбежно вместе с раствором удерживается почвой, удаляют. Процедура удаления удерживаемого почвой раствора, содержащего катион-вытеснитель, может привести к существ-

венным ошибкам в анализе. Неполное удаление избытка катиона-вытеснителя приводит к получению завышенных результатов определения ЕКО. Пептизация и частичная потеря коллоидов вследствие уменьшения концентрации электролитов при промывании навески почвы водой занижает результаты анализа. Часто для удаления избытка катиона-вытеснителя используют неводные растворители.

Количественное определение катиона-вытеснителя. Используют два подхода к определению сорбированного почвой катиона-вытеснителя. Один из них заключается в определении катиона-вытеснителя без его предварительного вытеснения из ППК. Другой предусматривает вытеснение катиона-вытеснителя из ППК и его последующее количественное определение любым подходящим для этой цели методом.

Определение катиона-вытеснителя может быть проведено прямым методом при анализе насыщенной им почвы. Например, американские почвоведы при определении стандартной емкости катионного обмена обрабатывают навеску почвы раствором ацетата аммония (рН 7). Избыток NH_4^+ вымывают этанолом, и проводят прямое количественное определение сорбированного почвой NH_4^+ . Для этого навеску почвы, насыщенную NH_4^+ , вместе с фильтром помещают в колбу для отгонки аммиака, в колбу приливают раствор NaOH , переводя аммонийный ион в аммиак; затем аммиак отгоняют, поглощая раствором борной кислоты, и определяют титрованием кислотой.

Аналогичный подход с использованием в качестве катиона-вытеснителя Ba^{2+} предлагал К.К. Гедройц. После удаления избытка бария определяют его валовое содержание и оценивают ЕКО. При этом полагают, что содержание бария в исходной почве мало и не оказывает влияния на результаты определения ЕКО. Предложены и другие варианты определения ЕКО, основанные на этом принципе, с использованием инструментальных методов для последующего количественного определения катиона-вытеснителя.

Катион-вытеснитель может быть определен «по разности». Примером могут служить методы, основанные на использовании органических красителей катионного типа – метиленового синего (голубого) или метиленового фиолетового. При проведении анализа навеску почвы однократно обрабатывают раствором красителя заданной концентрации и по ее уменьшению в результате ионообменного поглощения почвой находят ЕКО. Концентрацию красителя определяют фотометрически. Метод определения ЕКО с помощью красителей прост и производителен, пригоден для анализа любых по составу почв.

К.К. Гедройц и Е.Н. Иванова для определения ЕКО в насыщенных кальцием и магнием незаселенных и не содержащих гипс почвах предложили использовать 0,1 н. раствор K_2CO_3 . При обработке почвы раствором карбоната калия обменные Ca^{2+} и Mg^{2+} вытесняются из ППК, образуя труднорастворимые карбонаты. По уменьшению концентрации ионов CO_3^{2-} после взаимодействия с почвой получают представление о ЕКО почвы.

Для определения ЕКО в засоленных, содержащих гипс, карбонатных почвах используют так называемый реактив Пфедфера – 0,1 М раствор NH_4Cl в 70%-ном этиловом спирте. Спирт уменьшает растворимость кальцита и гипса, кальций которых, переходя в раствор, препятствует вытеснению обменных оснований из ППК. При проведении анализа навеску почвы обрабатывают реактивом Пфедфера. Количество NH_4^+ , сорбированное почвой и эквивалентное емкости катионного обмена, устанавливают по разности между содержанием аммонийного иона в растворе до и после обработки почвы раствором NH_4Cl . Н.И. Беляева (19671) аммонийный ион предлагает определять титрованием 0,1 н. $NaOH$ после добавления к титруемому раствору формальдегида:



Количество выделившихся в процессе реакции ионов H^+ эквивалентно количеству ионов NH_4^+ .

Однако чаще при определении ЕКО катион-вытеснитель после насыщения им ППК извлекают и затем проводят его количественное определение. Чтобы ускорить извлечение катиона-вытеснителя из ППК, рационально использовать растворы, в состав которых входят компоненты, образующие с катионом-вытеснителем труднорастворимые или устойчивые комплексные соединения. В этих случаях равновесие сдвигается в сторону удаления катиона-вытеснителя из ППК. В частности, во многих методах для извлечения из ППК бария, используемого в качестве катиона-вытеснителя, применяют растворы, в состав которых входит сульфат-ион.

В России широко используют варианты метода, предложенного Е.В. Бобко и Д.Л. Аскинази. Разработаны методы для анализа некарбонатных и карбонатных гипсодержащих и засоленных почв.

При определении ЕКО некарбонатных почв навеску обрабатывают забуференным до pH 6,5 раствором, содержащим $BaCl_2$ и $Ba(CH_3COO)_2$. Обработку навески проводят до полного вытеснения из ППК обменных катионов и насыщения его Ba^{2+} . Если анализируют кислые почвы, насыщение ППК барием проводят до тех пор, пока pH фильтрата не будет равен исходному значению – 6,5. Избыток насыщающего раствора, содер-

жащего Ba^{2+} , удаляют однократным промыванием водой. Затем фильтр с почвой переносят в колбу, добавляют строго отмеренный объем титрованного раствора H_2SO_4 и содержимое колбы взбалтывают. В связи с тем, что продукт взаимодействия сульфат-иона с барием труднорастворим, однократная обработка насыщенной барием навески почвы раствором серной кислоты позволяет практически полностью вытеснить Ba^{2+} из ППК. Количество вытесненного из ППК бария и, следовательно, емкость катионного обмена находят по разности между количеством миллимолей эквивалентов добавленной к почве H_2SO_4 и количеством миллимолей эквивалентов кислоты, оставшимся после взаимодействия с почвой.

В том случае, если анализируют почвы, содержащие труднорастворимые карбонаты и гипс, их предварительно удаляют, обрабатывая навеску почвы 0,05 М раствором HCl до исчезновения реакции на кальций. При анализе почв с высоким содержанием карбонатов их предварительно разрушают раствором с более высокой концентрацией HCl . Концентрация HCl , рекомендуемая разными исследователями для разрушения карбонатов, варьирует от 0,2 до 1 моль/л. Кислоту добавляют до прекращения вскипания и для завершения реакции навеску почвы выдерживают с кислотой в течение нескольких часов. Затем ее обрабатывают 0,05 М HCl до потери реакции на кальций и проводят анализ так же, как и при определении ЕКО в некарбонатных почвах.

Оригинальный подход к определению ЕКО применил Р.Х. Айдинян. Метод пригоден для любых почв независимо от их свойств. При этом карбонаты, гипс, легкорастворимые соли предварительно не удаляют.

При проведении анализа навеску почвы многократно обрабатывают раствором хлорида бария. Барий входит в ППК и, взаимодействуя с почвенными компонентами, выпадает в осадок в виде труднорастворимых карбонатов и сульфатов. Затем фильтр с почвой переносят в колбу, приливают строго отмеренный объем 0,02 н. водно-ацетонового раствора Na_2SO_4 , в котором не растворяются сульфаты и карбонаты бария, а обменный Ba^{2+} нацело вытесняется из ППК, образуя труднорастворимый сульфат. В растворе определяют избыток сульфат-ионов любым подходящим для этой цели методом. По количеству сульфат-иона, связанного с барием, рассчитывают количество обменного бария и величину ЕКО. Р.Х. Айдинян рекомендует проводить определение SO_4^{2-} методом осадительного титрования с индикатором нитрохромазо. Метод не нашел широкого применения из-за необходимости использования ацетона - токсичного и легковоспламеняющегося вещества.

4.3.3. Методика определения $E_{CO_{2t}}$ по Бобко–Аскинази в модификации Алешина

Навеску почвы, пропущенной через сито с отверстиями диаметром 1 мм, массой 2,5–10 г помещают в химический стакан вместимостью 100–150 мл. Если почва содержит карбонаты и гипс, навеску несколько раз обрабатывают 0,05 М раствором HCl, перемешивая содержимое стакана стеклянной палочкой и декантируя надосадочную жидкость на фильтр по палочке. Обработку повторяют до потери реакции фильтрата на кальций. С этой целью несколько миллилитров фильтрата собирают в пробирку, добавляют гидроксилламин, диэтилдитиокарбамат натрия (на кончике шпателя или ланцета), хлоридно-аммиачный буферный раствор и эриохром черный. Содержимое пробирки перемешивают и, если раствор в пробирке приобретает сине-голубую окраску, обработку навески кислотой прекращают, если окраска становится розовой или фиолетовой – обработку навески HCl продолжают. В тех случаях, когда анализируют почвы с высоким содержанием карбонатов, навеску почвы предварительно до прекращения вскипания обрабатывают 0,2 М HCl.

После удаления карбонатов и гипса, а при анализе почв, не содержащих карбонатов и гипса, к навеске почвы добавляют 20–25 мл буферного раствора, содержащего хлорид и ацетат бария, содержимое стакана перемешивают и по стеклянной палочке переносят на фильтр методом декантации. Обработку почвы повторяют многократно, приливая в стакан такой объем раствора, который полностью можно перенести на фильтр. На фильтр каждую последующую порцию раствора переносят после того, как полностью профильтруется предыдущая. Обработку почвы раствором бариевых солей проводят до полного вытеснения из ППК обменных катионов. Обычно на эту процедуру требуется 300–400 мл раствора. При анализе почв, не насыщенных основаниями, обработку навески почвы повторяют до тех пор, пока pH фильтрата не перестанет отличаться от pH исходного раствора бариевых солей (6,5).

По окончании насыщения барием почва должна быть полностью перенесена на фильтр. Избыток бариевых солей, механически задержанных почвой, удаляют, тщательно промывая верхнюю часть воронки и навеску дистиллированной водой до потери реакции на хлорид-ион (проба с нитратом серебра). Если при промывании в трубке воронки фильтрат станет мутным от почвенных коллоидов, почву промывают 88–96%-ным спиртом.

Поглощенный почвой Ba^{2+} может быть вытеснен из ППК 0,05–1 н. раствором HCl и затем определен гравиметрическим или другим подхо-

дающим методом. Однако более удобно вытеснять барий из ППК раствором серной кислоты (вариант метода ЦИНАО).

Фильтр на воронке оставляют на ночь для подсушивания, затем его помещают в коническую колбу вместимостью 250 мл. В колбу из бюретки приливают 100 мл титрованного 0,05 н. раствора H_2SO_4 , в течение 5 мин содержимое колбы круговыми движениями взбалтывают и фильтруют через плотный фильтр.

Аликвоту (25 мл) фильтрата переносят в коническую колбу вместимостью 100–150 мл и титруют 0,05 н. раствором NaOH. Параллельно проводят контрольное титрование 25 мл 0,05 н. раствора H_2SO_4 , используемого для вытеснения из почвы Ba^{2+} . Расчет стандартной емкости катионного обмена проводят по уравнению:

$$EKO_{ст} \text{ ммоль}(+)/100 \text{ г почвы} = \frac{(V_1 - V_2) \text{ н. } V_0 100}{V_{ал} m K_{\mu}}$$

где $V_{ал}$ – аликвота анализируемого раствора, мл; V_2 и V_1 – объем раствора NaOH, пошедший соответственно на титрование аликвоты анализируемого раствора и равного ей объема исходного 0,05 н. раствора H_2SO_4 , мл; н. – молярная концентрация эквивалентов NaOH, ммоль/мл; V_0 – общий объем добавленной к почве 0,05 н. H_2SO_4 ; m – масса навески почвы, г; K_{μ} – множитель для выражения результата анализа на высушенную почву. Результаты определений заносят в таблицу (табл. 12).

Реагенты: Буференный 0,1 н. раствор $BaCl_2$ и $Ba(CH_3COO)_2$ с pH 6,5. Навески 6,1 г $BaCl_2 \cdot 2H_2O$ и 6,4 г $Ba(CH_3COO)_2$ помещают в мерную колбу вместимостью 1 л и растворяют в дистиллированной воде. Объем жидкости в колбе доводят дистиллированной водой до метки. Полученный раствор должен иметь pH 6,5.

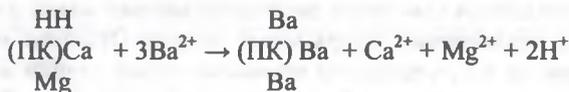
Таблица 12

Форма записи результатов

№ пробы	Навеска почвы, г	Объем H_2SO_4		Объем NaOH, пошедший		EKO _{ст} ммоль(+)/100 г почвы
		Добавленный к почве	Взятый для титрования	На титрование H_2SO_4	На титрование аликвоты фильтрата	
		100	25	25,0	19,0	24,0

4.3.4. Определение емкости поглощения почв методом Бобко–Аскинази в модификации Грабарова и Уваровой

Метод основан на вытеснении обменных катионов раствором BaCl_2 по схеме:



Барий используют в качестве вытеснителя по той причине, что он не содержится в больших количествах в почвах, обладает значительной энергией поглощения и легко определяется при вытеснении его из почвы.

Бобко и Аскинази разработали данный метод для определения емкости поглощения ненасыщенных основаниями почв. Грабаров и Уварова ввели предварительное разрушение карбонатов в карбонатных почвах и снизили концентрацию BaCl_2 до 0,1 н.; кроме того, для вытеснения применили буференный раствор этой соли с рН 6,5.

Применение буференного раствора облегчает определение емкости поглощения, поскольку для вытеснения обменных катионов затрачивается сравнительно небольшое количество хлорида бария. В этой модификации метод широко применяют не только для карбонатных, но и некарбонатных почв. Если почва содержит гипс или в ней много карбонатов, навеску обрабатывают 2-3 раза 50 мл 0,2 н. раствора HCl (до прекращения вспучивания почвы), после чего почву промывают 0,05 н. раствором HCl до потери реакции на Ca^{2+} .

В некарбонатных почвах обработку кислотой не проводят. При использовании этого метода для исследования кислых почв следует иметь в виду, что H -ионы гидролитической кислотности учитываются в этом случае неполностью, так как при рН 6,5 замещается лишь часть этих ионов.

Выполнение определения. 5–10 г почвы, пропущенной через сито с отверстиями диаметром 1 мм, помещают в фарфоровую чашку или стакан и обрабатывают 1%-ным раствором HCl до полного разрушения карбонатов, если почва карбонатная.

Раствор декантируют через плотный беззольный фильтр, затрачивая на разрушение карбонатов примерно 150–200 мл этой кислоты. Полное разрушение карбонатов устанавливают пробой на Ca^{2+} фильтрата, стекающего с воронки.

После разрушения карбонатов почву в чашке обрабатывают буференным раствором BaCl_2 с рН 6,5, постепенно перенося почву на фильтр и продолжая насыщение ее барием на воронке.

Насыщение ведут до тех пор, пока окраска пробы фильтрата от индикатора бромтимолового синего не перестанет заметно отличаться от окраски того же индикатора в пробе исходного раствора $BaCl_2$.

Обычно для полного насыщения барием 5 г почвы требуется пропустить через нее 300–400 мл раствора $BaCl_2$.

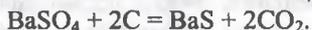
После насыщения отмывают дистиллированной водой избыток хлористого бария, механически задержанный почвой. Отмывание ведут до потери реакции на Cl^- , тщательно промывая водой стенки воронки. Если при промывании водой в трубке воронки появится мутный раствор почвенных коллоидов, почву промывают 88–96%-ным раствором этилового спирта.

Поглощенный барий вытесняют из почвы подогретым до 40° 1,0 н. раствором HCl до потери реакции на Ba^{2+} (проба 10%-ным раствором H_2SO_4).

Фильтрат собирают в стакан емкостью 400–500 мл. Если количество фильтрата значительно превышает 200 мл, его упаривают до указанного объема. Избыток HCl нейтрализуют 10%-ным раствором аммиака, избегая полной нейтрализации, и в кислом растворе осаждают барий серной кислотой. Для проверки раствора на присутствие полуторных окислов нейтрализацию ведут до слабощелочной реакции. Если имеются полуторные окислы, их выделяют, после этого раствор подкисляют и проводят осаждение бария.

Для этого раствор доводят до кипения и приливают при помешивании 5–20 мл горячей 10%-ной H_2SO_4 . Кипятят раствор 1–2 мин, дают осадку отстояться на водяной бане (оставить на ночь), отфильтровывают осадок через плотный беззолный фильтр, отмывают от избытка H_2SO_4 горячей водой, подкисленной 10%-ным раствором HCl . Осадок подсушивают, озоляют и прокаливают при температуре не выше 750° .

Постепенное обугливание в данном случае особенно необходимо по той причине, что уголь может восстановить $BaSO_4$ до сульфида:



Осадок прокаливают при температуре 700 – 750° . Выше 800° осадок разлагается по схеме:



Продолжительность первого прокаливания 30 мин, повторного – 20 мин. Вес прокаленного осадка $BaSO_4$ умножают на 0,588 (для пересчета на Ba^{2+}), перечисляют на 100 г сухой почвы и умножают на коэффициент 14,56, чтобы выразить содержание в мг-экв. Указанный коэффициент соответствует $\frac{1000}{\text{экв. в.}}$ бария.

Пример вычисления. Определение емкости поглощения: проведено в 5,4236 г почвы, содержащей 5,2% гигроскопической воды. Коэффициент пересчета процентного содержания Ba^{2+} на сухую навеску в этом случае равен $\frac{100 + 5,2}{100} = 1,05$.

Осадок $BaSO_4$ весит 0,3560 г. Емкость поглощения в мг-экв на; 100 г сухой почвы равна

$$\frac{0,356 \cdot 0,588 \cdot 100}{5,4236} \cdot 1,05 \cdot 14,56 = 58,97.$$

Весовой метод определения бария может быть заменен объемным комплексонометрическим методом, описанным в примечании.

Емкость по барии несколько выше суммы обменных катионов, вероятно, за счет тех ионов, которые не определяют, а также тех анионов, с которыми барий образует малорастворимые осадки, как SO_4^{2-} , PO_4^{3-} и OH^- . Поэтому необходимо не только разрушать карбонаты, но и удалять эти ионы промыванием почвы 0,2 н. раствором HCl и насыщать коллоидный комплекс барием, пользуясь 0,1–0,5 н. раствором $BaCl_2$ при pH 7,2–7,3.

Реагенты:

1. Раствор $BaCl_2$ с pH 6,5. На технических весах отвешивают 78,37 г $Ba(OH)_2 \cdot 8H_2O$, помещают навеску соли в фарфоровую чашку и нейтрализуют 70 мл 55%-ного раствора уксусной кислоты.

Полученный раствор уксуснокислого бария приливают к 10 л раствора, содержащего 61,1 г $BaCl_2 \cdot 2H_2O$, перемешивают и контролируют pH полученного раствора по универсальной индикаторной бумажке. Если уксуснокислый барий имеется в виде готовой соли, указанный раствор приготавливают прибавлением к 10 л дистиллированной водой 68 г $Ba(CH_3COO)_2$ и 61 г $BaCl_2 \cdot 2H_2O$.

