

Е. В. АРИНУШКИНА

РУКОВОДСТВО ПО ХИМИЧЕСКОМУ АНАЛИЗУ ПОЧВ

издание 2-е, переработанное и дополненное

Допущено Министерством высшего и среднего специального образования СССР в качестве учебного пособия для студентов вузов, обучающихся по специальности «Агрохимия и почвоведение»



ИЗДАТЕЛЬСТВО
МОСКОВСКОГО УНИВЕРСИТЕТА

1970

Печатается по постановлению
Редакционно-издательского совета
Московского университета

Ответственный редактор
А. И. БУСЕВ

ПРЕДИСЛОВИЕ КО 2-МУ ИЗДАНИЮ

Новое издание руководства значительно расширено и переработано на основе методических исследований автора. Так, введен новый раздел книги — «Определение микроэлементов в почве», где описаны методы, принятые в лаборатории автора и многократно проверенные в научной и педагогической работе.

Расширен материал по фотоколориметрии и ионообменным смолам, описан фотометрический метод определения калия и натрия, изменено расположение материала и исключены методы, частично или полностью утратившие свое значение в анализе почв, как определение гумуса по Кнопю — Сабанину.

Впервые описано определение валового содержания углерода в почве сухим сжиганием с использованием газоанализатора ГОУ-1. Валовое содержание азота, вероятно, в ближайшем будущем будет проводиться колориметрическими методами и два таких метода приведены в данном руководстве.

В анализе минеральной части на первое место поставлены ускоренные методы: желатинный метод определения кремния, комплексонометрические методы определения железа, алюминия, кальция и магния. Вычисления в комплексонометрических определениях впервые в почвенной литературе приводятся по титрам молярных растворов, что является в настоящее время общепринятым. Большая будущность ожидает аскорбиновый метод определения фосфора в той модификации, которая описана нами в валовом анализе.

Весьма перспективен в анализе почв трехкомпонентный индикатор Круминьша, поэтому ему уделено особое внимание.

В разделе анализа водных вытяжек приведено описание потенциометрического титрования при определении щелочности или кислотности почв взамен обычного ацидиметрического определения, а также описан метод определения сульфат-ионов объемным методом в присутствии индикатора нитрохромazo.

Как принято нами, при описании метода отражены принципы и детали его выполнения в условиях исследования почв, что позво-

ляет использовать руководство в качестве учебного пособия при прохождении практикума по химическому анализу почв.

Автор считает своим долгом выразить благодарность заведующему кафедрой почвоведения МГУ чл.-корр. АН СССР В. А. Ковде и всему коллективу кафедры за внимание к работе автора.

Особенно признателен автор своему ближайшему сотруднику Е. П. Миненковой, а также Т. П. Безруковой за помощь в методической работе и членам кафедры А. П. Лобутеву, А. П. Барсуковой, Е. Н. Кононовой, Н. М. Гриндель, аспирантке Р. Н. Тюриной-Зейналашвили за критические замечания, бывшему студенту В. Д. Сколобан и другим за помощь в оформлении иллюстративного материала.

Автор приносит глубокую благодарность проф. А. И. Бусеву за ценные замечания, сделанные при просмотре рукописи и научном редактировании книги, проф. П. Г. Адерикину и кафедре почвоведения Воронежского университета в целом за рецензирование рукописи, а также ст. научному сотруднику Д. Г. Звягинцеву за редактирование книги.

Автор просит читателей довести до его сведения критические замечания и заранее приносит им свою благодарность.

ОБЩАЯ ЧАСТЬ

ОРГАНИЗАЦИЯ РАБОЧЕГО МЕСТА

Рабочим местом в химической лаборатории является лабораторный стол с необходимым для выполнения анализа набором посуды и реактивов. В набор входят (рис. 1) химические стаканы разных размеров 1, конические 2 и плоскодонные колбы 3, измерительные цилиндры 4, выпаривательные фарфоровые чашки 5, покровные часовые стекла для этих чашек и химических стаканов 6, химические воронки разного диаметра 7, стеклянные палочки с каучуковыми наконечниками 8 или с расплюснутыми кончиками 9. Кроме того, в набор входят мерные колбы 10, несколько промывалок 11, эксикатор с фарфоровыми тиглями и крышками к ним, а также с сушильными стаканчиками для определения гигроскопической воды 12.

Каждому работающему в лаборатории требуется одна или несколько газовых горелок 13, железные сетки с асбестом 14, проволоочные треугольники для тиглей с неглазурованными фарфоровыми трубками 15, деревянный штатив с пробирками 16, один или несколько металлических штативов с кольцами и лапками 17, банки с притертыми пробками для хранения сухих реактивов и подготовленных к анализу образцов почв.

Приступая к аналитической работе, следует подсчитать количество необходимой посуды. При составлении заявки на посуду указывают не только количество, но и емкость посуды или номер изделия по каталогу¹.

Оборудование и посуда должны быть размещены на поверхности и внутри стола в удобном для работы порядке. Порядок может быть обеспечен в том случае, когда стол не загроможден ненужными для данной работы предметами. Чтобы не загромождать свой стол, реактивы общего пользования следует хранить на общей полке.

¹ Лабораторная химическая посуда. М., Изд-во АН СССР, 1963.

Следует заботиться не только о чистоте, но и о сохранности стола: под склянки с едкими веществами (концентрированные кислоты и щелочи) необходимо класть стекло или керамические плитки.

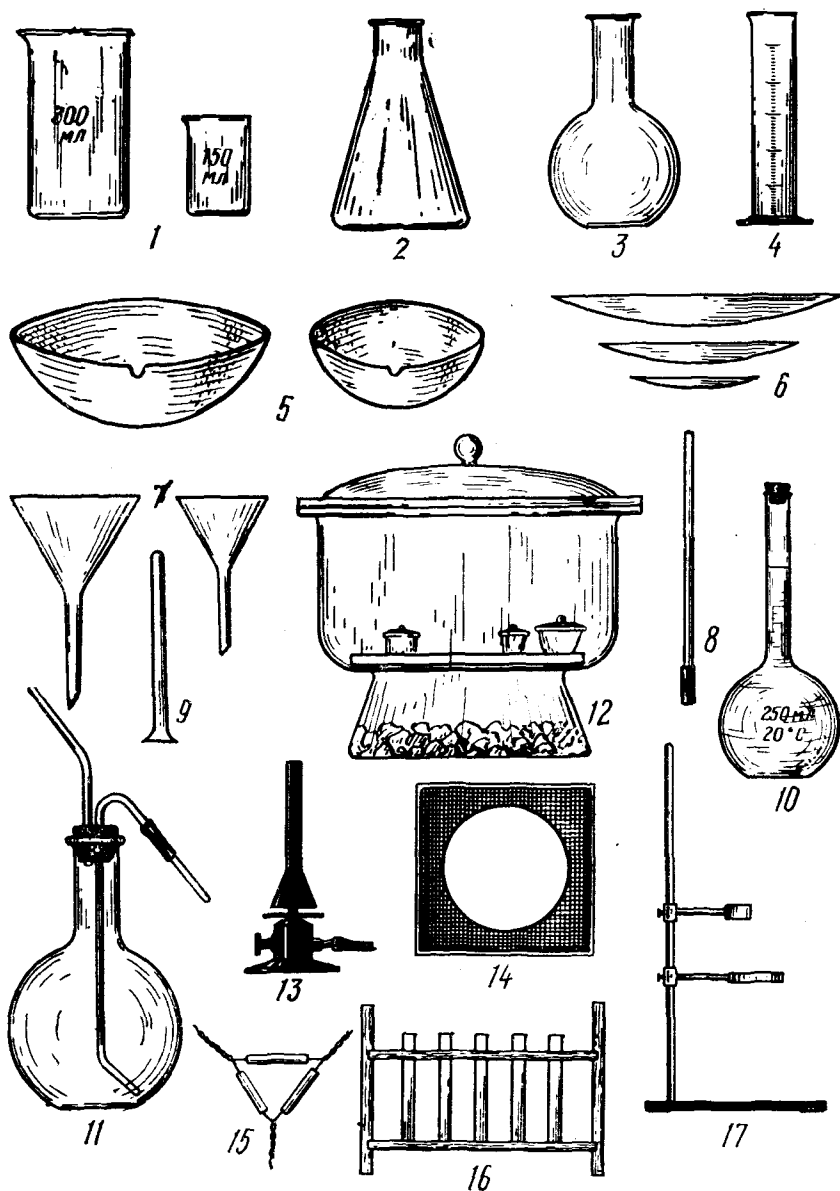


Рис. 1. Оборудование химического лабораторного стола

Особое внимание должно быть уделено чистоте химической посуды и реактивов. Чистой посуда считается в том случае, если при ополаскивании ее дистиллированной водой остающаяся на стекле вода распределяется тонкой пленкой и полностью стекает вниз, не задерживаясь на стекле в виде капель.