По Никольскому, Парамоновой и Малиновской 10 л раствора $BaCl_2$ с pH 6,5 получают добавлением maleиновой кислоты $C_4H_4O_4$. В этом случае 122 г $BaCl_2 \cdot 2H_2O$ и 5,8 г maleиновой кислоты растворяют в 10 л дистиллированной воды и прибавляют около 900 мл 0,1 н. раствора $Ba(OH)_2$, чтобы довести pH раствора до заданной величины, равной 6,5. Во всех указанных способах концентрация приготовленного раствора равна 0,1 н. по Ba^{2+} .

2. 1%-ный раствор HCl .
3. 10%-ный раствор HCl .
4. 10%-ный раствор H_2SO_4 .
5. 10%-ный раствор NH_4OH .

Примечание. Комплексонометрическое определение Ba^{2+} в этом методе по А.А. Поповцевой и Е.Н. Бушуевой проводят следующим образом.

Поглощенный барий вытесняют из коллоидного комплекса почвы так, как описано в методе Грабарова и Уваровой, но фильтрат собирают в мерную колбу емкостью 500 мл. Объем раствора в колбе после вытеснения Ba^{2+} доводят дистиллированной водой до метки и перемешивают.

Берут из колбы сухой пипеткой 25–50 мл раствора (содержание Ba^{2+} в титруемой пробе не должно превышать 2,5–3,5 мг·экв), помещают в коническую колбу емкостью 250–500 мл, прибавляют 15 мл триэтанолamina, разбавленного 1:3, перемешивают чтобы связать железо и разбавляют водой до 200–300 мл.

Вносят в раствор 1–2 капли малахитового зеленого, после чего приливают небольшими порциями при непрерывном помешивании 5М раствор КОН до обесцвечивания индикатора и добавляют еще 1–2 мл этой щелочи как избыток. Прибавляют 30–50 мг индикатора флуорексона в виде сухой смеси с KCl. Раствор окрашивается в слегка желтоватый цвет с интенсивной зеленой флуоресценцией.

Титруют 0,025 М раствором комплексона III до появления розовой или оранжево-розовой окраски и снижения флуоресценции. Из результатов титрования вычитают показания глухого опыта и вычисляют емкость поглощения по следующей формуле:

$$\frac{a \cdot T_{Ba} \cdot V \cdot 100}{z \cdot V_1} \cdot K = \%Ba \cdot 14,56 = \text{мг} \cdot \text{экв} \text{ бария,}$$

где a – количество комплексона III, пошедшего на титрование, мл; V – общий объем вытяжки; V_1 – аликвотная часть раствора, взятая для титрования; z – навеска воздушно-сухой почвы; T_{Ba} – титр молярного раствора комплексона III по барью; 14,56 – коэффициент пересчета процентного содержания Ba^{2+} в мг·экв.

4.3.5. Объемно-титриметрический метод Айдиняна для карбонатных и кислых почв

Сущность метода заключается в следующем. Образцы почв, глин, торфов осадков и их высокодисперсных фракций независимо от химического состава насыщаются барием при обработке их забуференным раствором $BaCl_2$ с pH 6,5 без предварительного разрушения карбонатов соляной кислотой и удаления солей. В процессе обработки происходит фиксация двух форм бария: обменного и химически связанного в форме

труднорастворимых соединений в карбонатных и засоленных почвах. В последнем случае для вытеснения только обменного бария с целью определения его содержания применяется 0,02 н. титрованный раствор сернокислого натрия в водно-ацетоновой смеси при равных объемных соотношениях. В такой смеси практически исключается возможность растворения химически связанного бария.

В кислых, некарбонатных, незасоленных почвах вытеснителем обменного бария служит 0,02 н. водный раствор серной кислоты, так как здесь отсутствуют другие формы его соединений.

Вытесняемый натрием или водородом обменный Ba^{2+} образует с SO_4^{2-} нерастворимый осадок сернокислого бария. Поэтому реакция замещения протекает очень быстро до полного вытеснения обменного бария. Количество сульфатов, израсходованных на связывание бария, эквивалентно количеству обменного бария. Непрореагировавшая часть сульфатов вытеснителей (Na_2SO_4 или H_2SO_4) оттитровывается раствором $BaCl_2$ в присутствии металлоиндикатора нитхромазо. Емкость поглощения рассчитывается по количеству SO_4^{2-} , связавшемуся с обменным Ba^{2+} . Определение сульфатов объемно-титриметрическим методом производится очень быстро в течение 5–7 мин.

Ход анализа. Образец средней пробы, подлежащий анализу, должен быть предварительно измельчен и просеян через сито с отверстиями диаметром 1 мм. Навеску воздушно-сухой почвы или глины в количестве 2,5 г, а для торфов и сильно оторфованных почв 1 г, помещают в стаканчик емкостью 50 мл, заливают 35–40 мл вспомогательного небуферного 0,1 н. раствора $BaCl_2$ (в целях экономии буферного раствора) и тщательно размешивают стеклянной палочкой. Образцы почв с высоким содержанием соды (со значением pH свыше 10) необходимо предварительно 1–2 раза обработать декантацией 20–25 мл 0,1 н. раствора HCl в том же стаканчике. После осветления, которое наступает через несколько минут, весь прозрачный раствор осторожно переносят на воронку с плотным фильтром, стараясь не переносить частицы почвы. Воронку с фильтром предварительно взвешивают с точностью до 0,01 г.

Фильтрование лучше вести в мерные цилиндры объемом 250 мл, так как они занимают на столе меньшую площадь и, кроме того, ими удобно производить измерение израсходованного раствора.

Насыщение почвы барием проводят декантацией, каждый раз наливая в стаканчик с почвой около 20 мл 0,1 н. раствора $BaCl_2$. Когда наберется 250 мл фильтрата, его отбрасывают и затем профильтровывают еще 100 мл 0,1 н. раствора $BaCl_2$. После того, как общий объем фильтрата

составит 350 мл, почву переносят на фильтр и продолжают промывание на воронке буферным 0,1 н. раствором BaCl_2 с рН 6,5. Промывание удобнее вести из полиэтиленовой промывалки, направляя струю промывной жидкости от края фильтра к центру. Новую порцию раствора не следует наливать до тех пор, пока не профильтруется весь раствор на фильтре до последней капли. Фильтрование ведут до объема 150 мл. Общий объем 0,1 н. раствора BaCl_2 – 500 мл. Во время промывания навески буферным раствором воронка должна быть все время покрыта часовым стеклом для уменьшения испарения раствора. Для уменьшения ошибки анализа в конце насыщения почвы барием применяется менее концентрированный 0,01 н. буферный раствор BaCl_2 , который снижает концентрацию механически задержанного раствора BaCl_2 . Промывание 0,01 н. буферным раствором ведется до объема 120–150 мл. При таких условиях обработки почвы раствором BaCl_2 поглощающий комплекс полностью насыщается барием, происходит связывание и выпадение осадков карбонатов и сульфатов бария, одновременно удаляются легкорастворимые соли. Поэтому отпадает надобность в проверке реакции на полноту насыщения и отмывку солей.

После отфильтрования последней порции раствора избыток его осторожно отсасывают и быстро взвешивают воронку с почвой и механически задержанным раствором. Этой операцией заканчивается насыщение почвы обменным барием. Все фильтраты отбрасывают.

Затем приступают к вытеснению обменного бария раствором сернокислого натрия или серной кислоты в зависимости от того, какую почву анализируют: засоленную, карбонатную или незасоленную и некарбонатную.

Если почва карбонатная, засолена и содержит гипс, вытеснителем служит сернокислый натрий в водно-ацетоновой смеси. С этой целью в коническую колбу с притертой пробкой объемом 300 мл, в которую предварительно помещают мерной колбой 250 мл 0,02 н. титрованного водно-ацетонового раствора Na_2SO_4 при соотношении ацетона к воде 1:1 (приготовление смеси см. ниже), быстро опускают взвешенный фильтр с почвой, тщательно размешивают палочкой, колбу закрывают пробкой и содержимое взбалтывают в течение 10–15 с. Спустя 30 мин суспензию фильтруют в колбы объемом 100 мл через плотный складчатый фильтр диаметром 11 см (воронка диаметром 8–9 см). Не допускается откладывания фильтрования после погружения фильтра с почвой в водно-ацетоновую смесь по истечении указанного срока или временное прекращение начатого фильтрования.

Фильтрацию следует проводить непрерывно, не ожидая полного просачивания жидкости через фильтр. При фильтрации колбы с суспензией должны быть закрыты пробками, а воронки – часовыми стеклами. Первую порцию фильтрата отбрасывают. Когда наберется 30–40 мл фильтрата, берут пипеткой с грушей 5 мл фильтрата, предварительно 2 раза ополоснув пипетку фильтратом, и переносят в узкогорлую колбу на 50 мл. Туда же добавляют 1 каплю 0,1%-ного водного раствора металлоиндикатора нит-хромазо. Содержимое колбочки взбалтывают и титруют из автоматической микробюретки на 10 мл 0,02 н. титрованным раствором BaCl_2 до перехода фиолетовой окраски в голубую.

Для некарбонатных и незасоленных почв вытеснителем служит водный раствор серной кислоты.

В коническую колбу на 300 мл помещают 250 мл 0,02 н. титрованного раствора H_2SO_4 , опускают взвешенный фильтр с почвой и энергично взбалтывают, а спустя 30 мин фильтруют, как указано выше. Образцы различных торфов и сильно оторфованных почв после взаимодействия с серной кислотой оставляют стоять до следующего дня (около 18 ч) и по истечении этого срока еще раз взбалтывают, а затем фильтруют.

Дальнейший ход анализа отличается от предыдущего (при водно-ацетоновой смеси) только тем, что перед титрованием к 5 мл фильтрата добавляется 5 мл ацетона для достижения необходимой при титровании пропорции ацетона к воде (1:1).

Титрование необходимо провести сразу же после сбора указанного объема фильтрата. В случае откладывания титрования колбы с фильтратом должны быть плотно закрыты пробками.

Результаты анализа выражают в миллиграмм-эквивалентах на 100 г почвы. Расчет можно вести по формуле

$$G = \left[\frac{(VK_2 - VK_1) \cdot V_2 \cdot K_2 \cdot 0,02}{VK_2} - V_3 \cdot 0,01 \cdot K_3 \right] \cdot \frac{100}{P},$$

где G – емкость поглощения, мг-экв на 100 г воздушно-сухой почвы; V – объем фильтрата, взятого на титрование, мл; V_1 – объем титрованного 0,02 н. раствора BaCl_2 , пошедшего на титрование, мл; K_1 – поправка к титру 0,02 н. раствора BaCl_2 ; V_2 – объем титрованного 0,02 н. раствора Na_2SO_4 (или H_2SO_4), равный 250 мл; 0,02 – нормальность раствора Na_2SO_4 (или H_2SO_4); K_2 – поправка к титру 0,02 н. раствора Na_2SO_4 (или H_2SO_4); V_3 – объем механически задержанного 0,01 н. раствора BaCl_2 , приравненный к его весу, мл; 0,01 – нормальность буферного раствора BaCl_2 , применяемого при окончательной промывке почвы; K_3 – поправка

к титру 0,01 н. раствора BaCl_2 ; P – навеска воздушно-сухой почвы, г; 100 – коэффициент для пересчета результатов анализа на 100 г почвы.

Реагенты:

1. 0,1 н. раствор BaCl_2 . Для приготовления 10 л раствора берут навеску 122,15 г $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и растворяют в дистиллированной воде.

2. Приготовление забуференных растворов 0,1 н. BaCl_2 (рН 6,5):

а) по Никольскому с малеиновым буфером. 10 л раствора готовят следующим образом: 122,15 г $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и 5,8 г малеиновой кислоты (или 4,9 г малеинового ангидрида) растворяют в свежeproкипяченной и охлажденной дистиллированной воде и разбавляют до объема 10 л. К этому раствору для установления рН 6,5 надо прибавить около 900 мл 0,1 н. $\text{Ba}(\text{OH})_2$. Если раствор барита мутный, то его необходимо предварительно отфильтровать. рН раствора проверяют одним из следующих способов: предварительно с индикаторной бумагой, затем более точно индикатором бромтимолсиний, универсальным индикатором или электрометрически. В случае, если реакция более кислая или щелочная, соответственно добавляют несколько миллилитров барита или малеиновой кислоты;

б) по Грабарову и Уваровой с ацетатным буфером. Для приготовления 10 л раствора берут 61,1 г $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и 68 г уксуснокислого бария $\text{Ba}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ и растворяют в дистиллированной воде. Если нет готовой соли $\text{Ba}(\text{CH}_3\text{COO})_2$, то ее готовят следующим образом: 78,87 г $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ помещают в фарфоровую чашку, нейтрализуют 70 мл 55%-ного раствора CH_3COOH . Полученный раствор уксуснокислого бария приливают к 10 л раствора, содержащего 61,1 г $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Приготовленные буферные растворы должны быть прозрачными.

3. Титрованный буферный 0,01 н. раствор хлористого бария. Приготавливают путем десятикратного разбавления 0,1 н. буферного раствора хлористого бария. Титр проверяют по 0,02 н. H_2SO_4 , беря среднее из трех определений. К 5 мл буферного раствора добавляют 5 мл ацетона и 1 каплю 0,1%-ного раствора нитрохромазо, а затем титруют 0,02 н. раствором H_2SO_4 до перехода окраски из голубой в фиолетовую.

4. 0,02 н. титрованный раствор BaCl_2 . Для приготовления 1 л 0,02 н. BaCl_2 берут навеску 2,4430 г $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и растворяют в 1 л дистиллированной воды. Устанавливают титр по серной кислоте так же, как указано в пункте 3.

5. 0,02 н. раствор сернокислого натрия в водно-ацетоновой смеси при соотношении ацетона к воде 1:1. Для приготовления 2 л этой смеси берут в 2-литровую мерную колбу 200 мл 0,2 н. раствора Na_2SO_4 и 800 мл дистиллированной воды, размешивают и доливают до метки ацетоном. При

смешивании ацетона с раствором происходит некоторое уменьшение общего объема, поэтому раствор следует вновь довести до метки ацетоном. Титр раствора устанавливают по 0,02 н. раствору хлористого бария с индикатором нитхромазо. Для этого берут пипеткой с грушей 5 мл раствора, прибавляют 1 каплю нитхромазо и титруют 0,2 н. раствором хлористого бария до перехода фиолетовой окраски в голубую. Для приготовления 1 л 0,2 н. раствора Na_2SO_4 берут 14,2048 г Na_2SO_4 или 32,2208 г $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, тщательно растворяют в дистиллированной воде в мерной колбе на 1 л и доводят до метки.

6. 0,1%-ный водный раствор нитхромазо. 0,1 г нитхромазо растворяют в 100 мл бидистиллированной воды и переносят в капельницу.

7. 0,02 н. титрованный раствор H_2SO_4 . Раствор готовят из фиксанала.

8. 0,05%-ный раствор индикатора бромтимоловый синий. 0,1 г индикатора перетирают в агатовой ступке с 3,2 мл 0,05 н. раствора едкого натра до полного растворения. Пипеткой добавляют 10–15 мл воды, перемешивают, переносят в колбу на 200 мл и доводят до метки.

4.3.6. Определение емкости поглощения и обменных катионов в солонцах и солонцеватых почвах вытеснением их реактивом Пфеффера, в модификации Беляевой

Метод Пфеффера был предложен для определения емкости поглощения карбонатных засоленных почв. Он был модифицирован Н.И. Беляевой в целях совместного определения емкости поглощения и состава обменных катионов в солонцовых почвах. Метод имеет ряд недостатков, в частности рассматриваемая методика применима для почв с относительно невысоким содержанием гумуса (не выше 5–6%).

Ход анализа. Навеску почвы 5 г, пропущенную через сито с отверстиями диаметром 1 мм, помещают в широкогорлую колбу на 100 мл, заливают 25 мл спирта ректификата для отмывания почвы от легкорастворимых солей, содержимое колбы сильно взбалтывают и сразу же, возможно полнее, сливают жидкость на фильтр (диаметр 11 см, белая лента). К оставшейся в колбе почве добавляют 15 мл спирта и, снова взболтав, фильтруют. При отмывке почвы от легкорастворимых солей время взаимодействия спирта с почвой во избежание обменных реакций должно быть минимальным. Поэтому одновременно можно работать с одной-двумя навесками; необходимо также, при возможно полном сливе промывной жидкости на фильтр, стараться переносить на него как можно

меньше почвы. Обработку навески почвы спиртом повторяют 4–5 раз. Когда наберется примерно 100 мл фильтрата, проверяют реакцию на хлор. Как правило, 100 мл спирта вполне достаточно для отмывки почвы от легкорастворимых солей, а в ряде случаев его требуется и меньше, но для лучшей сопоставимости данных рекомендуется придерживаться во всех случаях вышеуказанной нормы – 100 мл.

Промывание производится 70%-ным спиртом ректификатом; в случае содовых солонцов начинать промывку следует 96%-ным спиртом (две-три промывки), а затем 70%-ным спиртом. После окончания промывки и в том, и в другом случае для быстрого высушивания почву в колбе и на фильтре промывают небольшим количеством 96%-ного спирта. Отмытую, высушенную на воздухе почву переносят вместе с фильтром в ту же колбу и обрабатывают реактивом Пфеффера. Почву заливают 25 мл реактива Пфеффера, взбалтывают в течение часа (или интенсивно взболтав в течение 3 мин, оставляют стоять на ночь), после чего жидкость фильтруют и почву декантацией промывают реактивом Пфеффера 5 раз по 15 мл. Для более полного вытеснения ионом аммония обменных катионов почвы всю партию следует интенсивно взболтать и жидкость сливать на фильтр только после полного оседания почвы в колбе и полной фильтрации предыдущей порции. Во время промывания почвы реактивом Пфеффера колбы должны быть закрыты пробками, а воронки – часовыми стеклами (во избежание испарения спирта).

Определение емкости поглощения. Для определения емкости поглощения из полученного фильтрата отбирают 20 или 25 мл в узкогорлую колбу на 100 мл, подогревают до появления первых пузырьков. Добавляют 5 мл 35%-ного (не менее 30%-ного) раствора формальдегида, титруют 0,1 н. раствором NaOH с фенолфталеином до розовой окраски и, снова подогрев (до температуры 60–70°C) и прибавив 2–3 капли фенолфталеина, дотитровывают. Точно так же титруют реактив Пфеффера. Разность между количеством NaOH, пошедшим на титрование исходного раствора и фильтрата, соответствует величине емкости поглощения данного образца почвы.

Емкость поглощения (мг-экв) рассчитывают по формуле

$$E = \frac{0,1 \cdot (a - a_1) \cdot K \cdot 100}{C},$$

где 0,1 – нормальность раствора NaOH; a – количество NaOH, пошедшее на титрование исходного реактива Пфеффера, мл; a_1 – количество NaOH, пошедшее на титрование фильтрата, мл; K – поправочный коэффициент к титру раствора NaOH; C – навеска почвы, соответствующая количеству

раствора, взятого на титрование, г; 100 – коэффициент для пересчета результатов анализа на 100 г почвы.

Определение обменных катионов. Из оставшейся части фильтрата берут для определения обменных катионов 50 мл и выпаривают в фарфоровой чашке на водяной бане досуха. Сухой остаток осторожно прокаливают при температуре 400°C (не выше) для удаления солей аммония.

После прекращения выделения аммонийных солей в виде дыма остаток прокаливают еще 3–4 мин (не более!). Дают чашкам остыть, затем добавляют 2–3 капли концентрированной соляной кислоты, заливают горячей водой и фильтруют в мерную колбу на 250 мл. Фильтрацию ведут до прекращения реакции на хлор, после чего содержимое колбы доводят до метки водой. Из полученного раствора берут 100 мл для трилонометрического определения кальция с мурексидом, 50 мл для определения суммы кальция и магния с хромогеном черным. Остаток используют для определения натрия и калия на пламенном фотометре.

Определение суммы кальция и магния. 50 мл раствора помещают в коническую колбу на 250 мл, разбавляют раствор водой примерно до 100 мл и подогревают до 60–70°C. Для создания щелочной реакции прибавляют 5 мл аммиачного буферного раствора, несколько кристалликов диэтилдитиокарбамата натрия (для связывания следов меди) и 1–2 мл 5%-ного раствора гидроксиламина, 10–15 мг индикатора хромогена черного, растертого с хлористым натрием. Титруют 0,02 н. раствором трилона Б до перехода окраски индикатора от вишнево-красной через фиолетово-синюю в чисто-голубую.

Определение кальция. 100 мл раствора помещают в коническую колбу на 250 мл, прибавляют несколько кристалликов диэтилдитиокарбамата натрия, 1–2 мл 5%-ного раствора гидроксиламина, 2 мл 10%-ного раствора NaOH и титруют 0,02 н. раствором трилона Б в присутствии индикатора мурексида до перехода ярко-пурпурной окраски в фиолетовую.

Сумма кальция и магния (в мг-экв на 100 г почвы) вычисляется по формуле:

$$\text{Ca} + \text{Mg} = \frac{a \cdot 0,02 \cdot K \cdot 100}{C},$$

где a – количество трилона Б, пошедшее на титрование кальция и магния, мл; 0,02 – нормальность раствора трилона Б; K – поправочный коэффициент к титру трилона Б; C – навеска почвы, соответствующая количеству раствора, взятого на титрование кальция и магния, г; 100 – коэффициент для пересчета результатов анализа на 100 г почвы.

Содержание кальция (в мг-экв на 100 г почвы) рассчитывается по той же формуле. Содержание магния рассчитывается по разности между суммой кальция и магния и количеством кальция.

Реагенты:

1. Реактив Пфеффера – 0,1 н. раствор NH_4Cl в 70%-ном этиловом спирте. 5,35 г NH_4Cl растворяют в 270 мл воды, добавляют 730 мл 96%-ного этилового спирта. Раствор доводят прибавлением аммиака до pH 7 по универсальному индикатору или по бромтимолблау.

2. 10%-ный раствор NaOH .

3. 35%-ный раствор формальдегида. Формальдегид, приобретенный в торговой сети, может иметь кислую реакцию; поэтому его нужно предварительно нейтрализовать NaOH по фенолфталеину. При стоянии формальдегид, полимеризуясь, становится мутным, менее реактивоспособным, пользоваться им не следует.

4. 0,02 н. раствор трилона Б. 3,72 г реактива растворяют в 1 л воды.

5. Хлоридно-аммиачный буфер. 20 г х. ч. NH_4Cl растворяют в 100 мл дистиллированной воды, приливают 100 мл 25%-ного раствора NH_4OH , разбавляют дистиллированной водой до 1 л и тщательно перемешивают.

6. Хромоген черный и мурексид применяются в смеси, приготовленной из 1 части индикаторами 100 или 200 частей х. ч. NaCl . Смесь тщательно растирается и перемешивается в ступке.

7. 5%-ный водный раствор гидроксиламина.

4.3.7. Определение емкости поглощения солонцеватых почв по методу Антипова-Каратаева и Мамаевой

Метод состоит в насыщении почвы натрием путем обработки навески 0,5 н. раствором NaCl и последующим определением натрия гипсовым методом.

По величине емкости поглощения и количеству обменного натрия вычисляют степень солонцеватости почв.

Выполнение определения. Навеску почвы 5–10 г (когда емкость поглощения предполагается больше 20 мг-экв на 100 г, пользуются навеской в 5 г почвы; при меньшей емкости поглощения навеску увеличивают до 10 г) помещают в химический стакан емкостью 150–300 мл и заливают небольшим количеством 0,5 н. раствора NaCl . Почву с раствором перемешивают стеклянной палочкой, дают отстояться и прозрачный раствор пропускают через плотный беззольный фильтр.

Обработку почвы раствором NaCl путем декантации повторяют до полного вытеснения кальция из почвы. Для этого обычно достаточно пропустить через почву около 1 л 0,5 н. раствора NaCl.

После насыщения натрием почву из стакана полностью переносят на фильтр и 1-2 раза промывают небольшими порциями дистиллированной воды.

Фильтр с почвой просушивают сначала на воздухе, а под конец в термостате при температуре не выше 50°, затем почву с фильтром помещают в колбу емкостью 250 мл; приливают 200 мл титрованного раствора гипса и дальше поступают так, как описано в гипсовом методе.

Реагенты:

1. 0,5 н. раствор NaCl. На технических весах отвешивают навеску NaCl из расчета 29,225 г на 1 л и растворяют в соответствующем количестве дистиллированной воды. При массовых анализах раствор готовят в объеме 10–15 л.
2. Титрованный раствор гипса $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.
3. Щелочная смесь, стр. 277.
4. 0,1 н. раствор HCl.
5. Метиловый оранжевый.

4.3.8. Вычисление степени солонцеватости почв

Допустим, что величина емкости поглощения солонцеватой почвы равна 25 мг-экв на 100 г почвы, а содержание обменного натрия составляет 8,8 мг-экв на 100 г почвы.

Степень солонцеватости в процентах от емкости поглощения равна

$$\frac{8,8 \cdot 100}{25} = 35,2\%.$$

По классификации И.Н. Антипова-Каратаева указанную почву следует признать солонцом.

В своей классификации Антипов-Каратаев подразделяет почвы по степени солонцеватости, т.е. по количеству обменного натрия в процентах от суммы обменных катионов или от величины емкости поглощения, на следующие группы:

Солонец	Свыше 20%
Солонцеватая	10–20%
Слабосолонцеватая	5–10%

Почвы, содержащие обменный натрий в количестве 5% от величины емкости поглощения (и меньше), не считаются солонцеватыми, так как натрий в указанном количестве не вызывает пептизации почвенных коллоидов.

4.3.9. Определение и вычисление доз гипса для гипсования солонцов и солонцеватых почв

Гипс встречается в почве обычно в виде дигидрата $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Ввиду плохой растворимости в воде гипс извлекают 0,2 н. раствором соляной кислоты:



Определяя в растворе содержание SO_4^{2-} и вычитая из него количество сульфат-иона водной вытяжки, узнают содержание сульфат-иона гипса и по нему вычисляют количество $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ в почве.

Выполнение определения. Навеску почвы в 1–5 г (в зависимости от содержания гипса), просеянной через сито с отверстиями в 0,25 мм, заливают в стакане на 100 мл 0,25 н. раствором HCl , тщательно перемешивают и оставляют на ночь. Если почва очень богата гипсом, берут 0,2–1,0 г. На другой день почву многократно отмывают декантацией этой же кислотой до прекращения реакции на SO_4^{2-} (проба с BaCl_2) в фильтрате. Фильтрат собирают в стакан, в котором предполагается осаждение SO_4^{2-} , концентрируют до 150–200 мл. Фильтрат, содержащий органические вещества, следует выпаривать в фарфоровой чашке на водяной бане досуха, сухой остаток обработать концентрированной HNO_3 или царской водкой, растворить в 10%-ном растворе HCl , выделить полутортные окислы и только после этого осадить SO_4^{2-} или определить сульфат-ион объемным методом (комплексометрически или с металлиндикатором нитхромазо).

Избыток соляной кислоты нейтрализуют 10%-ным раствором NH_4OH . Фильтрат подкисляют 10%-ным раствором HCl до явно кислой реакции, подогревают до кипения и осаждают SO_4^{2-} 10 мл горячего 10%-ного раствора BaCl_2 , кипятят несколько минут. Осадок оставляют на 4 часа в теплом месте. На другой день после пробы на полноту осаждения осадок отфильтровывают через фильтр диаметром 7–9 см с синей лентой, промывают горячей водой, подкисленной несколькими каплями 10%-ного раствора HCl до прекращения реакции на Ba^{2+} (проба с 10%-ным раствором H_2SO_4). При промывании осадка лучше ставить под воронку не-

большой стаканчик на 100 мл и прозрачный фильтрат выливать по мере его накопления.

Если же при промывании осадок BaSO_4 начинает проходить через фильтр, то небольшое количество фильтрата следует еще раз перефильтровать. Фильтр с осадком переносят во взвешенный тигель, прокаливают при 500°C до постоянного веса и взвешивают. Полученный вес BaSO_4 умножают на коэффициент 0,4114 и таким образом определяют количество SO_4^{2-} в граммах в данной навеске почвы. Наконец делают пересчет содержания SO_4^{2-} на 100 г почвы, высушенной при 105°C .

При необходимости выразить содержание гипса в $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ полученное количество BaSO_4 умножают на 0,737, а затем делают пересчет на 100 г почвы, высушенной при 105°C .

Чтобы представление о количестве гипса в почве было правильным, необходимо от полученного количества SO_4^{2-} отнять количество SO_4^{2-} , содержащееся в водной вытяжке.

Пример вычисления. Навеска почвы для определения гипса равна 0,5000 г. Прокаленный осадок BaSO_4 весит 0,0524 г.

$$\frac{0,0524 \cdot 0,411 \cdot 100}{0,5000} \cdot K = 4,31\% \text{SO}_4^{2-} \text{ гипса.}$$

Поскольку содержание SO_4^{2-} в водной вытяжке равно 1,73%, истинное содержание сульфат-иона составляет $4,31 - 1,73 = 2,58\%$.

При определении гипса в почве его содержание обычно выражают в SO_4^{2-} гипса в 0,2 н. растворе HCl . В данном случае это соответствует 2,58%. Если указанное количество SO_4^{2-} требуется перевести в $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, полученный процент умножают на коэффициент 1,792.

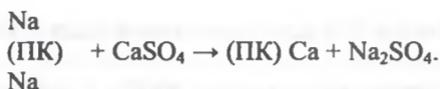
Вес BaSO_4 можно непосредственно пересчитать в $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, умножая вес его на коэффициент 0,737.

Реагенты:

1. 0,2 н. раствор HCl .
2. 10%-ный раствор $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Вычисление доз гипса. Солонцы и солонцеватые почвы отличаются повышенной щелочностью, плохими физико-химическими и физическими свойствами, что неблагоприятно отражается на развитии сельскохозяйственных растений и снижает урожайность. Средством устранения плохих качеств таких почв является внесение в них гипса $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и других солей кальция.

При внесении гипса в почву ионы кальция устраняют соду из почвенного раствора и вытесняют поглощенный натрий:



Образующийся в небольшом количестве при гипсовании солонцеватых почв Na_2SO_4 не вредит растениям. При гипсовании солонцов образуется много Na_2SO_4 . Избыток этой соли необходимо удалять промыванием путем орошения.

Гипсование проводят в тех случаях, когда содержание обменного натрия превышает 10% от общей емкости поглощения. Количество гипса, необходимое для замены избытка обменного, натрия кальцием, вычисляют по формуле:

$$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \text{ в т/га} = 0,086 (\text{Na} - 0,05 \text{ T}) H_h \cdot d_c,$$

где Na – содержание, обменного натрия (мг-экв на 100 г почвы); T – емкость поглощения (мг-экв на 100 г почвы); H_h – глубина пахотного слоя (см); d_c – объемный вес солонцового горизонта.

Приведенная формула является результатом следующих расчетов. Количество поглощенного натрия, подлежащего замене на кальций, равно разности между общим его содержанием и 5%, от общей емкости поглощения (0,05 T), так как 5%-ное содержание натрия не является вредным для сельскохозяйственных растений. Следовательно, количество заменяемого натрия равно $(\text{Na} - 0,05 \text{ T})$ мг-экв на 100 г почвы.

Эквивалентный вес гипса $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ равен 86,09. Мг-экв его соответствует 86 мг, или 0,086 г. Количество гипса, необходимое для удаления избытка (сверх 5%) обменного натрия на 100 г почвы, составляет 0,086 $(-0,05 \text{ T})$ г.

Вес почвы в т/га равен мощности горизонта, умноженной на объемный вес и на 100. Поскольку содержание натрия вычислена на 100 г почвы, указанную величину делят на 100 и получают формулу в том виде, как она приведена.

Вычисленную по содержанию обменного натрия дозу гипса следует перечислить в т/га того материала, который будет применяться для гипсования. Так как в различных материалах, используемых для гипсования, содержание сульфата кальция различно, вычисление количества удобрения производят по формуле:

$$\text{Количество удобрений, т/га} = \frac{\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \cdot 100}{\% \text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \text{ в удобрении}}.$$

Содержание $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ в удобрении определяют агрохимическими методами.

Экспресс-метод Айдиняна. Наряду с гипсом в почвах всегда встречаются легкорастворимые сульфаты. Примесь этих солей в довольно значительном количестве обнаружена также в друзах гипса, образовавшихся в почвенных условиях. Очень часто легкорастворимые сульфаты, особенно Na_2SO_4 , в негипсоносных горизонтах засоленных почв превышают содержание сульфатов, связанных с кальцием (например, сульфатно-хлоридные солончаки-солонцы). Различная степень растворимости сернокислых солей в растворах разного состава дает возможность производить раздельное определение их. Экспериментально установлено, что в смеси ацетона с водой (1:3) растворяются легкорастворимые сульфаты одновалентных катионов, гипс же практически не растворяется. Это дает основание предложить методику определения гипса в почвах при одновременном наличии в них легкорастворимых сульфатов. При определении ионов SO_4^{2-} путем титрования раствором BaCl_2 в присутствии металлоиндикатора нитхромазо на анализ затрачивается очень мало времени, поэтому его можно отнести к экспресс-методам.

Выполнение определения. Одновременно из одного образца почв приготавливаются две вытяжки — солянокислая и водно-ацетоновая.

1. 0,2 н. солянокислая вытяжка для определения общего количества сульфатов в почвах, в том числе и гипса. Из средней пробы образца, предварительно тщательно растертого в ступке и пропущенного через сито с отверстиями диаметром 0,25 мм, отвешивается на аналитических весах навеска 3–5 г для почв, содержащих 1% и более гипса, или для почв, засоленных легкорастворимыми сульфатами. Навеска для анализа гипсовых конкреций (друзы) не должна превышать 0,5 г. При малом содержании в почве гипса или легкорастворимых сульфатов (особенно в верхних горизонтах почв) величину навески можно довести до 10 г.

Навеску помещают в коническую колбу объемом 300–500 мл, приливают мерной колбой 250 мл 0,2 н. HCl , содержимое взбалтывают периодически в течение 5 мин, колбу закрывают пробкой со стеклянной трубкой, служащей обратным холодильником. Затем суспензию нагревают на электрической плитке до кипения, кипячение продолжают 3 мин. Колбу снимают с плитки, вынимают пробку и колбу погружают в воду для быстрого охлаждения горячей суспензии до комнатной температуры. После этого колбу оставляют стоять в течение 30 мин, периодически взбалтывая. Затем раствор фильтруют через плотный беззольный фильтр (синяя лента) диаметром 9 см. Берут градуированной пипеткой 10–25 мл прозрачного солянокислого фильтрата, помещают в мерную колбу и в зависимости от содержания сульфатов в почве фильтрат разбавляют в 2–

10 раз дистиллированной водой, объем доводят до метки. Разбавленный раствор пропускают через Н-катионит (отбрасывая первые 10–15 мл), пока не наберется 30–40 мл фильтрата. Полученный раствор (10–15 мл) помещают в коническую колбу на 50–100 мл, приливают ацетон в количестве, равном объему испытуемого раствора, прибавляют 1 каплю 0,1%-ного водного раствора нитхромазо и титруют из автоматической микробюретки (объем на 10 мл) 0,02 н. раствором BaCl_2 до перехода окраски индикатора из фиолетовой в голубую. Титрование следует проводить вначале медленно, прибавляя раствор BaCl_2 по каплям и тщательно перемешивая. Появляющаяся в отдельных случаях голубая окраска от первых капель BaCl_2 через 30–40 с должна перейти в фиолетовую (или синефиолетовую). Дальнейшее изменение окраски идет быстро. Конец титрования отмечается четким переходом фиолетовой окраски в голубую, не изменяющуюся в течение 1–2 мин.

В некоторых случаях при титровании солянокислой вытяжки, полученной из сильнокарбонатных почв и пропущенной через Н-катионит, из-за наличия в титруемом растворе ионов Ca^{2+} , проскочивших через Н-катионит, переход окраски может быть затруднен. В этих случаях, если разбавление раствора не помогает или оно невозможно, для частичного связывания ионов Ca^{2+} перед титрованием вводят дополнительно 1–2 капли 5%-ного водного раствора NH_4F . Переход окраски становится при этом отчетливым. Чаще всего продолжительность одного титрования составляет 5–7 мин.