Уметь хорошо мыть химическую посуду должен каждый работающий в лаборатории!

Для очистки посуды от загрязнений используют водопроводную воду, хромовую смесь, перманганат в кислом или щелочном растворе, раствор трехзамещенного фосфорнокислого натрия, а также серную и соляную кислоты. В некоторых случаях прибегают к действию щелочей (NaOH , KOH) или водяного пара (рис. 2). Пропаривание посуды хорошо очищает ее от загрязнений. Этим приемом широко пользуются особенно тогда, когда посуду надо подготовить к объемным определениям.

Способ мытья посуды зависит от того, как и чем загрязнена посуда. Мытье водой применяется тогда, когда посуда не загрязнена жирowymi веществами. При мытье посуды лучше пользоваться теплой водой и обязательно протирать стенки волосатым ершом. Особенно тщательно следует протирать ершом верхнюю часть химических стаканов, как наиболее загрязненную.

Для растворения осадка карбонатов на стенках посуду моют 5- или 10%-ным раствором HCl .

Если после мытья водопроводной водой на стенках посуды остаются капли воды, применяют хромовую смесь. Хромовокислые соли в кислом растворе являются сильными окислителями и разрушают (окисляют) загрязнения.

Приготовление хромовой смеси. В фарфоровую чашку емкостью примерно 300—500 мл помещают 5 г тонко измельченного в ступке $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ (или 6 г $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), приливают 100 мл концентрированной H_2SO_4 (технической) и осторожно нагревают на водяной бане до полного растворения двухромовокислого калия (или натрия)².

² В почвенных лабораториях для мытья посуды используют также хромовую смесь, которая остается после определения углерода почвы мокрым сжиганием.

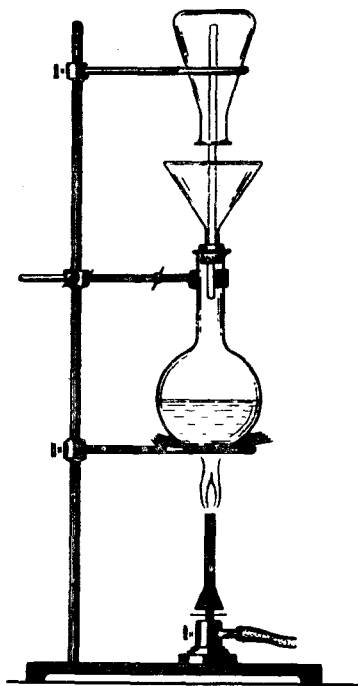


Рис. 2. Пропаривание колб для титрования

Хромовую смесь наливают в загрязненную посуду в количестве около $\frac{1}{4}$ или $\frac{1}{3}$ объема и осторожно смачивают ею все стенки. Затем смесь выливают в сосуд, в котором она хранится, хорошо смачивая при этом края обмываемой посуды. Ни в коем случае хромовую смесь не выливают в раковину, так как ею пользуются не один, а много раз.

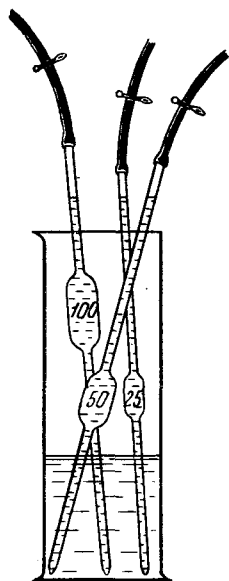


Рис. 3. Очистка пипеток хромовой смесью

Когда смесь выльют в посуду, наливают немного водопроводной воды. При этом происходит разогревание, что способствует полному разрушению загрязняющих веществ. Очищаемую посуду наполняют водопроводной водой, еще раз ополаскивают, чтобы удалить остатки хромовой смеси, тщательно протирают стенки и дно волосяным ершом.

Пипетки ополаскивают водой и затем погружают в цилиндр с хромовой смесью (рис. 3). Бюретки после ополаскивания водой доверху наполняют хромовой смесью и оставляют на несколько часов.

При очистке измерительных приборов (пипеток и бюреток) обмывание простой водой должно быть особенно тщательным — не менее 5—6 раз. Затем их следует ополоснуть дистиллированной водой.

Пользуясь хромовой смесью, необходимо следить, чтобы брызги не попали на лицо и платье, чтобы она не была пролита на стол и чтобы волосяной ерш не попал в хромовую смесь.

Иногда однократная обработка посуды хромовой смесью не приводит к полной ее очистке. В этом случае обработку приходится повторять еще 1—2 раза. Для более энергичного воздействия на загрязняющие вещества хромовую смесь можно слегка подогреть (обязательно в фарфоровой посуде!!).

Хромовую смесь не применяют, если посуда загрязнена парафином, керосином, воском, минеральным маслом и пр. В таких случаях применяют другие моющие средства. Так, для очистки посуды от смолистых веществ пользуются концентрированной серной кислотой или концентрированным раствором щелочи. Иногда используют органические растворители: бензол, толуол, ацетон, эфир и др. Пользуясь органическими растворителями, нужно помнить, что большинство из них огнеопасны.

Хорошим моющим средством является 10%-ный раствор трехзамещенного фосфорнокислого натрия. Водный раствор указанной соли имеет сильнощелочную реакцию и хорошо растворяет загрязняющие вещества.

Химическую посуду следует мыть тотчас же по окончании работы.

При выполнении некоторых работ посуда, в которую помещают навески почвы (водные и другие вытяжки), должна быть не только чистой, но и сухой. В этом случае ее необходимо вымыть на кануне, покрыть бумагой и оставить стоять, чтобы она высохла.

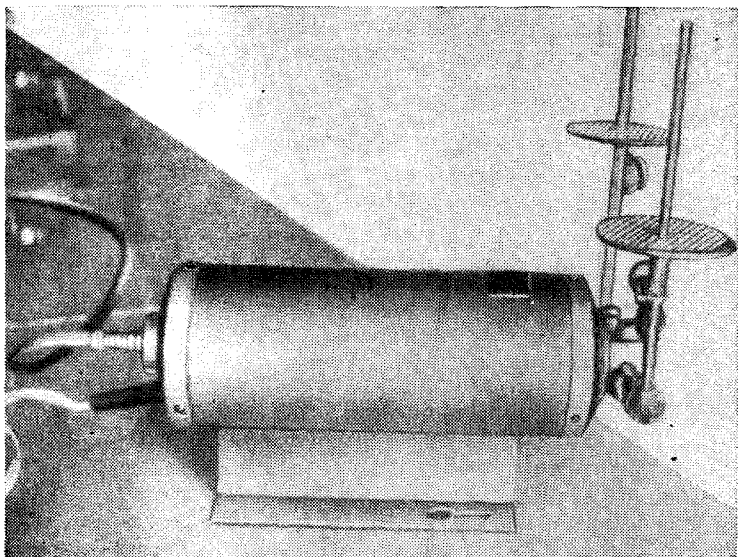


Рис. 4. Электросушилка для лабораторной посуды

При высушивании посуды в сушильном шкафу по окончании сушки прекращают нагрев шкафа и дают посуде охладиться до комнатной температуры, не вынимая ее из шкафа. Если посуду вынуть из шкафа в горячем состоянии, на внутренних стенках ее при охлаждении появляются капельки воды и посуда опять делается влажной. Для сушки посуды удобно пользоваться специальной электросушилкой (рис. 4).