2. Водно-ацетоновая вытяжка для определения легкорастворимых сульфатов в присутствии гипса. Навеску почвы 3–5 г (в зависимости от предполагаемого содержания легкорастворимых сульфатов) помещают в коническую колбу объемом 150 мл, туда же приливают 100 мл водного раствора ацетона (3 объема воды: 1 объем ацетона) и взбалтывают на ротаторе в течение 1 часа. Содержимое колбы фильтруют через плотный фильтр (воронки должны быть прикрыты часовыми стеклами) и, не дожидаясь конца фильтрования всего объема, часть фильтрата пропускают через Н-катионит (отбрасывая первые 10–15 мл), пока не наберется 30–40 мл фильтрата. Из фильтрата пипеткой с грушей берут необходимый объем для титрования сульфатов. Если титруемый объем составляет 5 мл, то его надо разбавить дистиллированной водой до 10–15 мл и в таком объеме вести определение SO_4^{2-} . Иногда приходится прибегать к еще большему разбавлению, особенно при анализе нижних горизонтов засоленных почв, богатых растворимыми сульфатами. Испытуемый раствор помещают в коническую колбу объемом 50–100 мл. Туда же приливают

ацетон в количестве, равном объему титруемого раствора. При этом необходимо учитывать количество ацетона, содержащееся во взятом для титрования объеме вытяжки, и соответственно уменьшить количество ацетона, прибавляемое при титровании SO_4^{2-} . Так, если для титрования взято 5 мл вытяжки и объем доведен водой до 15 мл, то перед титрованием следует прибавить 13,3 мл (15–1,66) ацетона, 1 каплю 0,1%-ного водного раствора нитрохромазо и титровать 0,2 н. раствором BaCl_2 , как и в случае солянокислой вытяжки.

По количеству 0,02 н. раствора BaCl_2 , израсходованного на титрование, рассчитывают содержание сульфатов (в %) в водно-ацетоновой и солянокислой вытяжках по формуле:

$$\text{SO}_4^{2-} = \frac{a \cdot K \cdot 0,00096 \cdot 100}{C},$$

где a – количество 0,02 н. раствора BaCl_2 , пошедшее на титрование, мл; K – поправка к титру 0,02 н. раствора BaCl_2 ; 0,00096 – количество SO_4^{2-} , эквивалентное 1 мл 0,02 н. раствора BaCl_2 , г; C – навеска почвы, соответствующая объему фильтрата, взятого на титрование, г; 100 – коэффициент для пересчета результатов анализа в проценты.

Разность между процентным содержанием SO_4^{2-} в солянокислой вытяжке и SO_4^{2-} в водно-ацетоновой вытяжке составляет процентное содержание SO_4^{2-} гипса почвы. Если количество SO_4^{2-} нужно перевести в форму гипса ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), то полученный процент SO_4^{2-} умножают на 1,7921.

При отсутствии гипса в образцах почвы количество сульфатов, извлекаемое солянокислым раствором и смесью ацетона с водой, должно быть близким.

Реагенты:

1. 0,02 н. титрованный раствор BaCl_2 (приготовление см. в разделе «Определение емкости поглощения почв по Айдиняну»).

2. 0,1%-ный водный раствор нитрохромазо (приготовление см. там же).

3. 1%-ный водный раствор AgNO_3 .

4. 5%-ный водный раствор NH_4F .

5. Н-катионит (КУ-2 или КУ-2-8). Ионообменную смолу помещают в химический стакан и промывают дистиллированной водой до полного удаления пыли. После этого смолу заливают 5%-ным раствором HCl , хорошо перемешивают и оставляют стоять до следующего дня. На следующий день раствор соляной кислоты заменяют свежим, смолу перемешивают, оставляют стоять, после чего кислоту сливают. Обработку катионита соляной кислотой продолжают до исчезновения в растворе реакции

на SO_4^{2-} (проба с BaCl_2). Затем катионит промывают дистиллированной водой до исчезновения реакции на Cl^- (проба с AgNO_3).

Для устройства ионообменной колонки используют или бюретку, или воронку Нуча, которую укрепляют на штативе. Если в качестве колонки используют воронку Нуча, то на дно ее кладут бумажный фильтр (красная лента), затем переносят водную суспензию катионита (8–10 г смолы).

Испытуемый раствор пропускают через колонку без отсасывания. Первые порции фильтрата в количестве 10–15 мл отбрасывают для того, чтобы удалить из ионообменной колонки присутствующую там воду.

После каждого определения SO_4^{2-} катионит в колонке необходимо регенерировать. Для этого через колонку с катионитом пропускают 5%-ный раствор HCl в объеме примерно 150–200 мл и затем отмывают катионит дистиллированной водой до исчезновения реакции на Cl^- (проба с AgNO_3). Заряженные колонки с катионитом хранят во влажном состоянии под водой.

Реагенты:

1. 0,2 н. раствор HCl .
2. 10%-ный раствор $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

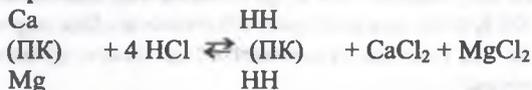
5. МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ СОСТАВА ОБМЕННЫХ КАТИОНОВ

Величина емкости катионного обмена не дает полного представления о катионообменных свойствах почв. Свойства почв будут разными в зависимости от доли, которую составляет тот или иной обменный катион от ЕКО или от суммы обменных оснований. Поэтому значительно чаще, чем ЕКО, определяют состав обменных оснований. Обменные катионы вытесняют из ППК растворами солей так же, как и при определении ЕКО. Чаще других используют хлориды и ацетаты. Концентрация солей в растворах, используемых для вытеснения обменных оснований, как правило, составляет 0,1–1 моль/л. Легкорастворимые соли, гипс, карбонаты мешают определению обменных оснований. Разработаны варианты методов для определения обменных оснований в незаселенных, засоленных, карбонатных и гипсодержащих почвах. Даже для анализа незаселенных почв предложены разные варианты методов определения обменных оснований в почвах, не насыщенных и насыщенных основаниями.

5.1. Определение суммы обменных оснований по Каппену-Гильковицу

Для быстрой оценки суммы обменных оснований может быть использован метод Каппена-Гильковица. Применение метода основано на допущениях, что при однократной обработке почвы 0,1 М раствором соляной кислоты ионы H^+ вытесняют из ППК все обменные основания и не разрушают ППК. Метод не используют, когда необходима точная оценка суммы обменных оснований.

Метод основан на вытеснении поглощенных оснований ионом водорода 0,1 н. раствора HCl по схеме:



Количество перешедших в раствор обменных оснований определяют по разности между содержанием H^+ в растворе до и после взаимодействия кислоты с почвой, поскольку обмен ионов происходит в эквивалентном отношении.

Однако при однократной обработке почвы кислотой в раствор переходят не все обменные основания, к тому же часть кислоты расходуется на побочные реакции, поэтому в подзолах и в дерново-подзолистых почвах показания этого метода преувеличены, а в черноземах – преуменьшены. Следовательно, данный метод дает только приближенное представление о сумме обменных оснований в почве и его используют лишь в практических целях для вычисления степени насыщенности почв основаниями. Точное представление о сумме обменных оснований получают по данным определения обменных катионов.

Выполнение определения. 20 г подзолистой (10 г черноземной) почвы, пропущенной через сито с отверстиями диаметра 1 мм, отвешивают на технических весах, переносят в склянку для взбалтывания и приливают пипеткой 100 мл 0,1 н. раствора HCl точно установленной нормальности.

Взбалтывают содержимое склянки 1 ч, оставляют стоять 24 ч, после чего фильтруют через складчатый фильтр, перенося всю почву на воронку. Первые мутные порции фильтрата отбрасывают.

Берут пипеткой 50 мл прозрачного фильтрата и помещают в коническую колбу емкостью 100–250 мл, прибавляют фенолфталеин и оттитровывают остаток кислоты 0,1 н. раствором NaOH до слабо-розовой окраски, не исчезающей 1 мин.

Титрование иногда осложняется тем, что выпадает осадок полуторных окислов, которые переходят в раствор в результате разрушающего действия соляной кислоты на алюмосиликатную часть почвенного поглощающего комплекса. В этом случае дают осадку осесть на дно и проверяют окраску прозрачной жидкости над осадком. Сумму обменных оснований вычисляют в мг-экв на 100 г почвы.

Пример вычисления. Вытеснение обменных оснований проведено 0,1012 н. раствором соляной кислоты. На титрование взято 50 мл фильтрата. Кислота в таком объеме должна содержать $0,1012 \cdot 50 = 5,06$ мг-экв.

На титрование затрачено 30 мл 0,1012 н. раствора NaOH, т.е. $0,1012 \cdot 30 = 3,06$ мг-экв. Следовательно, на вытеснение обменных оснований израсходовано $5,06 - 3,06 = 2,00$ мг-экв.

Взятый для титрования объем, равный 50 мл, соответствует половине навески, т.е. 10 г, если анализируют 20 г почвы. Для пересчета полученных данных на 100 г почвы умножают их на 10 и получают $2 \cdot 10 = 20$ мг-экв на 100 г почвы.

Реактивы:

1. 1,0 н. раствор HCl. Нормальность кислоты должна быть не меньше 0,0900 и не больше 0,1100.

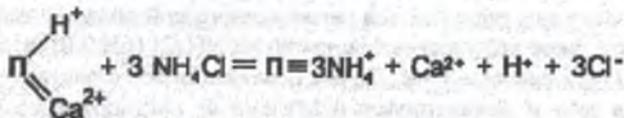
2. 0,1 н. раствор NaOH.
3. 1%-ный спиртовой раствор фенолфталеина.

5.2. Методы определения обменных оснований в некарбонатных незасоленных почвах

При анализе некарбонатных незасоленных почв обменные основания вытесняют из ППК, обрабатывая навеску почвы растворами солей – хлоридов или ацетатов. Чаще других используют аммонийные соли, но применяют и растворы натриевых солей.

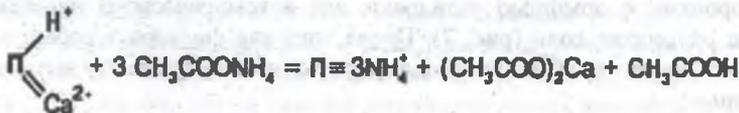
В частности, для вытеснения обменных оснований раствор NH_4Cl рекомендуется использовать при анализе почв, насыщенных основаниями, а раствор ацетата аммония – для анализа любых почв, не содержащих легкорастворимых солей, карбонатов и гипса. Гипсоносность определяют также по содержанию кальция в водной вытяжке. Если содержание Ca^{2+} в этой вытяжке превышает 5 мг-экв на 100 г почвы, образец считают гипсоносным и его исключают из списка тех образцов, которые намечены к анализу на содержание обменных катионов.

Это связано с тем, что одним из продуктов взаимодействия не насыщенных основаниями почв с NH_4Cl является кислота (HCl), которая способствует растворению почвенных компонентов и тем самым приводит к завышению результатов определения обменных оснований:



При анализе почв, насыщенных основаниями, содержащими, например, обменные Ca^{2+} и Na^+ , в составе продуктов реакции обмена будут хлориды кальция и натрия, а компоненты, проявляющие свойства кислот, будут отсутствовать.

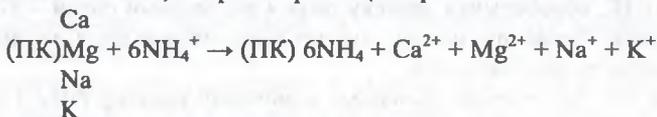
При вытеснении обменных катионов из не насыщенных основаниями почв раствором ацетата аммония ион водорода взаимодействует с ацетат-ионом, образуя слабую уксусную кислоту:



Метод вытеснения обменных оснований раствором хлорида аммония был предложен К.К. Гедройцем, а метод их вытеснения раствором ацетата аммония – Шолленбергером.

В связи с тем, что при последующем комплексометрическом определении кальция ион NH_4^+ препятствует увеличению рН до 12,5, обменные кальций и магний иногда вытесняют из почв 1 М раствором NaCl .

Вытеснение обменных катионов раствором хлорида аммония (метод Гедройца). Метод основан на вытеснении обменных катионов аммонийным ионом 1,0 н. раствора NH_4Cl протекает по схеме:



Образующиеся хлориды кальция, магния, натрия и калия легко растворимы, поэтому они переходят в раствор в процессе вытеснения. Метод считается наиболее пригодным для почв, насыщенных основаниями. Если почвы не насыщены основаниями, в раствор переходят полуторные окислы, которые осложняют определение обменных катионов. В растворе кроме кальция и магния определяют обменный натрий и калий.

Выполнение определения. На аналитических весах в небольшой фарфоровой чашечке или стаканчике отвешивают 2–20 г некарбонатной почвы, просеянной через сито с отверстиями диаметром в 1 мм. При анализе глинистых и богатых перегноем почв берут 2–2,5 г; для песчаных и супесчаных почв навеску увеличивают до 20 г и больше. Одновременно берут навеску для определения гигроскопической воды. К навеске почвы приливают такое количество 1 н. раствора NH_4Cl (рН 7,0), чтобы раствор покрыл почву слоем в 1 см. Почву перемешивают с раствором, дают ей осесть на дно и декантируют осветленный раствор через беззольный фильтр с белой лентой. Фильтрат собирают в мерную колбу емкостью 500 мл. В процессе фильтрования рекомендуют воронку прикрыть стеклом, так как высыхание фильтра сопровождается поднятием NH_4Cl к его краям. В процессе вытеснения нельзя делать перерывов в несколько дней, так как подсыхание почвы способствует переходу в вытяжку необменных форм катионов.

При массовых определениях вытеснение обменных катионов проводят на воронках с помощью установки для автоматического промывания почвы раствором соли (рис. 7). После того как фильтрата соберут примерно половину колбы, производят первую пробу на полноту вытеснения катионов.

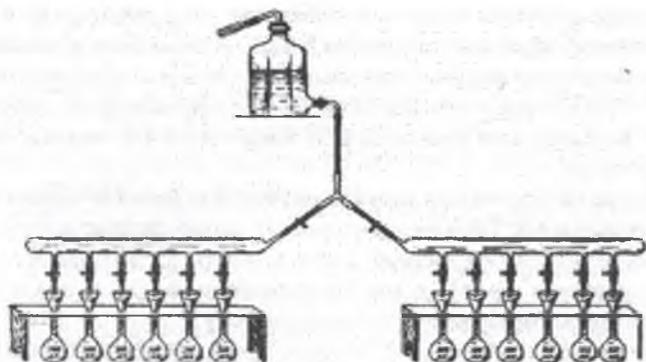


Рис. 7. Установка для автоматического вытеснения обменных катионов из почвы

Испытание на полноту вытеснения обменных катионов. Подставляют под воронку чистую пробирку и собирают в нее 1–2 мл фильтрата. Приливают 1 мл хлоридно-аммонийного буферного раствора pH 10 с добавкой гидроксидамина. Перемешивают раствор и вносят металлиндикатор хромоген черный. Синяя окраска показывает отсутствие в пробе Ca^{2+} и Mg^{2+} .

В этом случае прекращают обработку почвы раствором NH_4Cl , доводят объем раствора в мерной колбе дистиллированной водой до метки, перемешивают и определяют в аликвотных частях его содержание обменного кальция и магния, а также других катионов, если это требуется. Ниже описано комплексонометрическое определение кальция и магния.

Определение обменного кальция. Берут из колбы с обменными катионами пипеткой 50–100 мл полученного раствора и помещают в коническую колбу емкостью 250–500 мл или больше.

Прибавляют 2–3 капли 1%-ного раствора Na_2S и 1–2 мл 5%-ного раствора солянокислого гидросиламина или ~0,1 г кристаллического препарата указанного реактива и тщательно перемешивают анализируемый раствор для связывания мешающих примесей. Разбавляют аликвотную часть дистиллированной водой до 100–200 мл и больше. Рекомендуем отметить на титровальной колбе объем 100–200 мл или больше и прибавлять воду до метки без отмеривания, так как точность измерения объема приливаемой воды здесь не имеет значения. Сильное разбавление при определении обменных катионов в NH_4Cl -вытяжке необходимо по той причине, что анализируемый раствор значительно насыщен солями экстрагента (53,5 г/л). Вносят на каждый миллилитр взятой аликвотной части 0,5 мл 10%-ного раствора NaOH или KOH или соответствующее количе-

ство 20%-ного раствора щелочи и добавляют еще небольшой избыток, чтобы обеспечить величину рН среды $\geq 12,5$. Прибавляют мурексида 30–50 мг, перемешивают раствор круговым движением и медленно титруют 0,01–0,025 М раствором комплексона III (в зависимости от содержания обменного кальция) при постоянном и энергичном перемешивании титруемого раствора.

Титрование по мурексиду ведут до изменения розовой окраски индикатора в фиолетовую. Титрование считается законченным, если фиолетовая окраска не изменится в своей интенсивности от добавления лишних 1–2 капель раствора комплексона. Титрование проводят со свидетелем, в качестве которого берут перетитрованную пробу.

При пользовании молярными титрованными растворами комплексона III вычисление результатов определения в миллиграмм-эквивалентах (мг-экв) на 100 г почвы проводят в два приема: 1) сначала вычисляют процентное содержание определяемого иона; 2) процентное содержание пересчитывают в миллиграмм-эквиваленты.

Процентное содержание обменного кальция вычисляют по формуле:

$$\frac{a \cdot T_{Ca} \cdot V \cdot 100}{z \cdot V_1} \cdot K = \%Ca^{2+},$$

где a – количество мл комплексона III, израсходованное на титрование кальция; T_{Ca} – титр молярного раствора комплексона III по кальцию; V – объем всего раствора, полученного при вытеснении обменных катионов; V_1 – аликвотная часть раствора, взятая на титрование иона кальция; z – навеска воздушно-сухой почвы, взятая на определение обменных катионов; K – коэффициент пересчета воздушно-сухой почвы на высушенную при 105°.

Пересчет процентного содержания в миллиграмм-эквиваленты производят по формуле:

$$\frac{\%Ca \cdot 1000}{\text{экв.вес Ca}} = \text{мг} \cdot \text{экв Ca}.$$

Вычисление можно упростить, умножая процентное содержание кальция на коэффициент 49,9 равный $\frac{1000}{20,04}$.

Пример вычисления. Вытеснение обменных катионов проведено из навески 2,6458 г почвы. Содержание гигроскопической воды в анализируемой почве равно 5,24%. Коэффициент пересчета на навеску, высушенную

при 105°, равен $\frac{100 + 5,24}{100} = 1,05$. Фильтрат солевой вытяжки собран в

мерную колбу емкостью 500 мл, из которой на определение кальций-иона взято 100 мл. На титрование израсходовано 6,40 мл 0,01 М раствора комплексона III. Процентное содержание обменного кальция по этим данным

будет $\frac{0,0004008 \cdot 6,4 \cdot 500 \cdot 100}{2,6458 \cdot 100} \cdot 1,05 = 0,50\% \text{Ca}^{2+}$, где 0,0004008 – титр

0,01 М раствора комплексона III по кальцию. Содержание обменного кальция в мг-экв соответствует $49,9 - 0,50 = 24,9$ мг-экв. Из указанной величины следует вычесть содержание Ca^{2+} (мг-экв) в водной вытяжке.

Определение обменного магния. В том же растворе, где оттитрован кальций, проводят определение обменного магния.

Бросают в раствор кусочек бумажки конго красного и прибавляют при перемешивании разбавленную HCl 1:1 до изменения красной окраски бумажки в сине-фиолетовую (рН 3,0). Подкисление в растворе проводят для разрушения мурексида, чему способствует легкое подогревание.