Необходимо следить за чистотой не только посуды, но и растворов для выполнения анализа. Особенно тщательно надо следить за чистотой реактивов как в сухом виде, так и в виде растворов.

Склянки с растворами реактивов периодически протирают чистой влажной тряпочкой или полотенцем, чтобы очистить их от пыли и NH_4Cl , который легко осаждается на стеклянных предметах, если они находятся поблизости от концентрированных растворов аммиака и соляной кислоты.

ЛАБОРАТОРНЫЙ ЖУРНАЛ И ПРАВИЛА РАБОТЫ В ХИМИЧЕСКОЙ ЛАБОРАТОРИИ

Каждый аналитик обязан вести журнал лабораторных работ, который является основным документом, удостоверяющим выполнение анализа и позволяющим контролировать правильность полученных данных.

В журнале должны быть записаны: номер навески анализируемой почвы, результаты всех измерений веса и объема в процессе анализа, нормальности титрованных растворов, концентрации эталонных растворов и другие сведения, относящиеся к выполняемому анализу.

Запись в журнале полагается вести аккуратно, четко и кратко, в определенном порядке, так как рассчитать результаты анализа можно лишь в том случае, когда в лабораторном журнале имеются все необходимые для этого сведения.

В журнале следует отметить дату работы, наименование определения, а также название метода. Название метода дают по фамилии автора или по тому реактиву, который является главным в данном определении, например оксалатный метод определения кальция и т. д.

Для записи следует предварительно составить таблицу, которую размещают на двух страницах общей тетради. На одной стороне страницы записывают номер анализируемого образца по порядку, наименование образца и результаты взвешивания, титрования, колориметрирования и прочее; на другой производят вычисления.

Такие таблицы составляют на каждый вид анализа и только в них записывают все результаты взвешивания или измерения объемов, или результаты колориметрирования и фотометрирования. Никакие записи на клочках бумаги не допускаются!! Поэтому надо выработать привычку все цифры по ходу анализа и расчета записывать только в журнал.

Записи в журнале служат основой вычисления результатов анализа, которые учащийся представляет преподавателю, а химик-аналитик — своему руководителю. Небрежная и неполная запись, а тем более запись вне журнала обычно вызывает недоверие к работе аналитика.

Аккуратная запись в определенном порядке позволяет видеть все цифры и потому легко проверить их правильность путем контрольного расчета.

Для облегчения расчетов пользуются таблицей логарифмов, а при массовых анализах арифмометрами или счетными машинами. В случае выполнения повторных анализов полученные результаты подвергают математической обработке (стр. 427). При расчетах часто используют различные пересчетные коэффициенты или множители. Пример таких записей приведен ниже.

10. II 1968 г.

Определение содержания гигроскопической воды

№ п/п	Почва	№ бюкса	Вес пустого бюкса	Навеска воздушно-сухой почвы	Вес бюкса с почвой после высушивания	Вес высушенной почвы	Вес воды	% H ₂ O
1	серая лесная р. I глубина 0—20 см	1	14,0542 14,0542	15,8728 — 14,0542 1,8186	15,8404 15,8402	15,8402 — 14,0542 1,7860	1,8186 — 1,7860 0,0326	$H_2O\% = \frac{0,0326 \times 100}{1,7860} = 1,80$ среднее $\frac{1,80 + 1,82}{2} = 1,81\%$
2	То же	2	14,2738 14,2736	15,9368 — 14,2736 1,6632	15,9070 15,9070	15,9070 — 14,2736 1,6334	1,6632 — 1,6334 0,0298	$H_2O\% = \frac{0,0298 \times 100}{1,7334} = 1,82$ среднее $\frac{1,80 + 1,82}{2} = 1,81\%$

12. II 1968 г.

Сплавление почвы и определение валового содержания SiO₂

№ п/п	Почва	№ платинового тигля	Вес платинового тигля	Навеска воздушно-сухой почвы	№ фарфорового тигля	Вес пустого фарфорового тигля	Вес тигля с осадком после прокаливания	Вес SiO ₂	% SiO ₂
1	серая лесная р. I, глубина 0—20 см	5	24,0553	25,1655 — 24,0553 1,1102	15	9,4532 9,4530	10,2974 — 10,2972 — 9,4530 0,8442	10,2972 9,4530 0,8442	сухая навеска — $1,1102 \times 0,982 = 1,0902$ $SiO_2\% = \frac{0,8442 \times 100}{1,0902} = 77,44$
2	То же	8	25,1874	26,3054 — 25,1874 1,1180	16	10,4225 10,4225	11,2726 — 11,2724 — 10,4225 0,8499	11,2724 10,4225 0,8499	сухая навеска — $1,1180 \times 0,982 = 1,0979$ $SiO_2\% = \frac{0,8499 \times 100}{1,0979} = 77,41$ среднее 77,43%

Цель каждого аналитика — получить правильные и достоверные данные.

Такие данные могут быть получены лишь при тщательной работе и хорошем знании техники лабораторных работ. Поэтому необходимо восстановить в памяти правила взвешивания, титрования, выпаривания растворов, осаждения, фильтрования, промывания и прокаливания осадков. Приступая к выполнению анализа, следует ознакомиться с принципом метода, уяснить химические уравнения, лежащие в основе метода, изучить пропись определения и составить схему анализа.

Необходимо составить список требующихся реактивов и оборудования и проверить их наличие в лаборатории. Необходимо также ознакомиться со свойствами реактивов, с которыми предстоит работать, обратив особое внимание на меры предосторожности и технику безопасности, если придется иметь дело с ядовитыми и огнеопасными веществами.

Для успешного выполнения анализа каждый работающий в общей лаборатории обязан строго соблюдать следующие правила:

1. Выпаривание летучих кислот (HCl , HNO_3 и др.) следует проводить только в вытяжном шкафу. На рабочем столе выполнять эту операцию не разрешается.

2. При пользовании вытяжным шкафом необходимо следить, чтобы дверца шкафа была приподнята не выше, чем на 20—25 см от пола шкафа. Нельзя допускать, чтобы дверца шкафа все время была открыта полностью (вытяжная система будет работать плохо).

3. Фильтры при подготовке осадков к прокаливанию сжигают в муфельной печи, в вытяжном шкафу. Пользоваться для озоления фильтров муфельной печью вне вытяжного шкафа, электроплиткой или газовой горелкой на рабочем столе не разрешается.

4. Загрузка холодных муфельных печей тиглями и сушильных шкафов бюксами, а также разгрузка их должны проводиться всеми работающими одновременно.

5. Все электронагревательные приборы: электроплитки, колбонагреватели, сушильные шкафы и муфельные печи — должны быть размещены на асбестовом полотне, асбестовом картоне или керамических плитках. Необходимо внимательно следить за сохранностью лабораторного стола.

6. Перестановка приборов и оборудования в пределах лаборатории и вынос их из нее без разрешения ответственного лаборанта не допускается.

7. При определении азота нельзя в этой же комнате одновременно работать с аммиаком; при фильтровании водных вытяжек нельзя вести работу как с аммиаком, так и с летучими кислотами.

В случае выпаривания и разложения в вытяжном шкафу серной кислоты нельзя тут же рядом осаждать ионы SO_4^{2-} .

ПРАВИЛА ВЗВЕШИВАНИЯ НА АНАЛИТИЧЕСКИХ ВЕСАХ

1. Аналитические весы требуют осторожного обращения. Особенно внимательно надо выполнять все правила обращения с высокочувствительными демпферными весами АДВ-200, одноплечными весами ВАО-200 и другими.

2. Приступая к взвешиванию, необходимо проверить нулевую точку ненагруженных весов. Нулевую точку следует вторично проверить по окончании взвешивания.

3. Ставить предметы и класть разновески на чашки весов, снимать их после взвешивания, а также перемещать рейтер по шкале можно лишь в арретированном состоянии весов.

Арретир открывают медленным поворотом ручки. Закрывать его полагается в момент, когда стрелка весов проходит через нулевое деление шкалы.

4. Взвешиваемое вещество помещают в бюкс, тигель или на часовое стекло, чтобы не загрязнить чашку весов.

5. На чашку весов нельзя ставить горячие, мокрые и грязные предметы.

6. При взвешивании на аналитических весах пользуются только аналитическими разновесками. Брать и класть разновески полагается пинцетом!

7. Взвешиваемый предмет и разновески ставят на середину чашки весов. Сначала помещают на чашку большие разновески, постепенно переходя к малым. Снимают разновески в том же порядке.

8. Взвешиваемый предмет и разновески ставят на весы через боковые дверцы. Переднюю дверцу при взвешивании не открывают, чтобы водяной пар выдыхаемого воздуха не изменял вес.

9. Все взвешивания для одного анализа следует производить на одних весах одним комплектом аналитических разновесок.

10. Высушенные вещества взвешивают в закрытых крышками бюксах. Прокаленные осадки взвешивают в тиглях без крышек, если осадки негигроскопичны.

11. Запись веса производят тотчас же после взвешивания (не снимая разновесок с чашки).

12. Результаты взвешивания записывают одним числом, являющимся суммой всех разновесок. Запись следует делать с точностью до 4-го десятичного знака.

13. Снятые с весов разновески помещают на определенные места в футляре. Пользоваться аналитическими разновесками для взвешивания на технических весах, оставлять разновески на чашке, а также перекладывать их из одного комплекта в другой не разрешается.

14. Строго следят за чистотой весов (особенно чашек) и стола, на котором стоят весы. Оставлять весы следует в арретированном состоянии, иначе ребра призм весов быстро притупляются.

15. По окончании взвешивания доску весов и стола вытирают и закрывают дверцы, чтобы защитить призмы и металлические части весов от пыли.

ПРАВИЛА ТИТРОВАНИЯ

1. Перед титрованием необходимо тщательно вымыть бюретку, пипетку и титровальную колбу³.

2. Анализируемый раствор отмеривают пипеткой⁴, предварительно ополоснув ее этим раствором.

Раствор выливают в колбу так, чтобы нижний конец пипетки касался стенок колбы. Выливание раствора по стенке колбы исключает возможность его разбрызгивания.

3. По окончании выливания раствора, не отнимая конец пипетки от стенок колбы, выжидают 15 сек и только после этого отнимают пипетку.

Прежде чем набирать новую порцию раствора, нижнюю часть пипетки вытирают кусочком фильтровальной бумаги.

4. Индикатор прибавляют к титруемому раствору в том количестве, какое указано в прописи данного определения.

5. Если бюретка соединена с установкой для хранения титрованного раствора, перед титрованием раствор, находящийся в ней, сливают и бюретку заполняют свежим. Если же бюретка установлена на отдельном штативе, перед наполнением ее несколько раз ополаскивают наполняемым титрованным раствором.

6. Бюретка должна быть установлена в штативе строго в вертикальном положении. При отклонении ее от этого положения получают неверные показания. По окончании работы бюретку прикрывают сверху короткой широкой пробиркой для защиты от пыли.

7. Титрованные растворы KMnO_4 , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, I_2 и других окислителей помещают в бюретку со стеклянным краном, так как окислители разъедают каучук. Титрованные растворы едких щелочей (NaOH и KOH) в концентрации 0,1 н. и выше «заедают» стеклянные краны, поэтому их помещают в бескрановые бюретки. Разбавленные растворы щелочей можно наливать в бюретки со стеклянными кранами при условии достаточно хорошей смазки

³ Пропаривание колб и мытье бюреток хромовой смесью описано на стр. 7—8. Хорошим способом мытья бюреток является также следующий. Бюретку наполняют насыщенным раствором KMnO_4 , к которому прибавлено немного едкой щелочи, оставляют стоять на ночь и затем медленно спускают раствор в стакан или колбу. Бурый налет на стенках бюретки (осадок MnO_2) растворяют кислым раствором оксалата аммония, щавелевой кислоты или сернокислой закиси железа.

⁴ Пипетки, как и бюретки, служат для точного измерения объема растворов. Мерные цилиндры (мензурки) для точного измерения объема растворов непригодны, и поэтому ими пользуются только для отмеривания процентных и насыщенных растворов. При работе с точными растворами калибровку мерной посуды необходимо проверить (В. Н. Алексеев. Количественный анализ. М., Госхимиздат, 1954, стр. 165—168).

шлифованных поверхностей крана вазелином и промывания бюретки водой по окончании титрования.

8. Растворы в бюретку наливают из химического стаканчика с носиком или через небольшую воронку с короткой трубкой, не достигающей до нулевого деления бюретки. После наполнения бюретки воронку снимают и ставят на чистое часовое стекло. Если воронку оставить в бюретке, уровень жидкости от стекающего с воронки раствора изменится и отсчет объема будет неточным.

9. Кончик бюретки должен быть заполнен раствором полностью, без пузырька воздуха. При работе с бюретками со стеклянным краном воздух из бюретки удаляют сильной струей раствора, быстро открывая кран и подставляя под него стакан или колбу. При пользовании бюреткой с зажимом кончик бюретки направляют вверх и спускают раствор (рис. 5).

10. Титрование ведут от нулевого деления бюретки. Титровать следует медленно, так как при быстром спускании раствора жидкость не сможет стечь со стенок полностью и отсчет объема будет неточным.

11. В процессе титрования содержимое колбы все время перемешивают круговым движением. Под конец титрования раствор прибавляют по каплям. Поскольку изменение окраски легче проследить на белом фоне, под колбу подкладывают белую бумагу или белую керамическую плитку.

12. Объем израсходованного титрованного раствора отсчитывают по бюретке через 30 сек по окончании титрования, чтобы дать раствору стечь по стенкам бюретки полностью.

13. При отсчете показания бюретки глаз должен находиться точно на уровне мениска раствора.

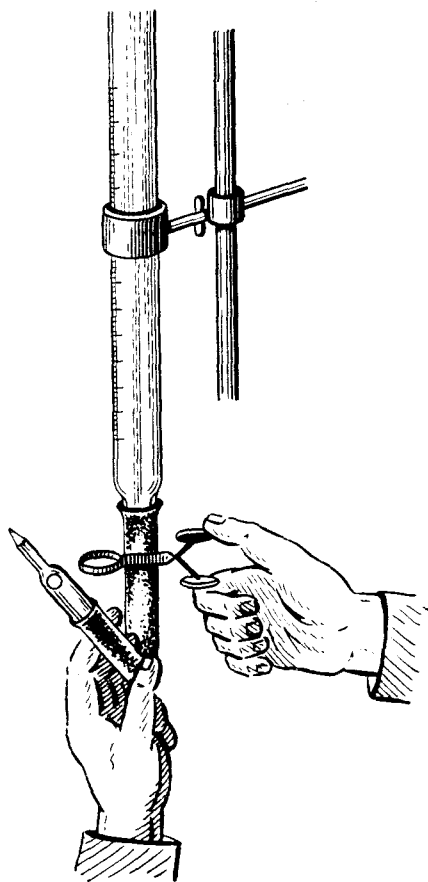


Рис. 5. Удаление воздуха из кончика бюретки

14. Уровень бесцветных растворов (NaOH, HCl и др.) отсчитывают по нижнему краю мениска; в случае окрашенных растворов (KMnO_4 , I_2 и др.) отсчет ведут по верхнему краю мениска.