После обесцвечивания раствора нейтрализуют избыток кислоты каплями 25%-ного раствора NH_4OH до изменения окраски бумажки конго в красный цвет, после чего приливают измерительным цилиндром 25%-ный раствор NH_4OH из расчета 5 мл на 25 мл аликвотной части (до запаха), чтобы создать среду с рН 10. Добавлять Na_2S и гидроксиламин нет необходимости, так как эти реактивы добавлены при титровании кальция. Если же проследить изменение окраски в точке эквивалентности невозможно, то следует добавить еще некоторое количество гидроксиламина. В.А. Рабинович и О.В. Куровская рекомендуют при определении суммы кальция и магния по хромогену предварительно нагреть раствор до 70–80° (появление пара), добавить необходимые реактивы и сразу же проводить титрование. В горячем растворе, по мнению авторов, химическое равновесие устанавливается быстрее, изменение окраски более отчетливо и при стоянии прежняя окраска не восстанавливается.

Вносят индикатор хромоген черный или хром темно-синий в виде сухой смеси или раствора и медленно титруют при постоянном и энергичном взбалтывании до изменения окраски раствора в точке эквивалентности. По количеству затраченного на титрование раствора комплексона III вычисляют содержание обменного магния.

Процентное содержание обменного магния вычисляют по формуле:

$$\frac{a \cdot T_{\text{Mg}} \cdot V \cdot 100}{z \cdot V_1} \cdot K = \% \text{Mg}^{2+},$$

где T_{Mg} – титр молярного раствора комплексона III по магнию. Другие обозначения те же, что и в формуле вычисления кальция. Пересчет содержания магния в мг-экв производят по формуле:

$$\frac{\%Mg \cdot 1000}{\text{экв.вес Mg}} = \text{мг} \cdot \text{экв Mg}.$$

Вычисление можно упростить, умножая процентное содержание магния на коэффициент 82,2, равный $\frac{1000}{12,16}$.

Пример вычисления. Титрование магния в данном случае проводили в той пробе, где был оттитрован кальций, т.е. в 100 мл солевой вытяжки из общего объема, равного 500 мл. На титрование магния затрачено 2,20 мл 0,01 М раствора комплексона III. Процентное содержание обменного магния равно:

$$\frac{0,0002432 \cdot 2,2 \cdot 500 \cdot 100 \cdot 1,05}{2,6458 \cdot 100} = 0,10\% Mg^{2+},$$

где 0,0002432 – титр 0,01 М раствора комплексона III по магнию. Содержание обменного магния в мг-экв равно $82,2 \cdot 0,1 = 8,2$ мг-экв. Из указанной величины необходимо вычесть содержание Mg^{2+} (мг-экв) в водной вытяжке.

Следует отметить, что содержание обменного магния всегда значительно меньше содержания обменного кальция, что осложняет его определение.

Оставшийся в колбе раствор используют для определения обменного калия и натрия пламеннофотометрическим методом.

Реагенты:

1. Дистиллированная вода, проверенная на отсутствие кальция и магния (для приготовления растворов реактивов). К 100 мл воды приливают 10 мл хлоридно-аммиачного буферного раствора, прибавляют хромоген черный и перемешивают. Синий цвет раствора говорит об отсутствии ионов кальция и магния в воде.

2. 1%-ный водный раствор сульфида натрия $Na_2S \cdot 9H_2O$. Раствор хранится не более 5 дней. Лучше пользоваться свежеприготовленным раствором.

3. 5%-ный водный раствор солянокислого гидроксилamina $NH_2OH \cdot HCl$. Вместо водного раствора можно пользоваться сухим препаратом – кристаллическим гидроксилaminом. Гидроксилamin не мешает титрованию комплексона III и потому его можно вводить в титруемый раствор в любых количествах.

4. 10%-ный раствор NaOH или KOH.

5. Мурексид в виде сухой смеси с NaCl или KCl или же в водном растворе. Растворимость мурексида 150 мг в 100 мл воды, но уже 0,05%-ный раствор его в щелочной среде окрашен в фиолетовый цвет. Водный раствор готовят в день определения и используют преимущественно при фотоэлектрометрической индикации.

6. Соляная кислота, разбавленная 1:1, т.е. 20%-ный раствор.

7. Индикаторная бумажка конго красного.

8. Хлоридно-аммиачный буферный раствор с pH 10. На 100 мл дистиллированной воды берут 25 г химически чистого NH_4Cl и 200 мл 25%-ного раствора NH_4OH (без CO_2), после чего раствор доливают дистиллированной водой до литра, тщательно перемешивают и используют в работе. Хранят в склянке с притертой пробкой. После длительного хранения обязательно проверить pH буфера.

9. Хромоген черный в виде сухой смеси или в виде раствора. Сухую смесь индикатора хромогена черного, как и других металлоиндикаторов (мурексида, кислотного хром темно-синего), готовят растиранием в маленькой фарфоровой ступке 0,25 г индикатора с 25 г, х.ч. NaCl или KCl до тонкого однородноокрашенного порошка. Хранят в темной банке с притертой пробкой.

Раствор индикатора готовят растворением 0,2 г хромогена в 20 мл хлоридно-аммиачного буферного раствора, после чего раствор доливают до 100 мл этиловым или метиловым спиртом. Раствор пригоден 10–12 дней. Раствор индикатора хранят в темной склянке с притертой пробкой, чтобы защитить аммиак от потери. При потере аммиака путем испарения снижается pH раствора и синяя окраска раствора переходит в лиловую. Прибавление аммиака восстанавливает его окраску и свойства.

Раствор хромогена черного для качественных проб на полноту вытеснения обменных катионов. Раствор готовят, как описано выше, но добавляют в него 4 г гидроксилamina для удержания марганца в растворе, иначе трудно проследить изменение окраски испытуемого раствора. Концентрацию индикатора в этом случае можно повысить до 0,4–0,5 г в 100 мл раствора.

10. Титрованный 0,01–0,025 М раствор комплексона III.

11. 1,0 н. раствор NH_4Cl : готовят из расчета 53,50 г NH_4Cl на 1 л. Раствор готовят в объеме 5–10 л. Проверяют приготовленный раствор на содержание Ca^{2+} и Mg^{2+} , а также Na^+ и K^+ , если последние будут определяться. Доводят pH до 7,0 по индикаторной бумажке, добавляя необходимое количество NH_4OH .

Примечания:

1. При вытеснении обменных катионов хлоридом аммония в кислых почвах в процессе взаимодействия NH_4Cl с коллоидным комплексом образуется некоторое количество HCl по схеме почва-Н + $\text{NH}_4\text{Cl} = \text{почва-NH}_4 + \text{HCl}$. Соляная кислота растворяет часть полуторных окислов, присутствие которых в растворе осложняет комплексометрическое определение кальция и магния. А.А. Поповцева рекомендует связать железо добавкой 2 мл триэтанолamina, разбавленного 1:10, и титровать сумму Са + Mg по хромогену черному. Наши наблюдения показали, что титрование в присутствии триэтанолamina возможно лишь по металлдиндикатору метилтимоловому синему, так как хромоген разрушается комплексом железа с триэтанолaminом.

2. Если при вытеснении катионов хлоридом аммония получается окрашенная органическими веществами вытяжка, следует разрушить их или прокаливанием, или обработкой смесью кислот $\text{HNO}_3 + \text{HCl}$. В первом случае выпаривают аликвотную часть (или всю вытяжку), добавив HNO_3 пл. 1,4, в фарфоровой чашке на водяной бане досуха и сухой остаток еще раз обрабатывают той же кислотой, чтобы перевести хлориды в нитраты и тем облегчить прокалывание остатка, так как NH_4NO_3 разлагается при температуре $>190^\circ$, а NH_4Cl сублимируется при более высокой температуре $332\text{--}350^\circ$. При обработке остатка азотной кислотой чашка должна быть прикрыта стеклом. Затем остаток подсушивают и прокалывают 15–20 мин в муфельной печи при температуре $450\text{--}500^\circ$. Следует иметь в виду, что если в вытяжке много марганца, остаток остается черным от двуокиси марганца. Тогда поступают так: после прокалывания белый остаток растворяют в 10 мл 10%-ного раствора HCl , тщательно растирая остаток стеклянной палочкой с резиновым наконечником. Переносят раствор в титровальную колбу (или в мерную колбу, если выпаривался весь фильтрат полностью), обмывая чашку несколько раз горячей водой, подкисленной HCl . Если раствор не прозрачный, его слегка подогревают и отфильтровывают через маленький фильтр с белой лентой. Несколько раз обмывают фильтр подкисленной горячей водой. Нейтрализуют кислоту по бумажке конго и проводят комплексометрическое титрование.

По второму способу разложение органических веществ проводят смесью $\text{HNO}_3 + \text{HCl}$ 1:3, т.е. царской водкой. Аликвотную часть или весь фильтрат выпаривают в фарфоровой чашке на водяной бане досуха. Прикрыв стакан стеклом, приливают к сухому остатку 5 мл HNO_3 пл. 1,4 и 15 мл HCl пл. 1,19. Обмывают стенки чашки этой смесью круговым дви-

жением и по окончании бурной реакции подогревают некоторое время на водяной бане, снимают стекло, обмывают его водой над чашкой и выпаривают на бане досуха. Если органических веществ много, обработку смесью кислот повторяют еще раз. Растворяют сухой остаток в 10%-ном растворе HCl, переносят в титровальную или мерную колбу, нейтрализуют кислоту по бумажке конго и титруют раствор, как описано в методике определения обменных катионов.

3. Содержание обменного магния в почве обычно значительно меньше содержания обменного кальция и потому титрование Mg^{2+} вызывает иногда затруднение, так как точка эквивалентности трудно определима. В этом случае полезно добавить в раствор определенный объем титрованного раствора цинка, который улучшает четкость перехода окраски, внося соответствующую поправку в результаты титрования. При малом содержании кальция титрование лучше проводить по индикатору флуорексону.

Если прокаленный остаток черный от присутствующего марганца, его растворяют в HCl, добавляют 2 г персульфата, осаждают марганец аммиаком вместе с полуторными окислами и отфильтровывают.

Вытеснение обменных катионов аммонийным ионом ацетата аммония (метод Шолленберга). Из различных испытанных методов вытеснения обменных катионов метод вытеснения их раствором уксуснокислого аммония (предложен Шолленбергером) является одним из лучших. Преимущество его заключается в том, что уксуснокислый аммоний легко разрушается в процессе выпаривания фильтрата после промывания им почвы, а при прокаливании сухого остатка полностью удаляется. Таким образом, для осаждения кальция и магния получается раствор, не содержащий избытка лишних солей, как это имеет место при вытеснении обменных катионов хлористым аммонием (или хлористым натрием). Метод позволяет в одном фильтрате определить кальций, магний, калий и натрий.

Ацетат аммония как вытеснитель удобен в том отношении, что при взаимодействии его с кислыми (ненасыщенными основаниями) почвами, имеющими в коллоидном комплексе обменный водород, образуется слабая уксусная кислота, не оказывающая сильного разрушающего действия на почву и потому полученная солевая вытяжка не содержит много полуторных окислов и других мешающих определению Ca^{2+} и Mg^{2+} примесей.

В полученной вытяжке кальций и магний определяют комплексонометрически, а натрий и калий (если требуется) пламеннофотометрическим методом.

Выполнение определения. Отвешивают в стаканчике на аналитических весах 2–20 г почвы, просеянной через сито с отверстиями диаметром 1 мм. Глинистые и богатые перегноем почвы берут в количестве 2–2,5 г, супесчаные и песчаные – в количестве 20 г и больше. Одновременно берут навеску для определения гигроскопической воды.

Вытеснение обменных катионов 1,0 н. раствором $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ (рН 7,0) производят тем же способом, как и хлоридом аммония, собирая фильтрат в мерную колбу емкостью 500 мл. По окончании вытеснения обменных катионов доводят объем раствора в мерной колбе дистиллированной водой до метки и перемешивают.

Для комплексонометрического определения кальция и магния необходимо предварительно разрушить ацетат-анион и те органические вещества, которые перешли в вытяжку. С этой целью берут аликвотную часть раствора из мерной колбы, помещают в фарфоровую чашку и выпаривают на водяной бане досуха.

Сухой остаток подсушивают, а затем прокалывают в колбонагревателе или в муфельной печи при температуре 450–500°. В колбонагревателе может разрушиться только ацетат аммония, который разлагается при температуре 114°. Для разложения органических веществ требуется более высокая температура.

Белый прокаленный остаток в чашке растворяют в нескольких, миллилитрах 10%-ного раствора HCl , тщательно растирая его стеклянной палочкой с резиновым наконечником; если нужно фильтруют через маленький фильтр, собирая фильтрат в титровальную коническую колбу. Чашку и фильтр промывают горячей дистиллированной водой, подкисленной соляной кислотой, присоединяя эту воду к фильтрату.

Если прокаленный остаток черный, в вытяжке много марганца и его следует выделить, как указано выше.

Кислый раствор аликвотной части, содержащий вытесненные из почвы обменные кальций и магний, нейтрализуют по бумажке конго красного. Далее поступают так, как описано в разделе 5.2.

Следует иметь в виду, что поскольку солянокислый раствор, полученный растворением прокаленного остатка в 10%-ном растворе HCl , не обладает такой большой буферностью, как раствор NH_4Cl , объем растворов, которыми пользуются для создания $\text{pH} \geq 12,5$ и $\text{pH} = 10$ должен быть значительно уменьшен с учетом величины аликвотной части и степени ее разбавления. Величину рН титруемого раствора следует контролировать по вспомогательному индикатору малахитовому зеленому или по универсальной индикаторной бумажке.

Все указания, приведенные в примечании к предыдущему методу, в равной мере относятся и к ацетатно-аммонийной вытяжке.

Реагент – 1,0 н. раствор $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ с pH 7,0. Раствор можно приготовить из соли ацетата аммония из расчета 77,08 г $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ на 1 л. В приготовленный раствор добавляют NH_4OH до pH 7,0, после чего раствор проверяют на содержание Ca^{2+} и Mg^{2+} , а также Na^+ и K^+ , если последние будут определяться при извлечении их из почвы описанным методом.

Следует иметь в виду, что кристаллический ацетат аммония гигроскопичен и загрязнен кальцием. Поэтому взять его точную навеску и приготовить раствор, свободный от примеси Ca^{2+} , трудно. Лучше готовить этот раствор смешиванием уксусной кислоты с NH_4OH таким образом. Измерительным цилиндром отмеривают 57 мл ледяной уксусной кислоты, разбавляют дистиллированной водой до 800 мл, нейтрализуют 25%-ным раствором NH_4OH до pH 7,0 по универсальной индикаторной бумажке, доводят дистиллированной водой до литра и перемешивают. Поскольку раствор легко портится, его готовят в тех объемах, которые могут быть непосредственно израсходованы или будут храниться немного времени.

Трилонометрический метод. Вытеснение обменных кальция и магния уксуснокислым аммонием. Метод основан на свойстве трилона Б (двуназриевой соли этилендиаминтетрауксусной кислоты) давать устойчивые комплексные соединения с ионами двухвалентных металлов, в том числе с кальцием и магнием.

Трилонометрическое титрование следует проводить в условиях невысоких концентраций солей. Поэтому после вытеснения обменных катионов 1 н. раствором уксуснокислого аммония разрушают уксуснокислый аммоний выпариванием раствора, затем прокаливают полученный остаток на колбонагревателе или в муфеле при 400–600°C, причем получают кальций и магний в форме карбонатов или оксидов. Органическое вещество при этом сгорает. Полученный осадок растворяют 10%-ной соляной кислотой и, убедившись в его полном растворении (не видно кристаллов на дне чашки), солянокислый раствор разбавляют горячей водой, фильтруют в мерную колбу емкостью на 200 мл и доводят до метки водой.

Уксуснокислый аммоний вытесняет из почвы небольшое количество полуторные оксиды, поэтому во многих случаях их не приходится выделять из раствора. Высокие концентрации железа мешают титрованию трилоном – переход окраски теряет четкость; кроме того, можно получить несколько завышенные данные. В таких случаях рекомендуют добавочное разбавление раствора водой для уменьшения концентрации железа либо выделение железа, если его очень много по отношению к кальцию и

магнию. Это лучше сделать перед подготовкой раствора к выпариванию - выделить полуторные оксиды обычным способом с аммиаком, а затем довести выпаривание до конца и прокалить осадок.

Вредное влияние марганца уничтожается прибавлением солянокислого гидроксилamina (1–2 мл 5%-ного раствора), который препятствует образованию перекиси марганца, мешающей титрованию. Необходимо также устранить вредное действие меди. Все реактивы для этой цели готовятся на дистиллированной воде, не содержащей меди. Для связывания меди и других тяжелых металлов прибавляют несколько кристалликов диэтилдитиокарбамата натрия.

При титровании трилоном Б определяют сумму кальция и магния (титрование в присутствии индикатора хромогена черного) и кальций (титрование в присутствии индикатора мурексида), магний определяют по разности. Присутствующий в вытяжке марганец титруется вместе с кальцием и магнием и несколько завышает результаты для магния. Поскольку для большинства почв содержание марганца по сравнению с магнием мало, им пренебрегают.

Для определения суммы кальция и магния часть анализируемого раствора, содержащего обменные катионы (удобно брать 50 мл), помещают в коническую колбу емкостью 250 мл, разбавляют водой примерно до 100 мл. Раствор подогревают до 60–70°C, прибавляют для создания щелочной реакции 5 мл аммиачного буферного раствора, несколько кристалликов диэтилдитиокарбамата натрия, 1–2 мл 5%-ного раствора солянокислого гидроксилamina, 10–15 мг индикатора хромогена черного, растертого с хлористым натрием, и титруют 0,05 н. или 0,01 н. раствором трилона Б при энергичном помешивании до перехода окраски раствора от вишнево-красной через фиолетово-синюю в чисто-голубую в точке эквивалентности. При прибавлении избытка трилона окраска не меняется. Поэтому рекомендуется проводить титрование, сравнивая окраску раствора со «свидетелем» – заведомо перетитрованной пробой. Сумма кальция и магния (мг-экв на 100 г почвы) находится по уравнению:

$$\text{Ca} + \text{Mg} = \frac{A \cdot 0,05 \cdot K \cdot 100}{C},$$

где A – количество трилона, пошедшее на титрование кальция и магния, мл; 0,05 – нормальность раствора трилона; K – поправка к титру трилона; C – навеска почвы, соответствующая количеству раствора, взятого на титрование кальция и магния, г; 100 – коэффициент для пересчета результатов анализа на 100 г почвы.