15. Объем израсходованного титрованного раствора отсчитывают с точностью до 3 сотых долей миллилитра.

В современных лабораториях кроме обычного титрования часто применяют фотоэлектротитрование, используя особые приборы с фотоэлектрической индикацией точки эквивалентности. Эти приборы называются фотоэлектротитриметрами. Такие приборы удобны при выполнении массовых объемных определений.

ВЫПАРИВАНИЕ РАСТВОРОВ

Выпаривание растворов для уменьшения их объема производят в химических стаканах на электроплитках с закрытой спиралью⁵.

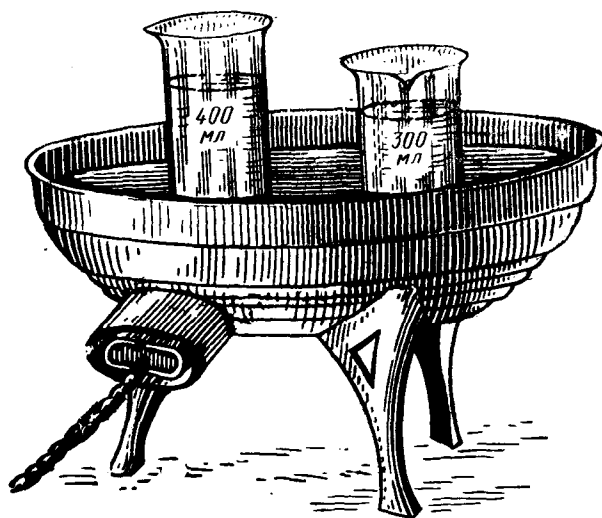


Рис. 6. Максимальный начальный объем раствора при упаривании в стакане

Выпариваемая жидкость должна занимать немного больше половины объема стакана (рис. 6). Если раствор превышает этот объем, его упаривают по частям.

Колбы непригодны для быстрого выпаривания раствора, так как пар конденсируется в их узкой части. Поэтому колбами пользуются в том случае, когда требуется медленное выпаривание исследуемого раствора.

⁵ При выпаривании растворов на электроплитке с открытой спиралью следует положить на плитку достаточно толстый слой асбеста, чтобы не допустить кипения.

Упариваемый фильтрат или другой раствор перед нагреванием следует перемешать, так как нижний слой фильтрата и его верхний слой (промывная жидкость) имеют различную плотность, вследствие чего нагревание будет неравномерным и возможна потеря части раствора при бурном вскипании от перегрева.

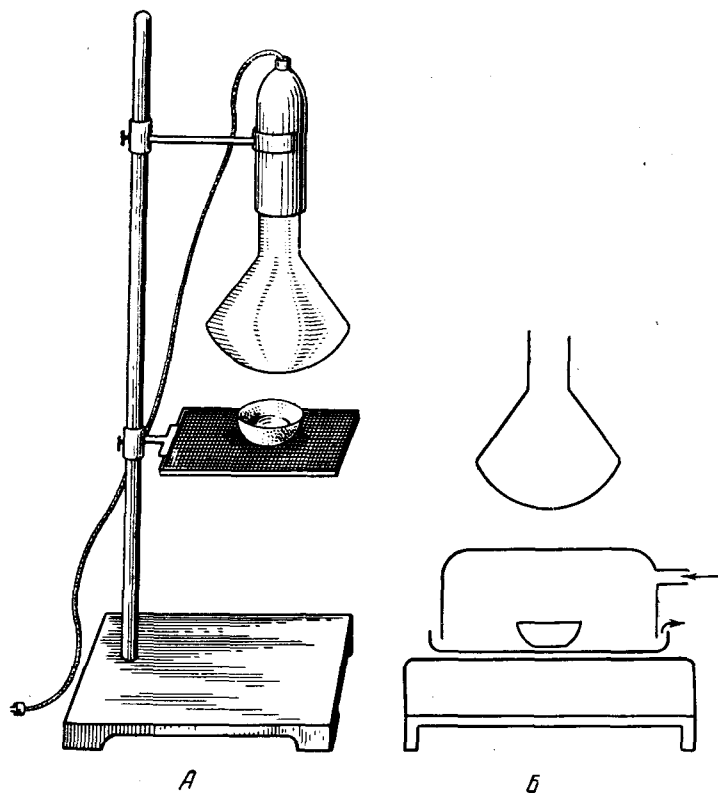


Рис. 7. Выпаривание под действием излучения инфракрасной лампы: А — открытая установка; Б — установка с притоком очищенного от пыли воздуха

Выпаривать раствор следует без кипения, нагревая его на электроплитке или на песочной бане, или же используя для этой цели лампу с инфракрасным излучением (рис. 7). Не рекомендуется выпаривать раствор на газовой горелке, так как в этом случае трудно избежать кипения и связанного с ним разбрызгивания раствора.

Разного рода вытяжки из почв — водные, солевые, кислотные и щелочные — часто выпаривают досуха, чтобы полностью удалить воду или кислоту. В этом случае вытяжки выпаривают в фарфо-

ровых чашках на водяных или воздушных банях. Очень быстро выпаривается раствор под лампой с инфракрасным излучением.

Кроме фарфоровых чашек в особых случаях выпаривание проводят в платиновых или в кварцевых чашках. Поверхность жидкости в чашках больше, чем в стаканах, поэтому испарение в них идет быстрее.

Во всех случаях объем выпариваемой жидкости не должен

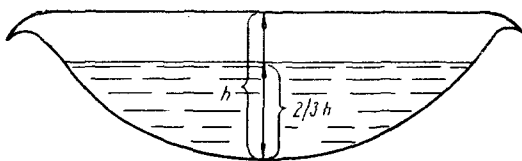


Рис. 8. Предельный начальный объем раствора при выпаривании в чашке

превышать $\frac{2}{3}$ объема чашки (рис. 8). Несоблюдение этого правила ведет к тому, что в некоторых случаях, например при выпаривании растворов аммонийных солей (определение обменных оснований при вытеснении их хлоридом аммония) или щавелевокислых солей (Таммовская вытяжка), а также при упаривании раствора плава перед осаждением кремневой кислоты солянокислым методом оказывается так много NH_4Cl и $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$, что они поднимаются вверх по стенкам чашки и «переползают» через край, вследствие чего происходит потеря анализируемого вещества.

Во избежание такой потери края чашки и ее носик рекомендуют иногда смазать снаружи минимальным количеством вазелина. Однако и в этом случае лучше не наливать в чашку много жидкости. При небольшом объеме жидкости ($\frac{1}{2}$ высоты чашки) сухой остаток концентрируется на небольшой площади внутренней поверхности чашки, что обеспечивает не только полноту последующей обработки остатка кислотой или другим реактивом, но и ускоряет процесс этой обработки.

Выпаривание проводят на водяной бане в вытяжном шкафу. На рабочих столах выпаривать не разрешается, особенно в том случае, когда имеют дело с летучими кислотами (HCl , HNO_3 , CH_3COOH и др.) или летучими щелочами (NH_4OH).

Не допускается также нагревание жидкости в фарфоровых чашках на голом огне, так как это может вызвать разбрызгивание раствора!

ОСАЖДЕНИЕ

Вещества из раствора выделяют осаждением в виде соединения малой растворимости. По строению осадки делятся на два типа: кристаллические ($\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, BaSO_4 и др.) и аморфные ($\text{Fe}(\text{OH})_3$, $\text{Al}(\text{OH})_3$, $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ и др.). Некоторые аморфные осадки при нагревании или при стоянии переходят в кристаллические.