Определение кальция трилометрическим методом можно производить в присутствии индикатора мурексиды (аммонийная соль одноосновной пурпуровой кислоты). С ионами кальция анион пурпуровой кислоты в щелочной среде образует комплекс, окрашенный в красный цвет. Этот комплекс менее стоек, чем соединение кальция с трилоном, и при титровании происходит резкое изменение окраски от красной к лиловой в точке эквивалентности. Вредное влияние меди и марганца устраняют так же, как и при титровании суммы кальция и магния.

Ход анализа. Определенный объем раствора помещают в коническую колбу емкостью 250 мл, разбавляют раствор водой примерно до 100 мл. Для предупреждения соосаждения кальция с магнием при прямом определении кальция с мурексидом в пробу предварительно (до добавления NaOH) вводят 2 мл 0,5 н. раствора Na_2CO_3 . При этом кальций выпадает в осадок в виде CaCO_3 , образуя отдельную фазу, которая в ходе последующего титрования растворяется. Благодаря этому исключается возможность соосаждения кальция с $\text{Mg}(\text{OH})_2$ и обеспечивается полнота определения кальция. Прибавляют 2 мл 2 н. раствора NaOH, несколько кристалликов диэтилдитиокарбамата натрия, 1–2 мл 5%-ного раствора солянокислого гидроксиламина, затем 10–15 мг индикатора мурексиды и титруют 0,05 н. или 0,01 н. раствором трилона Б при интенсивном помешивании до перехода ярко-пурпурной окраски раствора в лиловую. В дальнейшем от прибавления трилона окраска не меняется, поэтому титрование лучше вести в присутствии «свидетеля» – заведомо перетитрованной пробы.

Содержание кальция (мг-экв на 100 г почвы) рассчитывается по уравнению

$$Ca = \frac{A \cdot 0,05 \cdot K \cdot 100}{C},$$

где A – количество трилона Б, пошедшее на титрование кальция, мл; 0,05 – нормальность раствора трилона; K – поправка к титру трилона; C – навеска почвы, соответствующая количеству раствора, взятого на титрование кальция, г; 100 – коэффициент для пересчета результатов анализа на 100 г почвы.

Из суммы кальция и магния на 100 г почвы вычитают количество кальция и получают количество магния (мг-экв на 100 г почвы).

Полученные данные по содержанию обменного кальция и магния пересчитывают на 100 г почвы, высушенной при 105°C .

Реагенты:

1. Раствор трилона Б. Для приготовления 0,05 н. раствора 9,3 г трилона растворяют в 1 л дистиллированной воды. 0,01 н. раствор готовится разведением 0,05 н. раствора. Титр раствора трилона устанавливают по раствору сернокислого магния, приготовленного из фиксаля.

Для проверки титра трилона 20 мл приготовленного раствора сернокислого магния переносят пипеткой в коническую колбу емкостью 250 мл, прибавляют 100 мл дистиллированной воды, 5 мл аммиачного буфера, 10–15 мг хромогена черного и титруют раствором трилона Б до перехода окраски раствора из вишнево-красной в голубую.

2. Буферный раствор. 70 г NH_4Cl растворяют в дистиллированной воде, добавляют 570 мл 25%-ного раствора NH_4OH и доводят объем до 1 л.

3. Индикаторы хромоген черный и мурексид. Растирают в ступке 5 г индикатора с 95 г NaCl или KCl до равномерно окрашенного состояния. Индикаторы хранят в темной банке с притертой пробкой.

4. 5%-ный водный раствор солянокислого гидроксилamina.

В связи с тем, что при последующем комплексонометрическом определении кальция ион NH_4^+ препятствует увеличению pH до 12,5, обменные кальций и магний иногда вытесняют из почв 1 М раствором NaCl .

5.3. Методика определения обменных кальция и магния некарбонатных почв вытеснением 1 М раствором NaCl

Навеску почвы, пропущенной через сито с отверстиями диаметром 1–2 мм, массой 2–10,0 г помещают в химический стакан вместимостью 150 мл. В стакан приливают 1 М раствор NaCl , содержимое стакана перемешивают стеклянной палочкой и оставляют на 10–15 мин. Суспензию вновь перемешивают и после оседания почвенных частиц фильтруют через рыхлый фильтр, перенося ее на фильтр по стеклянной палочке. Фильтрат собирают в мерную колбу вместимостью 500 мл. Обработку почвы раствором хлорида натрия осуществляют многократно. Каждую последующую порцию суспензии переносят на фильтр после того, как профильтруется предыдущая порция. В стакан каждый раз приливают такой объем раствора хлорида натрия, который помещается на воронке с фильтром. Полноту вытеснения из ППК обменных кальция и магния оценивают после того, как объем фильтрата в колбе составит около 300 мл. С этой целью 1–2 мл фильтрата собирают в чистую пробирку, добавляют гидроксилamin, диэтилдитиокарбаминат натрия или каплю раствора сульфида натрия, 1 мл хлоридно-аммиачного буферного раствора, эрио-

хром черный и содержимое пробирки перемешивают. Если раствор в пробирке приобретает сине-голубую окраску, обработку почвы 1М NaCl прекращают, если окраска становится розовой или фиолетовой – обработку продолжают. После того, как из ППК будут вытеснены обменные кальций и магний, объем жидкости в мерной колбе доводят дистиллированной водой до метки и перемешивают.

Определение кальция. В коническую колбу вместимостью 250 мл помещают 50–100 мл фильтрата и приливают 100–50 мл дистиллированной воды. В колбу добавляют кристаллик гидроксилamina, диэтилдитиокарбаминат натрия на кончике шпателя или несколько капель раствора сульфида натрия. В колбу приливают 5 мл 10%-ного раствора NaOH, добавляют мурексид и титруют 0,01–0,02 М раствором комплексона III до сиренево-фиолетовой окраски. Титрование проводят со свидетелем.

Определение суммы кальция и магния. В коническую колбу вместимостью 250 мл помещают 25–50 мл фильтрата. Добавляют дистиллированную воду до объема 100–150 мл, гидроксилamin, диэтилдитиокарбаминат натрия или раствор сульфида натрия. В колбу приливают 5 мл хлоридно-аммиачного буферного раствора, добавляют эриохром черный и титруют раствором комплексона III до сине-голубой окраски.

5.4. Определение обменных оснований в карбонатных почвах

При определении обменных оснований в карбонатных почвах предусматриваются приемы, позволяющие устранить или учесть влияние карбонатов кальция на результаты анализа. Предложено несколько вариантов методов определения, но ни один из них не является безупречным.

Высказывается мнение, что при анализе карбонатных почв следует ограничиваться определением емкости катионного обмена. Во-первых, потому что в этих почвах среди обменных оснований преобладает кальций и его количественное определение не столь важно, а во-вторых - отсутствуют надежные методы определения состава обменных оснований.

Определение обменного кальция по Шмуку. Метод определения обменного кальция в карбонатных почвах, предложенный А.А. Шмуком, основан на следующем соображении. Если навеску почвы обработать 1 М раствором NaCl при широком (1:100) отношении почвы к раствору и допустить, что из почвы извлечены все обменные катионы и раствор насыщен по отношению к CaCO₃, то при удвоении объема раствора, воздействующего на такую же навеску почвы, в него перейдет то же количе-

ство обменных катионов, а количество Ca^{2+} , перешедшего в раствор за счет растворения CaCO_3 , удвоится.

При выполнении анализа по 1 г почвы помещают в мерные колбы вместимостью 100 и 200 мл. В каждую из колб добавляют 0,2 г CaCO_3 , чтобы гарантировать насыщенность жидких фаз полученных суспензий карбонату кальция, и приливают до метки 1 М раствор NaCl . После взбалтывания и настаивания суспензии содержимое колб фильтруют и фильтрат анализируют.

Если обозначить общее количество кальция в колбе вместимостью 100 мл через Ca_{100} , в колбе вместимостью 200 мл – через Ca_{200} , количество кальция, перешедшего в 100 мл раствора за счет растворения CaCO_3 – через y , а через x обозначить количество обменного кальция, то можно составить систему уравнений:

$$\text{Ca}_{100} = x + y,$$

$$\text{Ca}_{200} = x + 2y,$$

из которой находят количество обменного кальция в навеске почвы:

$$x = 2\text{Ca}_{100} - \text{Ca}_{200}.$$

По мнению К.К. Гедройца, основным источником ошибок в методе Шмука является разная концентрация Ca^{2+} , вытесненного из почвенного поглощающего комплекса, в колбах вместимостью 100 и 200 мл. Поэтому и растворимость CaCO_3 в этих колбах не будет одинаковой.

Определение обменного кальция и магния по Тюрину. И.В. Тюриным был предложен метод определения обменного кальция и магния в почвах, содержащих CaCO_3 . Метод основан на вытеснении обменных оснований 1 М раствором NaCl и оценке количества кальция, перешедшего в фильтрат вследствие растворения карбоната кальция, по величине общей щелочности.

При этом допускают, что общая щелочность обусловлена исключительно карбонатными ионами и эквивалентна количеству Ca^{2+} , перешедшему в фильтрат вследствие растворения CaCO_3 . В фильтрате, полученном при обработке навески почвы 1М раствором NaCl , определяют общее количество кальция, магний, вытесненный из ППК, и общую щелочность. Содержание обменного кальция находят по разности между общим количеством эквивалентов кальция, выраженных числом миллимолей, и общей щелочностью фильтрата. Метод не используют при анализе почв, содержащих карбонат магния.

Выполнение определения. 5 г почвы взбалтывают 5 мин с 500 мл 1,0 н. раствора хлористого натрия и оставляют на ночь. На следующий день раствор отфильтровывают и в 100 мл фильтрата определяют HCO_3^-

титрованием 0,02 н. раствором соляной кислоты в присутствии метилоранжа.

Общую щелочность выражают в миллиграмм-эквивалентах на 100 г почвы. В аликвотной части фильтрата трилонометрическим методом определяют содержание кальция (как описано выше). Общее содержание кальция также выражают в миллиграмм-эквивалентах на 100 г почвы. Из общего содержания кальция вычитают общую щелочность, выраженную в тех же величинах. Разность выражает количество обменного кальция в мг-экв/100 г почвы.

Для определения обменного магния в аликвотной части вытяжки трилонометрическим методом определяют сумму кальция и магния (титрование трилоном Б в присутствии хромогена черного). Выражают полученную величину в миллиграмм-эквивалентах на 100 г почвы и вычитают из нее общее содержание кальция (кальций обменный + кальций карбонатный).

Реакцию на присутствие в почве углекислого магния проводят так: около 5 г почвы взбалтывают с 10–15 мл 1,0 н. раствора хлористого натрия, к фильтрату прибавляют 2 капли фенолфталеина; слабое порозовение или отсутствие окрашивания укажут на отсутствие в почве $MgCO_3$, заметное порозовение укажет на присутствие в почве $MgCO_3$.

Метод Мелиха. Навеску почвы, отвечающую 0,5–1 мг-экв обменных катионов, помещают в стеклянный тигель с пористым дном, покрытым маленьким бумажным фильтром. Тигель вставляют в колбу для отсасывания. Почву промывают при отсасывании 50 мл 0,2 н. раствора $BaCl_2$ + триэтаноламин с рН 8,1 и затем 50 мл дистиллированной воды. Фильтрат доводят до объема 100 мл.

Определение обменного кальция. Для определения обменного кальция берут 25 мл фильтрата, прибавляют 25 мл 0,1 н. раствора H_2SO_4 и 1 каплю метилоранжа. Затем прибавляют 20%-ный раствор уксуснокислого натрия до тех пор, пока не исчезнет розово-оранжевая окраска. Смесь нагревают до 70°C и осторожно прибавляют при помешивании 2 раза по 5 мл 4%-ного раствора щавелевокислого аммония. После 1-часового стояния осадок, представляющий собой смесь $BaSO_4$ и CaC_2O_4 , отфильтровывают и промывают горячей водой. Затем из осадка растворяют CaC_2O_4 в 50 мл 1%-ного раствора H_2SO_4 , раствор нагревают до 80–90°C и титруют 0,025 н. $KMnO_4$.

Определение обменного магния. Магний определяют в форме пирофосфата магния после осаждения кальция щавелевокислым аммонием, как это описано выше.

Реагенты:

1. 0,2 н. раствор BaCl_2 + триэтаноламин с рН 8,1. 25 мл триэтаноламина уд. веса 1,126 (около 8 н.) доливают водой до 250 мл и нейтрализуют соляной кислотой до рН 8,1. Для этого требуется приблизительно 90 мл 1 н. HCl . Раствор доливают водой до 500 мл и смешивают с 500 мл 0,4 н. раствора BaCl_2 . Раствор предохраняют от CO_2 воздуха.

2. 0,4 н. раствор BaCl_2 . 50 г $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ растворяют в дистиллированной воде, объем доводят до 1 л.

Обменные кальций и магний в произвесткованных почвах по Айдиняну. Для вытеснения обменных оснований почву обрабатывают 0,02 н. раствором $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ в смеси с ацетоном в объемном соотношении 55:45. Вытесненный из обменного состояния кальций, реагируя с сульфатом, выпадает в форме нерастворимого в водно-ацетоновой среде осадка CaSO_4 . Обменный кальций определяется по разности концентрации сульфатов в растворе вытеснителя до и после взаимодействия его с почвой путем титрования 0,02 н. раствором BaCl_2 в присутствии металлоиндикатора нитхромазо.

Образовавшиеся в результате обменных реакций сульфаты магния, алюминия и одновалентных катионов в присутствии 45%-ного раствора ацетона полностью растворимы. Обменный магний определяется прямым титрованием в присутствии индикатора хромогена черного.

Подготовка почвы к анализу и приготовление вытяжки. После тщательного перемешивания воздушно-сухой почвы, пропущенной через сито в 1 мм, отбирают среднюю пробу. 3 г почвы или 1 г торфа и торфяно-луговой почвы помещают в колбу объемом 200 мл. Туда же приливают отмеренные пипеткой с грушей 100 мл титрованного 0,02 н. водно-ацетонового раствора $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, приготовленного со строгим соблюдением соотношения объемов воды и ацетона 55:45. Колбы плотно закрывают притертыми стеклянными пробками (при отсутствии стеклянных пробок можно применить резиновые). Содержимое колб взбалтывают в течение одного часа на ротаторе. Это можно заменить настаиванием в течение 18 ч с предварительным энергичным взбалтыванием вручную в течение 5–7 с. По истечении указанного срока суспензию фильтруют через плотный складчатый фильтр диаметром 11 см (воронка диаметром 7 см) в колбу на 100 мл. Каждый раз перед наливанием очередной порции суспензии на фильтр производят ее взбалтывание. Первую порцию фильтрата объемом 10–15 мл отбрасывают. В период фильтрования колбы должны быть закрыты пробками, а воронки – покровными стеклами для предотвращения улетучивания ацетона. Фильтрование следует про-

должать до тех пор, пока вся суспензия не будет перенесена на фильтр. Если предполагают определять только обменный кальций, то достаточно набрать около 25–30 мл фильтрата. По окончании фильтрования колбы с фильтрата плотно закрывают пробками и несколько раз встряхивают для перемешивания фильтрата.

Объемно-титриметрический метод определения обменного кальция. Из приготовленной вышеуказанным способом водно-ацетоновой вытяжки берут пипеткой с грушей 5 мл прозрачного фильтрата и помещают в коническую колбу объемом 50 мл. Туда же добавляют 1–2 капли 0,1%-го водного раствора металлоиндикатора нитхромазо, содержимое перемешивают. После появления четко выраженной фиолетовой окраски, пробу титруют, прибавляя по каплям из микробюретки 0,02 н. раствор BaCl_2 до появления голубой окраски, не исчезающей в течение 1 мин. Как правило, при титровании параллельных проб из одного фильтрата получают одинаковые результаты, а в случае расхождения, которое обычно не превышает 0,02–0,03 мл, вычисляют среднюю величину из двух-трех определений.

Содержание обменного кальция (в мг-экв на 100 г почвы) рассчитывают по формуле

$$\text{Ca} = (a - b) \frac{100 \cdot 0,02 \cdot 100}{5B}$$

где a – объем 0,02 н. раствора BaCl_2 (приведенного к точной нормальности), пошедшего на титрование 5 мл исходного 0,02 н. раствора $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, мл; b – объем 0,02 н. раствора BaCl_2 (приведенного к точной нормальности), пошедшего на титрование 5 мл фильтрат; 100 – коэффициент для пересчета результатов анализа на 100 мл фильтрата; 0,02 – нормальность титрованного раствора BaCl_2 ; 100 – коэффициент для пересчета результатов анализа на 100 г почвы; 5 – объем фильтрата, взятого на титрование, мл; B – навеска почвы (торфа), г.

Заменяя в вышеприведенной формуле постоянные множители на соответствующий коэффициент, получаем упрощенные формулы: а) для навески почвы в 3 г содержание обменного Ca равно $(a-b) \cdot 13,333$; б) для навески торфа в 1 г содержание обменного Ca равно $(a-b) \cdot 40$.

Реагенты:

1. Титрованный 0,02 н. раствор BaCl_2 . На аналитических весах взвешивают 2,4430 г химически чистого $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и растворяют в дистиллированной воде в мерной колбе на 1 л. Раствор доводят до метки. Титр устанавливают по 0,02 н. H_2SO_4 , приготовленной из фиксаналя.

2. 0,02 н. раствор $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ в смеси с ацетоном в объемном соотношении 55:45. Сначала готовят 0,1 н. раствор $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$. Для приготовления этого раствора взвешивают на аналитических весах 6,6070 г сернокислого аммония и растворяют в мерной колбе на 1 л в небольшом количестве дистиллированной воды, после чего раствор доводят до метки.

Для приготовления 0,02 н. раствора $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ в смеси с ацетоном (в объемном соотношении 55:45) 200 мл приготовленного 0,1 н. раствора $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ помещают в мерную колбу на 1 л, добавляют 350 мл дистиллированной воды. Оставшийся объем (450 мл) доливают 99%-ным ацетоном небольшими порциями, осторожно перемешивая. Смесь оставляют на некоторое время для охлаждения до комнатной температуры, после чего раствор доводят ацетоном до метки и снова перемешивают. Перед тем как использовать приготовленный раствор, проверяют его нормальность. Титр раствора $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ в смеси с ацетоном должен быть точно 0,02 н.

3. 0,1%-ный раствор индикатора нитхромазо. 50 мг индикатора нитхромазо растворяют в 50 мл дистиллированной воды.

Трилометрический метод определения обменного магния в водно-ацетоновой вытяжке. В коническую колбу на 250 мл отбирают пипеткой с грушей 25 мл водно-ацетонового фильтрата и разбавляют дистиллированной водой до 100 мл с помощью цилиндра. Затем приливают 10 мл хлоридно-аммиачного буфера с рН 10, перемешивают и вносят 30–50 мг индикатора хромогена черного. Содержимое колбы еще раз перемешивают и медленно титруют 0,01 н. раствором трилона Б при непрерывном и энергичном взбалтывании. Конец титрования устанавливают по переходу окраски от винно-красной через лиловую и фиолетово-синнюю к чисто-голубой в точке эквивалентности.

По количеству затраченного на титрование раствора трилона Б вычисляют содержание обменного магния (мг-экв на 100 г почвы) по формуле

$$\text{Mg} = \frac{a \cdot 0,01 \cdot K \cdot 100 \cdot 100}{25B},$$

где a – количество раствора трилона Б, израсходованного на титрование, мл; 0,01 – нормальность раствора трилона Б; K – поправка к титру раствора трилона Б; 100 – коэффициент для пересчета результатов анализа на 100 мл фильтрата; 100 – коэффициент для пересчета результатов анализа на 100 г почвы; 25 – объем фильтрата, взятого на титрование, мл; B – навеска почвы (торфа), г.

Расчет можно упростить, объединив постоянные множители в коэффициенты, тогда для навески почвы в 3 г содержание обменного магния

будет равно $a \cdot T \cdot 133,3$ и для навески торфа в 1 г содержание обменного магния будет равно $a \cdot T \cdot 400$.

Реагенты:

1. 0,01 н. раствор трилона Б. Растворяют 1,86 г трилона в 1 л дистиллированной воды или готовят из 0,05 н. раствора путем разбавления.

Титр раствора устанавливают по серноокислому магнию с индикатором хромогеном черным.

2. Хлоридно-аммиачный буферный раствор с pH 10. 20 г хлористого аммония растворяют в 500 мл дистиллированной воды, добавляют 100 мл 25%-ного раствора аммиака и доводят объем до 1 л. Раствор хранят в склянке с притертой пробкой. При длительном хранении необходимо проверить pH буфера.

3. Индикатор хромоген черный. 0,25 г индикатора и 25 г NaCl (или KCl) растирают в ступке до равномерной окраски. Хранят в темной банке с притертой пробкой.

Примечание. Применяемая дистиллированная вода не должна содержать следов меди. При значительных ее количествах окраска индикатора не изменяется во время титрования раствором трилона Б.

5.5. Методы определения обменных катионов в засоленных почвах

С особыми трудностями связано определение обменных оснований в засоленных почвах. При обработке навески почвы раствором, содержащим катион-вытеснитель, из почвы извлекаются не только обменные основания, но и легкорастворимые соли, гипс и карбонаты. При анализе таких почв необходимо использовать приемы, позволяющие селективно оценить количество катионов, вытесненных из почвенного поглощающего комплекса. С этой целью используют 2 подхода: 1) определяют общее количество катионов, извлеченных из навески почвы при ее обработке раствором катиона-вытеснителя, и вносят поправку на содержание легкорастворимых солей; 2) перед обработкой навески почвы раствором катиона-вытеснителя из нее с помощью неводных растворителей удаляют легкорастворимые соли.

Определение обменных оснований с внесением поправки на содержание легкорастворимых солей правомерно проводить в тех случаях, когда количество солей оценивают по результатам анализа почвенных растворов или методом насыщенных водой почвенных паст. При работе методом насыщенных водой почвенных паст в минимальной степени нару-

шаются химические равновесия, в том числе и ионообменные, свойственные реальным почвам.

При выполнении анализа навеску почвы многократно обрабатывают раствором катиона-вытеснителя, например 1М NH_4Cl , извлекая из почвы легкорастворимые соли и обменные основания. При вычислении содержания обменных оснований из общего количества извлеченных из почвы 1М раствором NH_4Cl эквивалентов катионов вычитают количество эквивалентов катионов, которое было определено методом паст. Полученный результат отражает содержание эквивалентов обменных катионов в почве. В качестве единицы измерения количества эквивалентов обменных катионов используют ммоль или смоль, а результат анализа выражают числом миллимолей эквивалентов катионов в 100 г почвы [ммоль(+)/100г почвы] или числом сантимолей в 1 кг почвы [смоль(+)/кг].

В тех случаях, когда легкорастворимые соли определяют методом водной вытяжки при соотношении почвы и воды 1:5, внесение поправки на содержание легкорастворимых солей в результаты определения обменных катионов неправомерно. При получении водных вытяжек нарушаются химические (в том числе и ионообменные) равновесия, свойственные реальным почвам. В табл. 13 приведены результаты определения обменных оснований, извлеченных из засоленных почв 1М раствором NH_4Cl . Поправка на содержание в почвах легкорастворимых солей вводилась по результатам анализа почвенных растворов (1) и водных вытяжек из почв (2), полученных при соотношении почвы и воды, равном 1:5.

Приведенные в табл. 13 данные свидетельствуют, что способ введения поправки на содержание легкорастворимых солей при определении обменных оснований влияет на результаты исследований.

Введение поправки на содержание легкорастворимых солей, основанной на результатах анализа водных вытяжек, приводит к получению заниженных результатов определения обменного натрия. Извлечение легкорастворимых солей при широком (1:5) отношении почвы и воды приводит к замене обменного натрия на кальций. Вытеснение обменного натрия из ППК и искусственное увеличение его количества в составе легкорастворимых солей приводит при вычислении содержания обменного натрия к получению заниженных результатов.

Данные, приведенные в табл. 13, показывают также, что введение поправки на содержание легкорастворимых солей, которое было определено методом водной вытяжки, приводит к неверной оценке степени солонцеватости почв. В этом случае получают заниженные величины относительной доли обменного натрия (%) от суммы обменных оснований.

Обменные основания, рассчитанные с введением поправки на содержание легкорастворимых солей по результатам анализа почвенных растворов (1) и водных вытяжек (2)

№	ммоль(+)/100г почвы						Обменный Na ⁺ , %	
	Ca ²⁺ +Mg ²⁺		Na ⁺		Сумма обменных оснований		от суммы обменных оснований	
	1	2	1	2	1	2	1	2
1	19,38	0,53	2,26	0,84	22,31	22,21	10	4
2	14,86	6,68	2,71	1,11	18,59	18,59	15	6
3	6,55	6,76	0,90	0,72	8,34	8,34	11	9
4	3,53	6,12	2,71	0,15	8,33	8,33	33	2
5	10,57	2,43	3,81	2,09	15,30	15,30	25	14

В связи с тем, что в России легкорастворимые соли определяют методом водной вытяжки, по анализу которой некорректно вносить поправку в результаты определения обменных оснований в засоленных почвах, легкорастворимые соли предварительно удаляют. Соли нельзя удалять водой, так как при добавлении воды к засоленной почве получают раствор, катионы которого способны вытеснить обменные основания из ППК и тем самым способны привести к получению искаженных результатов. Легкорастворимые соли принято удалять с помощью органических растворителей. Наиболее широко используют водно-этанольные растворы, в частности 70%-ный (по объему) этиловый спирт. Спирт, кроме того, уменьшает растворимость CaCO₃ и CaSO₄·2H₂O.

Определение обменных оснований в засоленных почвах по методу Пфелфера в модификации Молодцова и Игнатовой. Метод применяют для анализа засоленных почв, емкость катионного обмена которых не превышает 30 ммоль(+)/100 г почвы. Карбонаты и гипс не влияют на результаты определения обменных Ca²⁺, Mg²⁺, Na⁺, K⁺.

При проведении анализа к навеске почвы добавляют дистиллированную воду до влажности 20–40% в зависимости от гранулометрического состава почвы, переводя легкорастворимые соли из твердых фаз почвы в жидкую. Затем жидкую фазу, содержащую легкорастворимые соли, вытесняют 70%-ным этиловым спиртом.

После того, как будут удалены легкорастворимые соли, проводят вытеснение обменных оснований, обрабатывая навеску почвы 0,1 М раствором NH₄Cl в 70%-ном этиловом спирте. Затем в полученном растворе определяют концентрацию кальция, магния, натрия, калия.

Карбонаты и гипс имеют низкую растворимость в водноэтанольной среде и реально завышают результаты определения обменного кальция на 0,3 ммоль(+)/100 г почвы.

Результаты, получаемые рассматриваемым методом, хорошо воспроизводимы. Если содержание определяемого катиона превышает 4 ммоль(+)/100 г почвы, коэффициент варьирования результатов его определения составляет около 5%, среднее квадратическое отклонение около 0,2 ммоль(+)/100 г почвы.

Методика определения обменных оснований в засоленных почвах методом Пфедфера в модификации Молодцова и Игнатовой. Навеску почвы, пропущенную через сито с отверстиями диаметром 1–2 мм, массой 5 г помещают в центрифужную пробирку вместимостью 50–100 мл. Почву увлажняют дистиллированной водой, добавляя ее по каплям до полного смачивания навески, но с таким расчетом, чтобы на поверхности почвы не появилась свободная вода. Влажность почвы в зависимости от гранулометрического состава будет соответствовать 20–40%. Пробирку закрывают пробкой и оставляют на ночь. Затем в пробирку приливают 10 мл 70%-ного (по объему) этилового спирта и содержимое перемешивают стеклянной палочкой. Суспензию центрифугируют 10 мин при 2000 об/мин. Отмывание легкорастворимых солей спиртом повторяют несколько раз до полного удаления хлорид и сульфат-ионов. Для слабозасоленных почв достаточно трех последовательных обработок почвы спиртом, для очень сильно засоленных почв требуется 6-кратная обработка. Качественную пробу на Cl^- проводят с AgNO_3 , на SO_4^{2-} – с BaCl_2 .

Если в процессе отмывания солей происходит пептизация коллоидов и помутнение раствора, то увеличивают время центрифугирования до 20–25 мин и его скорость до 6000–7000 об/мин. Чтобы предотвратить пептизацию коллоидов, рекомендуют отмывание солей прекратить, когда качественные пробы еще показывают крайне незначительные количества хлорид- и сульфат-ионов.

После удаления солей из ППК вытесняют обменные катионы реактивом Пфедфера. В центрифужную пробирку приливают 25 мл 0,1М NH_4Cl в 70%-ном этиловом спирте, тщательно перемешивают содержимое стеклянной палочкой и оставляют на 1 час. Затем суспензию центрифугируют (5 мин, 2000 об/мин). Центрифугат сливают в фарфоровую чашку и выпаривают на водяной бане. Операцию повторяют еще 3 раза при 30-минутном настаивании почвы с раствором. Центрифугаты сливают в ту же чашку и выпаривают. Дно чашки вытирают фильтровальной бумагой. Чашку прокаливают в муфеле до прекращения дымления. В чашку с про-

каленным остатком добавляют 2-3 капли концентрированной HCl и около 10 мл горячей дистиллированной воды. Затем добавляют еще дистиллированную воду и полученный раствор фильтруют по стеклянной палочке в мерную колбу вместимостью 200 мл. Чашку и фильтр промывают горячей дистиллированной водой, количественно перенося содержащиеся в чашке соли в фильтрат. Объем жидкости в колбе доводят дистиллированной водой до метки и тщательно перемешивают, многократно переверчивая колбу вверх дном.

В полученном растворе любыми подходящими для этой цели методами определяют концентрацию кальция, магния, натрия и калия и вычисляют содержание каждого из обменных оснований.

Реагенты:

1. 70%-ный этиловый спирт (этанол). К 730 мл 96%-ного этанола приливают 270 мл дистиллированной воды и перемешивают.

2. Реактив Пфеффера. 0,1 М NH_4Cl в 70%-ном этаноле с рН 7. 5,35 г NH_4Cl растворяют в 270 мл дистиллированной воды и к полученному раствору приливают 730 мл 96%-ного этанола. Значение рН раствора доводят до 7, добавляя по каплям концентрированный аммиак по индикатору бромтимоловому синему, при рН 7 окраска раствора становится зеленой.

5.6. Определение обменного водорода методом Гедройца

Перед определением обменного водорода в почвах, не насыщенных основаниями, необходимо определить рН этих почв. Анализировать следует только почвы, у которых рН ниже 5,5. Для проведения анализов на содержание обменного водорода необходимо иметь комнату с чистым от паров кислот и аммиака воздухом. Вся посуда должна быть свежeweымыта и высушена. Стаканчики для навесок, фильтры с воронками и конические колбы для фильтрата ополаскивают раствором, приготовленным для вытеснения иона водорода.

Обменный водород вытесняют из почвы 1,0 н. раствором BaCl_2 при рН около 6,5. Если продажный реактив имеет более кислую реакцию, то 1-2 каплями баритовой воды устанавливают нужное значение рН. Если реактив щелочнее, то раствор подкисляют до требуемого рН 1-2 каплями 10%-ного раствора соляной кислоты. Раствор хлористого бария рекомендуется приготовить сразу в количестве 10-20 л. На 1 л воды берут 122 г $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (чистый реактив для анализа).

1–10 г почвы (в зависимости от ее кислотности) обрабатывают в стаканчике на 100 мл раствором хлористого бария путем декантации и фильтруют. Фильтрат собирают в коническую колбу на 500 мл. Когда наберется 300–400 мл фильтрата, приступают к титрованию фильтрата. Не следует оставлять фильтрат на ночь неоттитрованным. Весь фильтрат титруют 0,02 н. раствором едкого натрия в присутствии 10–15 капель бромтимолблау до появления синей окраски. Этот оттенок быстро исчезает. Для контроля прибавляют 1–2 капли раствора едкого натрия, и, когда вновь появляется синий оттенок, титрование считают оконченным. Если на титрование фильтрата пошло более 1 мл 0,02 н. раствора едкого натрия, почву на фильтре начинают промывать дальше тем же раствором и в ту же колбу, вылив из нее оттитрованный раствор и сполоснув ее 2 раза раствором хлористого бария,

Когда фильтрата наберется 300–400 мл, его вновь титруют таким же образом. Так поступают до тех пор, пока на титрование пойдет не больше 1 мл 0,02 н. раствора едкого натрия. Количество 0,02 н. раствора едкого натрия, пошедшее на титрование отдельных порций фильтрата, суммируют.

Пример. Предположим, что на 5 г почвы при первом титровании фильтрата пошло 10 мл раствора едкого натрия, при втором – 3 и при третьем – 0,8 мл. Всего на титрование взятой в анализ навески почвы пошло 13,8 мл раствора едкого натрия.

Пусть поправка к титру 0,02 н. раствора едкого натрия равна 1,008; количество обменного водорода (%) будет составлять $13,8 \cdot 1,008 \cdot 0,00002 \cdot 20 K$, где K равно переводному коэффициенту на почву, высушенную при 105°C.

Полученное число умножают на 1000 и получают количество миллиграмм-эквивалентов обменного водорода на 100 г почвы (эквивалентный вес водорода равен единице).

Реагенты. Приготовление бромтимолблау. 0,1 г индикатора в порошке растирают в агатовой ступке с 3,2 мл 0,05 н. раствора едкого натрия до полного растворения порошка. Пипеткой добавляют 10–15 мл воды, перемешивают, переносят в мерную колбу на 250 мл и доводят водой до метки. На титрование берут 10–15 капель индикатора.

5.7. Определение обменного натрия

При оценке свойств степных, сухостепных и полупустынных почв большое значение имеют сведения о содержании обменного натрия. По

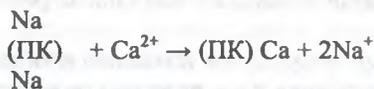
содержанию обменного натрия оценивают степень солонцеватости почв и рассчитывают дозы мелиорантов для мелиорации солонцовых почв и солонцов. Предложено несколько методов определения обменного натрия в почвах.

Метод Гедройца основан на вытеснении обменного натрия ионом Ca^{2+} . При проведении анализа к навеске почвы добавляют CaCO_3 , дистиллированную воду и суспензию интенсивно перемешивают потоком диоксида углерода. При высоком Pco_2 увеличивается растворимость карбоната кальция и происходит замещение обменного натрия на кальций. После 3-часового пропускания CO_2 суспензию фильтруют и в фильтрате определяют натрий. Однако метод без соответствующих поправок неприменим к анализу почв, содержащих легкорастворимые соли и гипс.

Выполнение определения. 5–20 г почвы помещают в литровую колбу, прибавляют химически чистого мела в количестве 10% от веса взятой навески почвы. Заливают 1 л воды и пропускают ток углекислоты в продолжение 3 час, встряхивая колбу с жидкостью каждые 15 мин. Для пропускания тока углекислоты через 10–12 колб удобно пользоваться установкой из 10–12 литровых колб, соединенных между собой в две непрерывные цепи по 6 колб в каждой. Ток углекислоты проходит по развилке в обе цепи. По длинной трубке ток углекислоты идет до дна колбы, проходит через жидкость и по короткой трубке поступает в соседнюю колбу и т.д. Через 3 часа прекращают пропускать углекислоту. Выключать ток углекислоты следует после того, когда колбы будут разделены все по одной, начиная с конца. Это необходимо для того, чтобы жидкость не перебросилась из одной колбы в другую. Жидкость быстро фильтруют через складчатый фильтр, фильтрат получается совершенно прозрачный. Натрий определяют пламенно-фотометрическим методом. В случае отсутствия бомбы с углекислотой рекомендуется вытеснять обменный натрий 1%-ным раствором углекислого аммония. Навеска почвы взбалтывается 5 мин с 1 л 1%-ного раствора углекислого аммония и настаивается в течение ночи, при этом обменный натрий переходит в раствор. В фильтрате натрий также определяют пламенно-фотометрическим методом.

Метод И.Н. Антипова-Каратаева и Л.Я. Мамаевой основан на вытеснении обменного натрия кальцием. Содержание обменного натрия оценивают по снижению концентрации кальция в титрованном растворе гипса после взаимодействия раствора с почвой. Этот метод также не совершенен, он неприменим для анализа почв, засоленных натриевыми солями, и почв, содержащих гипс. Кроме того, Ca^{2+} входит в ППК не только вследствие вытеснения Na^+ , но и Mg^{2+} и K .

Метод состоит в вытеснении обменного натрия титрованным раствором сернокислого кальция, при этом Ca^{2+} вытесняет поглощенный натрий по схеме:



По разности между содержанием кальция в исходном растворе и равновесном узнают количество Ca^{2+} , затраченное на вытеснение обменного натрия.

Метод не пригоден для почв, содержащих гипс и большое количество водорастворимых солей магния (свыше 10–15 мг-экв). При меньших количествах магниевых солей возможно внесение поправки.

Выполнение определения. 5–10 г почвы, пропущенной через, сито с отверстиями диаметром 0,25 мм, помещают в колбу емкостью 250–500 мл и прибавляют точно 200 мл титрованного (насыщенного) раствора $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. При содержании обменного натрия 15–20 мг-экв и выше берут 5 г, при меньшем содержании натрия навеску увеличивают до 10 г

Колбу закрывают пробкой, несколько раз взбалтывают и оставляют стоять 24–48 ч. Затем раствор отфильтровывают в сухую колбу или стакан через плотный беззольный фильтр. Берут пипеткой 100 мл фильтрата, помещают в коническую колбу и нагревают до кипения. К горячему раствору постепенно и осторожно (во избежание разбрызгивания) приливают 70 мл щелочной смеси. Выпадает белый осадок CaCO_3 и $\text{Mg}(\text{OH})_2$, поскольку в равновесный раствор вместе с обменным натрием переходит водорастворимый магний.