Наиболее чистыми, т. е. свободными от примесей, кристаллические осадки получаются в случае, когда осаждение ведут медленно и в горячем растворе. В этих условиях кристаллы получают мелкие и легко проходят через поры бумажных фильтров. Чтобы укрупнить частицы осадка, раствор с ним оставляют стоять некоторое время при повышенной температуре, например на горячей бане. При этом происходит так называемое созревание осадка, заключающееся в росте крупных кристаллов за счет мелких вследствие несколько большей растворимости мелких кристаллов по сравнению с более крупными. Осадок при этом освобождается от примесей, захваченных им из раствора.

Различные осадки требуют различного времени для созревания. Так, осадок $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ оставляют на теплой бане на 2 час; осадок BaSO_4 для своего укрупнения требует более длительного времени.

Добавление некоторых органических веществ в анализируемый раствор перед осаждением способствует укрупнению частиц осадка. Так, внесение в подкисленный раствор перед приливанием BaCl_2 нескольких капель 1%-ного раствора пикриновой кислоты настолько укрупняет частицы осадка BaSO_4 , что его можно отфильтровывать без длительного отстаивания.

Аморфные осадки осаждают обычно на холоду или из слабо-нагретых растворов. Затем раствор с осадком доводят до кипения, что способствует коагуляции мелкодисперсных коллоидных частиц. Укрупнению аморфных частиц $\text{Fe}(\text{OH})_3$ и $\text{Al}(\text{OH})_3$ в большой мере способствуют соли аммония, образующиеся при нейтрализации кислых растворов. Аморфные осадки обычно отфильтровывают тотчас же после осаждения.

Для обеспечения полноты выделения определяемого элемента из раствора и уменьшения растворимости осадка, как правило, осадки осаждают избытком реактива-осадителя. Однако растворимость осадка уменьшается от избытка осадителя только до известного предела и, если этот предел превышен, осадок может в какой-то степени раствориться в избытке своего осадителя.

Выпадающие осадки всегда содержат примеси тех элементов, которые имеются в растворе. Выделение из раствора вместе с определяемым элементом посторонних веществ называется соосаждением. Для освобождения осадка от соосажденных веществ проводят переосаждение, т. е. растворяют осадок и повторяют осаж-

ление. Такое переосаждение применяют к осадку $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ и $\text{R}(\text{OH})_3$. Дополнительно к переосаждению производят проверку прокаленного осадка на чистоту.

ОТФИЛЬТРОВЫВАНИЕ И ПРОМЫВАНИЕ ОСАДКОВ

Отфильтровывание обычно является длительной операцией и потому начинать ее следует лишь в том случае, когда имеется достаточно времени.

Фильтрование обычно проводят через бумажные беззолные фильтры трех видов: быстрофильтрующие фильтры, диаметр пор которых равен ~ 10 мк; пачки таких фильтров обернуты красной лентой и фильтры используются для отфильтровывания аморфных осадков $\text{R}(\text{OH})_3$. Среднефильтрующие фильтры с белой лентой с порами диаметром $\sim 3,5$ мк используются для отфильтровывания кремневой кислоты; фильтры из медленнофильтрующей бумаги имеют поры диаметром 1—2,5 мк. Пачки таких фильтров обернуты синей лентой. Это фильтры высшей плотности для отфильтровывания мелкокристаллических осадков как щавелевокислый кальций, сернокислый барий, фосфорнокислый магнийаммоний.

Фильтры выпускают в продажу диаметром 5,5; 7; 9; 11; 12,5 и 15 см. Кроме указанных фильтров выпускают в продажу еще обезжиренные фильтры с желтой лентой диаметром 7, 9, 11 и 12,5 см. Эти быстрофильтрующие фильтры могут быть использованы для отфильтровывания аморфных осадков полуторных окислов.

Для каждой пачки указан средний вес золы одного фильтра. При выполнении точных работ вес золы фильтра вычитают из веса осадка.

Диаметр и плотность фильтра должны соответствовать величине и свойству осадка. Неправильно подобранный фильтр может быть причиной неточных результатов анализа. Фильтр по размеру должен быть таким, чтобы осадок занимал в нем не больше половины его объема. В анализе почв чаще всего пользуются фильтрами диаметром 9 и 11 см.

Вытяжки из почв обычно фильтруют через плотные фильтры из фильтровальной бумаги. Для водных вытяжек эти фильтры промывают 1%-ным раствором HCl , чтобы извлечь из них кальций, который может исказить результаты определения в незасолённых почвах. В других случаях ставят контрольный опыт на чистоту реактивов, т. е. на содержание примесей в фильтровальной бумаге.

Фильтр, вложенный в воронку, не должен выступать за края или быть на уровне края воронки, так как в этом случае невозможно отмыть адсорбированные соли. Фильтр, глубоко сидящий в воронке, тоже неудобен для промывания. Верхний край

фильтра должен быть на 0,5—1 см ниже края воронки.

Во избежание разбрызгивания сливать раствор на фильтр надо всегда по стеклянной палочке. Уровень жидкости на фильтре должен быть на 0,5 см ниже его края. Чтобы фильтрат не разбрызгивался в приемнике, острый конец трубки воронки должен плотно прилегать к стенке приемника (стакана или колбы).

В некоторых случаях отфильтровывание проводят через стеклянные фильтрующие тигли и воронки с фильтрующей стеклянной пластинкой — нутчи (рис. 9). Такие фильтры различаются величиной пор фильтрующих стеклянных пластинок:

№ 1	диаметр	пор	пластинки	100—120	мк
№ 2	»	»	»	40—50	»
№ 3	»	»	»	20—25	»
№ 4	»	»	»	до 10	»

Осадок в таких тиглях и воронках можно высушивать и прокаливать при температуре не выше 500°. Фильтрование через фильтрующие тигли и воронки идет медленно, поэтому приходится применять разрежение (вакуум), создаваемое водоструйным насосом.

За фильтрованием тотчас же должно следовать промывание осадка. Обе операции: отфильтровывание осадка и его промывание — нельзя прерывать, так как осадок с течением времени может подсохнуть и вымыть из него примеси будет невозможно. Поэтому обе операции необходимо провести до конца за один день.

При промывании осадка струю промывной жидкости направляют на боковую стенку фильтра, сложенную из трех его секторов. Уровень промывной жидкости на фильтре, как и при фильтровании, должен быть на 0,5 см ниже края фильтра, иначе возможна потеря осадка. Если осадок большой, лучше промывать его сначала в стакане декантацией, а затем обычным способом на фильтре. Поскольку через стеклянные фильтры нельзя фильтровать щелочные растворы, осадки в них нельзя промывать щелочной промывной жидкостью, так как щелочи растворяют стекло (или кварц) фильтра.

При промывании осадков на бумажном фильтре особенно тщательно надо промыть края фильтра; в силу капиллярности бумаги края фильтра много накапливают примесей. В зависимости

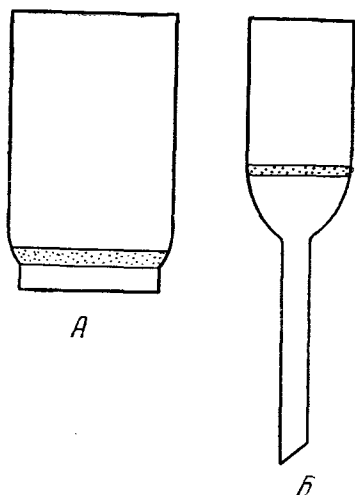


Рис. 9. Стеклянные фильтрующие тигли (А) и воронки (Б)

От свойств осадков промывание их ведут разными промывными жидкостями (табл. 1).