Раствор с выпавшим осадком $\text{CaCO}_3 + \text{Mg}(\text{OH})_2$ кипятят 2–3 мин, после чего его ставят на 15–20 мин на электроплитку с небольшим нагревом для лучшего выделения осадка. При более длительном кипячении и стоянии на электроплитке выпавший осадок может частично раствориться. Чтобы уменьшить время взаимодействия осадка и раствора, в дальнейшем прибегают к искусственному охлаждению.

После охлаждения сначала на воздухе, а затем в холодной воде (в чашке или кристаллизаторе) раствор вместе с осадком переносят в мерную колбу емкостью 200 мл, доливают дистиллированной водой без CO_2 до метки, перемешивают и фильтруют через плотный беззольный фильтр в сухую колбу. Фильтрацию следует проводить быстро в целях предотвращения растворения CaCO_3 при соприкосновении с CO_2 воздуха.

Берут пипеткой 100 мл прозрачного фильтрата, помещают в коническую колбу и титруют избыток щелочи 0,1 н. раствором HCl по метило-

вому оранжевому. Фильтрат должен быть совершенно прозрачен, иначе прошедший через фильтр CaCO_3 также будет титроваться кислотой.

По количеству оставшейся в растворе щелочной смеси находят количество Ca^{2+} в осадке CaCO_3 и по разности – количество обменного натрия в исследуемом растворе. Из результатов анализа следует вычесть величину общей щелочности водной вытяжки, если она превышает 2 мг-экв, так как часть кальция раствора CaSO_4 затрачивается на осаждение нормальных карбонатов почвы.

Пример вычисления. 5 г почвы обработаны 200 мл раствора CaSO_4 , содержащего 5,9 мг-экв Ca^{2+} . Для осаждения кальция прилито 70 мл 0,1 н. раствора щелочной смеси. На обратное титрование затрачено 22,5 мл 0,1 н. раствора HCl . Общая щелочность водной вытяжки равна 3 мг-экв.

Так как на титрование избытка щелочной смеси взята половина раствора (100 мл из 200), затраченное количество 0,1 н. раствора HCl следует удвоить, т.е. $22,5 \cdot 2 = 45$ мл. Это количество миллилитров будет затрачено на весь раствор в объеме 200 мл.

Поскольку на осаждение кальция было взято 70 мл щелочной смеси, а осталось ее 45 мл, следовательно, $70 - 45 = 25$ мл 0,1 н. щелочного раствора израсходовано на осаждение Ca^{2+} .

На осаждение кальция использован не весь раствор, взятый для насыщения почвы кальцием, а только его половина, поэтому полученную величину надо удвоить и умножить на 0,1, чтобы найти расход щелочной смеси в мг-экв. Получаем $25 \cdot 2 \cdot 0,1 = 5$ мг-экв щелочи, эквивалентной осажденному из 200 мл гипсового раствора кальцию, взаимодействовавшему с 5 г почвы.

Так как в 200 мл раствора гипса содержится 5,9 мг-экв Ca^{2+} , а в осадок CaCO_3 перешло 5 мг-экв, на вытеснение Na^+ затрачено $5,9 - 5 = 0,9$ мг-экв кальция.

Для 100 г сухой почвы эта величина будет равна $0,9 \cdot 20 = 18$ мг-экв·К (коэффициент пересчета на сухую навеску). Внося поправку на общую щелочность, получим:

$$18 - 3 = 15 \text{ мг-экв} \cdot \text{К} \text{ обменного натрия,}$$

где К – коэффициент пересчета на сухую навеску.

Реагенты:

1. Титрованный (насыщенный) раствор гипса $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. На технических весах отвешивают необходимое количество гипса марки ч.д.а. или ч. из расчета 3 г на 1 л (раствор обычно готовят в объеме 10–15 л), помещают навеску соли в бутылку и приливают соответствующее количество дистиллированной воды. Дают стоять 3–4 ч при помешивании (лучше

оставить на ночь) и затем фильтруют через плотный фильтр, чтобы отделить избыток нерастворившейся соли. Фильтрат должен быть совершенно прозрачным.

Полученный раствор будет насыщенным, поскольку растворимость $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ в воде весьма незначительна. Для установления титра берут 2–3 пробы приготовленного раствора по 100 мл каждая, осаждают Ca^{2+} щелочной смесью, как описано выше, и оттитровывают избыток смеси 0,1 н. раствором HCl . Титр раствора вычисляют в мг-экв кальция на литр и на 200 мл раствора.

2. Щелочная смесь. Приготавливают по отдельности точно 0,1 н. раствор Na_2CO_3 и NaOH , смешивают эти растворы в отношении 2 объема Na_2CO_3 и 1 объем NaOH .

3. 0,1 н. раствор HCl . Этот раствор соляной кислоты, а также раствор щелочной смеси, желательно приготовить точно 0,1 н., чтобы облегчить вычисление результатов анализа.

4. Индикатор метиловый оранжевый. 0,05 г метилового оранжевого растворяют в 100 мл дистиллированной воды. Если раствор мутный, его отфильтровывают.

6. ИЗУЧЕНИЕ СВОЙСТВ ПОЧВЕННЫХ КОЛЛОИДОВ

Установление знака электрического заряда коллоидных частиц.

Вырезать две полоски фильтровальной бумаги, шириной в 1 см и длиной в 10 см. Вливается в небольшой стаканчик 10–15 мл золя гидрата окиси железа $\text{Fe}(\text{OH})_3$, а в другой столько же гумусовых коллоидов. Опускают фильтровальные бумажки в стаканчики с зольями на 1–2 см и наблюдают за полоской фильтровальной бумаги. Мы увидим, что раствор гумусовых коллоидов будет подниматься по бумажке без заметного разделения на воду и тёмно-окрашенные частицы; вода и коллоидные частицы будут подниматься одновременно до одинаковой высоты; напротив золь $\text{Fe}(\text{OH})_3$ явно разделится: жидкость (вода) будет подниматься все выше, а коллоидные частицы после небольшого подъёма останутся и соберутся в сгусток (скоагулируют). Объяснение этого различия в подъёме на фильтровальной бумажке названных коллоидов состоит в том, что поры фильтровальной бумаги в воде имеют отрицательный заряд, поэтому отрицательные коллоиды поднимаются по капиллярам бумажки, а положительные коллоиды задерживаются, переходя в состояние геля (коагулируют).

Опыты по коагуляции гумусовых коллоидов электролитами:

1. Заготовьте растворы: 0,1 н. NaCl , 0,1 н. CaCl_2 , 0,1 н. BaCl_2 и 0,1 н. FeCl_3 . Приготовить 4 пробирки и в каждую влить по $\frac{1}{2}$ мл каждого электролита. Проследить наблюдающиеся явления и отметить время наступления коагуляции.

2. Заготовить растворы: 0,1 н. CaCl_2 , 0,05 н. CaCl_2 , 0,01 н. CaCl_2 . Приготовить 3 пробирки и влить в каждую по 1 мл гумусовых коллоидов, а затем прилить по $\frac{1}{4}$ мл или $\frac{1}{2}$ мл CaCl_2 разных концентраций.

Опыты по коагуляции золя $\text{Fe}(\text{OH})_3$. Приготовить растворы: 0,1 н. HCl , 0,1 н. H_2SO_4 , 0,1 н. H_3PO_4 . Заготовить 3 пробирки и влить в каждую по 1 мл золя, а затем прибавить по $\frac{1}{2}$ мл разных электролитов.

Взаимная коагуляция. Взять в пробирку 1 мл $\text{Fe}(\text{OH})_3$ и добавить 1 мл гумусовых коллоидов.

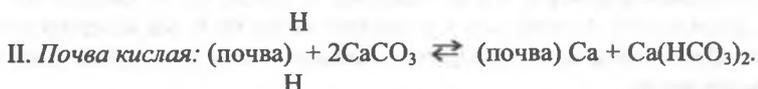
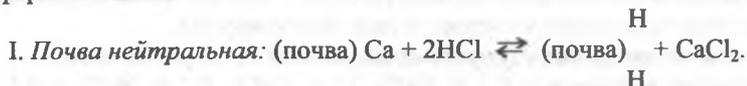
Изучение явления пептизации. Приготовить 5% NaOH и добавить по 3 мл в пробирки с коагулированными гумусовыми коллоидами.

7. ОПРЕДЕЛЕНИЕ БУФЕРНОСТИ ПОЧВ ПО РЕМЕЗОВУ

Буферностью почвы называется способность устойчиво удерживать свою реакцию (рН) при добавлении к почве разбавленных минеральных кислот или щелочей. Буферность нейтральных почв (в особенности карбонатных) значительна при добавлении к ним кислот, а буферность кислых почв – при добавлении щелочей (NaOH, KOH), щелочноземельных оснований – Ca(OH)₂, Ba(OH)₂ и др., а также так называемых гидролитически щелочных солей – CH₃COONa, Ca(HCO₃)₂ и др. На буферности почв основаны методы Иенсена, Ремезова и других исследователей.

Буферность почв по отношению к кислотам или щелочам обусловлена в основном количеством содержащихся в почвах поглощенных оснований (Ca, Mg и др.), карбонатов, а также ионов водорода (или алюминия) или свободных органических кислот.

Приведем следующие реакции, поясняющие схематически сущность буферности почв:



В примере I добавленная соляная кислота нейтрализовалась почвой, во II – кислую почву нейтрализовал добавленный к ней углекислый кальций. В том и другом случае полученные результаты обусловлены буферностью этих почв в отношении кислот и оснований.

Выполнение определения. Берут несколько конических колб емкостью по 100 мл с каучуковыми пробками или того же объема несколько реактивных банок с притертыми пробками. В каждую колбу помещают по 10 г почвы, отвешенной на теххимических весах, прибавляют по 25 мл 1,0 н. раствора хлористого кальция и затем последовательно возрастающие количества 0,04 н. раствора Ca(OH)₂. Обычно в первую колбу раствор гидроксида кальция не прибавляют, и она служит для определения рН в солевой суспензии; во вторую колбу прибавляют 5 мл щелочного раствора Ca(OH)₂, в третью – 10 мл, в четвертую – 15 мл и т.д. до 25–

30 мл. Следует иметь в виду, что каждые 2,5 мл 0,04 н. раствора $\text{Ca}(\text{OH})_2$ соответствуют 1 мг-экв на 100 г почвы.

После прибавления щелочи колбы закрывают пробками, взбалтывают и оставляют на 24 часа для установления равновесия. По прошествии этого времени в суспензиях определяют рН электрометрическим методом. Полученные данные наносят на миллиметровую бумагу таким образом: по вертикальной оси откладывают величины рН, по горизонтальной - число миллилитров прибавленного раствора $\text{Ca}(\text{OH})_2$. От точки пересечения кривой, соединяющей найденные величины рН, с линией, соответствующей желаемой величине рН (например, рН 7,0), опускают прямую, перпендикулярную горизонтальной оси. Точка пересечения этой линии с горизонтальной осью будет соответствовать тому количеству щелочи, которое следует прибавить к суспензии почвы, чтобы сделать ее насыщенной при избранном рН, или, другими словами, будет соответствовать величине кислотности почвы при данной реакции.

Найденное количество миллилитров щелочи умножают на поправку к титру для пересчета на точный 0,04 н. раствор $\text{Ca}(\text{OH})_2$ и затем делят на 2,5; частное от деления будет соответствовать величине кислотности в миллиграмм-эквивалентах на 100 г почвы.

При установлении дозы извести найденную величину кислотности почвы в миллиграмм-эквивалентах умножают на 15, что дает необходимое количество чистого CaCO_3 в центнерах на 1 га.

Коэффициент 15 вычислен на основании следующего расчета: 1 мг-экв соответствует 0,001 г Н или 0,100:2 г CaCO_3 , или 0,050 г CaCO_3 на 100 г почвы, что в пересчете на 1 т дает 0,5 г CaCO_3 . Принимая, как обычно, вес пахотного слоя 1 га в 3 млн кг, мы получаем, что 1 мг-экв кислотности на 100 г почвы соответствует 15 ц CaCO_3 на 1 га. Следует указать, что вес пахотного слоя колеблется обычно от 2 до 3 млн кг в зависимости от механического состава почвы, содержания органического вещества, глубины пахоты и т.д. Поэтому рекомендуется производить его определение для более или менее резко различающихся между собой почвенных районов.

Величина рН, до которой производится нейтрализация почвы, устанавливается в зависимости от особенностей возделываемых в данном районе растений и их отношения к извести.

Реагенты:

1. Нормальный раствор хлористого кальция. Кристаллический хлористый кальций ($\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) имеет молекулярный вес 219. Для приготовления 1,0 н. раствора берут 110 г этой соли на 1 л, растворяют в неболь-

шом количестве воды, фильтруют через складчатый фильтр в мерный цилиндр и доливают до метки дистиллированной водой.

2. 0,04 н. раствор $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Раствор готовится из чистого CaO . На технических весах отвешивают 40–50 г CaO и обливают в фарфоровой чашке равным по весу количеством дистиллированной воды, после чего, закрыв кристаллизатором, оставляют стоять. Когда дно чашки остынет, содержимое смывают дистиллированной водой в склянку емкостью 10 л; заполнив водой и снабдив сифоном (конец которого на 4–5 см не доходит до дна), склянку оставляют стоять. Отстоявшийся прозрачный раствор сливают при помощи описанного выше сифона в склянку с бюреткой, из которой предварительно удалена углекислота воздуха. Удаление углекислоты достигается продуванием воздуха, прошедшего предварительно через две промывные склянки с 5%-ным раствором KOH . Титр приготовленного раствора определяют согласно требованиям аналитической химии.

ЛИТЕРАТУРА

- Агрохимические методы исследования почв.* М.: Наука, 1975. 656 с.
- Аринушкина Е.В.* Руководство по химическому анализу почв. М.: Изд-во Моск. ун-та, 1970. 487 с.
- Воробьева Л.А.* Лекции по химическому анализу почв. М.: Изд-во Моск. ун-та, 1978. 151 с.
- Воробьева Л.А.* Химический анализ почв. М.: Изд-во Моск. ун-та, 1998. 151 с.
- Мякина П.Б., Аринушкина Е.В.* Методическое пособие для чтения результатов химических анализов почв. М.: Изд-во Моск. ун-та, 1979. 63 с.
- Орлов Д.С.* Химия почв: Учебник. М.: Изд-во Моск. ун-та, 1992. 400 с.
- Орлов Д.С., Воробьева Л.А.* Система показателей химического состояния почв // Почвоведение. 1982. № 4. С. 5–22.
- Физико-химические методы исследования почв / Под ред. Н.Г. Зырина, Д.С. Орлова.* М.: Изд-во Моск. ун-та, 1980. 382 с.

СОДЕРЖАНИЕ

Введение	3
1. Показатели и методы оценки кислотно-основных свойств почв	6
1.1. Понятия, термины, показатели	6
1.2. Актуальная кислотность почв	7
1.2.1. Способы оценки актуальной кислотности	9
1.3. Потенциальная кислотность почв	12
1.3.1. Методы определения обменной кислотности	13
1.3.2. Методы определения гидролитической (рН-зависимой) кислотности	18
1.4. Определение подвижного алюминия по Соколову (Аринушкина, 1970)	25
1.5. Определение обменного водорода по Гедройцу (Аринушкина, 1970)	27
1.6. Определение подвижного алюминия в почве по Соколову (Агрохимические методы исследования почв, 1975)	29
1.7. Вычисление степени насыщенности почв основаниями	32
2. Кислотность почв и оценка потребности в извести	34
2.1. Вычисление доз извести для известкования кислых почв	35
2.2. Использование показателей кислотности для определения нуждаемости почв в известковании	37
3. Щелочность почв. Способы оценки	46
3.1. Актуальная щелочность и ее оценка	47
3.2. Общая щелочность и ее структура	50
4. Показатели и способы оценки катионообменных свойств почв	58
4.1. Понятия, термины, показатели	60
4.2. Приемы оценки катионообменных свойств	62
4.3. Методы оценки емкости катионного обмена	64
4.3.1. Оценка эффективной емкости катионного обмена	64
4.3.2. Приемы оценки стандартной емкости катионного обмена	64
4.3.3. Методика определения $EKO_{ст}$ по Бобко–Аскинази в модификации Алешина	69
4.3.4. Определение емкости поглощения почв методом Бобко–Аскинази в модификации Грабарова и Уваровой	71
4.3.5. Объемно-титриметрический метод Айдиняна для карбонатных и кислых почв	74
4.3.6. Определение емкости поглощения и обменных катионов в солонцах и солонцеватых почвах вытеснением их реактивом Пфедфера, в модификации Беляевой	79

4.3.7. Определение емкости поглощения солонцеватых почв по методу Антипова-Каратаева и Мамаевой	82
4.3.8. Вычисление степени солонцеватости почв	83
4.3.9. Определение и вычисление доз гипса для гипсования солонцов и солонцеватых почв	84
5. Методы определения состава обменных катионов	91
5.1. Определение суммы обменных оснований по Каппену-Гильковицу	91
5.2. Методы определения обменных оснований в некарбонатных незасоленных почвах	93
5.3. Методика определения обменных кальция и магния некарбонатных почв вытеснением 1 М раствором NaCl	106
5.4. Определение обменных оснований в карбонатных почвах	107
5.5. Методы определения обменных катионов в засоленных почвах	113
5.6. Определение обменного водорода методом Гедройца	117
5.7. Определение обменного натрия	118
6. Изучение свойств почвенных коллоидов	123
7. Определение буферности почвы по Ремезову	124
Литература	127

Учебное издание

**Валентина Петровна Середина
Валентина Захаровна Спирина**

**ПОКАЗАТЕЛИ И МЕТОДЫ ОЦЕНКИ
КИСЛОТНО-ОСНОВНЫХ
И КАТИОНООБМЕННЫХ СВОЙСТВ ПОЧВ**

Учебное пособие

Издание подготовлено в авторской редакции
Оригинал-макет – А.И. Лелююр
Дизайн обложки – А.В. Бабенко

Подписано к печати 3.11.2009 г. Формат 60x84/16.
Ризография. Бумага офсетная. Гарнитура Times.
Усл. печ. л. 7,5. Тираж 100 экз. Заказ № 159.

Отпечатано на оборудовании
редакционно-издательского отдела
Томского государственного университета
634050, г. Томск, пр. Ленина, 36. Корп. 4. Оф. 011
Тел. 8+(382-2)-52-98-49