Таблица 1

Отфильтровывание и промывание некоторых осадков

Осадок	Осадитель	Фильтр	Промывная жидкость
$\text{SiO}_2 \cdot n \text{H}_2\text{O}$	$\text{HCl} + \text{желатина}$	белая лента, диаметр 9—11 см	горячий 1%-ный раствор HCl
$\text{R}(\text{OH})_3$, т. е. $\text{Fe}(\text{OH})_3 + \text{Al}(\text{OH})_3$	NH_4OH	красная лента, диаметр 9—11 см	щелочной горячий 1%-ный раствор NH_4NO_3
$\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	4%-ный раствор $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$	синяя лента, диаметр 7—9 см	холодная дистиллированная вода
$\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	10%-ный раствор $\text{Na}_2\text{HPO}_4 + \text{NH}_4\text{OH}$	синяя лента, диаметр 7—9 см	2,5%-ный раствор NH_4OH
BaSO_4	5%-ный раствор BaCl_2	синяя лента, диаметр 5,5—7—9 см	горячая вода, подкисленная HCl

Горячий раствор или вода — жидкость с температурой 80—90°; теплая вода или раствор — жидкость с температурой 40—50°.

ПРОКАЛИВАНИЕ ОСАДКОВ

Прокаливанием называют нагревание при высокой температуре (500—1200°). Нагревание в сушильном шкафу при температуре, не превышающей 250°, называется высушиванием.

Прокаливание производят в фарфоровых, кварцевых или платиновых тиглях для получения весовой формы определяемого элемента или того соединения, которое требуется в препаративных целях. Чаще всего пользуются фарфоровыми тиглями, из которых наиболее удобны низкие тигли, обеспечивающие доступ воздуха к прокаливаемому осадку. Например, для прокаливания осадков BaSO_4 и $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ пользуются тиглями № 2 и 3. Объемистые осадки кремневой кислоты и полуторных окислов прокаливают в тиглях № 4. Большими тиглями № 5 и 6 пользуются при озолении лесной подстилки и растительных образцов. Для этой цели особенно удобны фарфоровые тигли с широким дном — тигли Бренкена или фарфоровые чашки.

Новые фарфоровые или кварцевые тигли следует перенумеровать хлорным железом. Перед нанесением метки боковую поверхность тигля нагревают до такой степени, чтобы наносимый раствор не расплывался и не вскипал. Затем тигель слабо нагревают, чтобы подсушить надпись, а потом сильно прокаливают, чтобы перевести соль железа в окисел.

Фильтр с осадком помещают в предварительно прокаленный и взвешенный тигель. Прокаливание всегда начинают с обугли-

вания и озоления фильтра. Обугливание и озоление проводят в вытяжном шкафу и наблюдают, чтобы не было воспламенения, так как это вызывает потерю вещества. Если в тигель помещают сырой фильтр с осадком, то перед обугливанием его следует предварительно подсушить на сетке газовой горелки или на электроплитке.

Осадки прокаливают на газовых горелках или в муфельных печах с терморегулятором. При прокаливании осадков на газовых горелках тигель помещают в верхнюю бесцветную окислительную часть пламени, имеющую наиболее высокую температуру.

Приблизительную температуру прокаливания на газовых горелках и в муфельных печах контролируют по цвету накала платинового тигля:

Начало темно-красного каления	—	около	525°
Темно-красное каление	—	»	700°
Светло-красное	»	»	1000°
Светло-оранжевое	»	»	1200°
Белое	»	»	1300°
Ослепительно белое	»	»	1500°

Точные наблюдения за температурным режимом ведут с помощью термопар.

По ГОСТу 3044—61 в продажу выпускают следующие термопары:

Платинородий-платина	(ПП)	от 20 до 1600°
Хромель-алюмель	(ХА)	» 50 » 1300°
Хромель-копель	(ХК)	» 50 » 800°
Железо-копель	(ЖК)	» 50 » 800°
Медь-копель	(МК)	» 50 » 600°

При прокаливании тигли прикрывают фарфоровыми крышками так, чтобы был доступ воздуха внутрь тигля. В закрытом тигле температура прокаливания выше, чем в открытом, но отсутствие воздуха может создать восстановительные условия, вследствие чего прокаливаемый осадок может перейти в иную форму, чем та, которая нужна для данного случая.

Прокаливание более удобно вести в муфельных печах, так как в них можно поместить много тиглей с осадками. Если надо прокалить один-два осадка, иногда пользуются тигельными печами. Характеристика муфельных и тигельных печей приведена в табл. 2.

Чтобы точно соблюдать температурные условия прокаливания различных осадков, необходимо отрегулировать муфельные печи термопарой на строго определенные температуры, например на 1000° для прокаливания окиси кремния, полуторных окислов и аммонийно-магниевои соли и на 700° для прокаливания сернокислого бария⁶.

⁶ Муфельные печи МП-1 и МП-2 снабжены автоматическим регулятором температуры в пределах 500—1000°.

Характеристика главнейшего электронагревательного

Основные технические показатели	Муфельные печи				
	№ 1	№ 3	МП-0	МП-1	МП-2
Потребляемая мощность, <i>вт</i>	800	2200	1100	1600	2600
Максимальная t° нагрева	800	800	1000	1000	1000
Время разогрева до максимальной, <i>мин</i>	60	60	90	90	90
Вес, <i>кг</i>	9,5	25,3	29,0	30,0	40,0
Гарантийный срок работы, <i>час</i>	500	500	500	500	500

В муфельную печь в вытяжном шкафу помещают тигли с осадками и фильтрами в холодном состоянии. По мере нагревания печи происходит озоление фильтра и прокаливание осадка.

Если приходится пользоваться уже нагретым муфелем, тигли с осадком ставят сначала у дверцы, т. е. в наименее нагретую часть муфеля, а после озоления эти тигли перемещают в более горячую зону.

Описанный прием озоления наилучший, но его нельзя использовать в том случае, когда муфельная печь установлена не в вытяжном шкафу, так как выделяющийся дым загрязняет воздух лаборатории. В этом случае сначала озоляют фильтр в вытяжном шкафу на сетке газовой горелкой или на электроплитке.

После того как фильтр озолен, прокаливание осадка можно проводить в муфельной печи вне вытяжного шкафа.

Тигли с прокаленными осадками вынимают из муфельной печи длинными тигельными щипцами, ставят на лист асбестового картона и после 1—2 мин охлаждения помещают в эксикатор горячими, но не раскаленными. Так как при снятии крышки эксикатора осадок может быть выброшен из тигля током воздуха, каждый тигель в эксикаторе следует закрыть крышкой.

Эксикатор прикрывают крышкой так, чтобы оставалась щель для выхода горячего воздуха; через 2—3 мин эксикатор закрывают крышкой полностью и переносят в весовую комнату.

Продолжительность охлаждения осадков в весовой комнате для фарфоровых и кварцевых тиглей — 20—30 мин, для платиновых — 10—15 мин.

Перед тем как тигель поставить на чашку весов, дно его следует вытереть сухим полотенцем или сухой мягкой тряпочкой.

Взвешивают тигли без крышек и после взвешивания тотчас же снова ставят в эксикатор, закрывая вновь каждый тигель крышкой. Атмосфера весовой комнаты имеет относительную влажность примерно 60—70%. Если осадок не изолиро-

лабораторного оборудования

Тигельные печи			Сушильные шкафы				
№ 1	№ 3	ТГ-1	№ 0	№ 2	с терморегулятором	вакуумный	Ш-005
300	650	2500	250	1200	450	2500	1100
800	800	1000	125	200	160	200	250
60	60	65	30—60	45—90	60—120	120	60
1,8	4,0	23,0	3,10	25,4	10,0	100,0	25,0
500	500	500	1000	1000	1000	1000	1000

вать от комнатного воздуха, он поглотит влагу и вес его увеличится, поэтому его и помещают в эксикатор, содержащий поглотитель водяных паров.

Поглотительные свойства различных веществ по отношению к водяным парам в воздухе выражаются следующими величинами⁷:

Высушивающие вещества	Остаточное содержание водяного пара в г/м ³ воздуха
P ₂ O ₅	0,00002
Mg(ClO ₄) ₂	0,0005
KOH плавленный	0,002
H ₂ SO ₄	0,003
CaSO ₄	0,004
MgO	0,008
NaOH плавленный	0,16
CaO	0,20
CaCl ₂ плавленный	0,36
CuSO ₄	1,40

В качестве поглотителя водяных паров в эксикатор обычно помещают безводный хлористый кальций CaCl₂ (рис. 10).

При поглощении воды образуются кристаллогидраты разного состава, от CaCl₂·2H₂O до CaCl₂·6H₂O.

Безводный хлористый кальций помещают на дне эксикатора слоем толщиной 2—4 см. Когда весь хлористый кальций перейдет в шестиводный, он уже не может поглощать H₂O и CaCl₂·6H₂O растворяется в поглощенной им воде⁸.

Другим распространенным поглотителем водяных паров является H₂SO₄. Поглощение воды основано на образовании гидратов H₂SO₄·nH₂O. Поскольку H₂SO₄ все же несколько летуча и может быть адсорбирована осадком и поверхностью тигля, ее

⁷ Справочник химика, изд. 2, т. 1. М., Госхимиздат, 1962, стр. 1059.

⁸ CaCl₂·6H₂O переводят в безводный нагреванием на песочной бане (до появления корки), а затем в муфельной печи (до полного обезвоживания). Расплавленную массу выливают на железный лист и по охлаждении разбивают на куски.

нельзя рекомендовать в качестве поглотителя в случае особо точных анализов.

Наиболее полно извлекает пары H_2O из воздуха фосфорный ангидрид P_2O_5 . Недостаток этого поглотителя — образование в процессе поглощения воды метафосфорной кислоты, которая в виде пленки покрывает частицы P_2O_5 и препятствует дальнейшему поглощению воды.

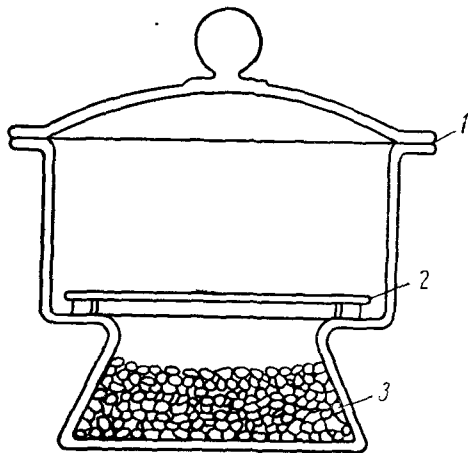


Рис. 10. Эксикатор, заряженный хлористым кальцием: 1 — шлиф эксикатора; 2 — подставка для тиглей; 3 — безводный CaCl_2

Хорошо поглощает водяные пары безводный перхлорат магния (ангидрон) $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$. Он способен поглощать влагу в количестве до 60% от своего веса. При использовании этого поглотителя применять в поглотительных трубках резиновые и корковые пробки нельзя.

Преимущество перхлората магния (ангидрона) перед фосфорным ангидридом состоит в том, что он не расплывается при поглощении воды, но он мало доступен из-за высокой стоимости.

Приступая к прокаливанию осадков, следует проверить эксикатор на герметичность, а также убедиться в том, что хлористый кальций в нем не расплылся. Герметичность эксикатора зависит от качества шлифа и смазки шлифованных поверхностей, которые периодически смазывают вазелином или специальной вакуумной смазкой.

Прокаливание осадка повторяют до тех пор, пока не будет достигнут постоянный вес, т. е. такой вес, когда одно взвешивание отличается от другого не более чем на 0,0002 г. Необходимо затрачивать на прокаливанию и охлаждение осадков строго определенное время. При повторных прокалываниях осадок в эксикаторе следует держать одинаковое время — это дает возможность быстро довести осадок до постоянного веса. Если прокаливается осадок легко отдает воду, а весовая форма его не гигроскопична, постоянный вес устанавливают двукратным взвешиванием. Когда осадки отдают воду с трудом и легко поглощают ее из воздуха, например SiO_2 и Al_2O_3 , число повторных взвешиваний приходится увеличивать. Непостоянство веса осадков может за-

висеть от качества эксикатора, разной продолжительности прокаливания и от условий охлаждения в эксикаторе.

ОБРАЩЕНИЕ С ХИМИЧЕСКИМИ РЕАКТИВАМИ

Химические реактивы выпускаются в продажу следующих квалификаций: чистый (ч.), чистый для анализа (ч. д. а.), химически чистый (х. ч.) и особой чистоты (ос. ч.).

Наиболее высококачественными, т. е. содержащими наименьшее количество примесей, являются реактивы особой чистоты. Они применяются только тогда, когда в этом имеется особая необходимость, например при определении микроэлементов.

Химически чистые реактивы используют для приготовления эталонных растворов, а также для приготовления буферных смесей. Чистые для анализа, а иногда и чистые реактивы (например, комплексон III) употребляют для приготовления титрованных растворов. Процентные растворы, а также растворы для вытяжек обычно готовят из чистых реактивов, если нет особых требований к качеству реактивов.

Технические продукты, например техническая серная и соляная кислоты, и очищенные препараты (обозначаемые «оч.») служат для мытья посуды, приготовления охлаждающих смесей и солевых ванн.

Реактивы испытывают на чистоту путем определения в них примесей, которые затрудняют ход анализа или искажают его результаты. Например, соляную кислоту для определения Fe^{3+} следует проверить на содержание железа.

При работе с химическими реактивами соблюдают следующие правила.

Реактивы полагаются брать в таком количестве, которое требуется для разового его использования.

Отвешивание реактивов на аналитических весах следует производить в чистой сухой посуде — в бюксе, небольшом химическом стаканчике или на часовом стекле (если реактив не гигроскопичен). Высыпать обратно в банку излишек взятого реактива не разрешается. При взятии больших навесок на технических весах в качестве тары используют химический стакан или фарфоровую чашку.

Порошкообразные реактивы отбирают пластмассовыми или фарфоровыми ложечками или шпателями. Применение металлических шпателей недопустимо, так как это может привести к порче реактивов, особенно если они имеют кислую или сильнощелочную реакцию.

Банки и склянки с реактивами нельзя оставлять открытыми, так как реактивы загрязняются пылью, поглощают влагу или загрязняют воздух (пары кислот, аммиака и пр.).

Концентрированные растворы щелочей и кислот, а также ядовитые и неприятно пах-

нующие жидкости нельзя
средством засасывания

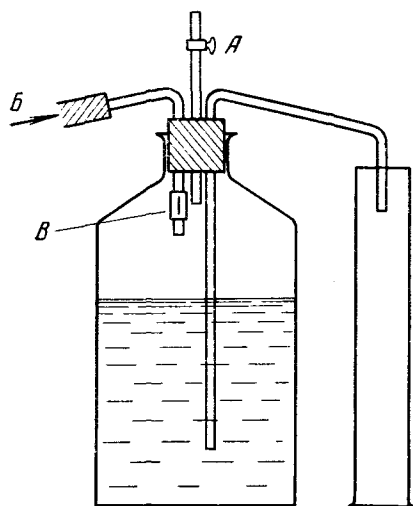


Рис. 11. Установка для разлива больших объемов кислот и аммиака под давлением воздуха: А—кран, соединяющий бутылку с наружным воздухом; Б—воздух, поступающий в бутылку под давлением; В—клапан, замыкающий выходное отверстие

отбирать пипеткой портом. В этом случае засасывание производят или вакуумом, или пользуются пипеткой с резиновым баллоном, или же отмеривают жидкости измерительным цилиндром.

Концентрированные кислоты, а также аммиак хранят в склянках с притертыми пробками, покрытыми стеклянными колпачками. При открывании склянки колпачок кладут на стол и в него помещают пробку, чтобы предохранить ее, а следовательно, реактив и стол от загрязнений. Концентрированные летучие кислоты (HCl , HNO_3) и аммиак нельзя держать вблизи нагревательных приборов. Запасы кислот хранят отдельно от 25%-ного раствора аммиака; небольшие количества кислот (0,5—1 л) хранят в вытяжном шкафу, там, где нет нагревательных приборов.

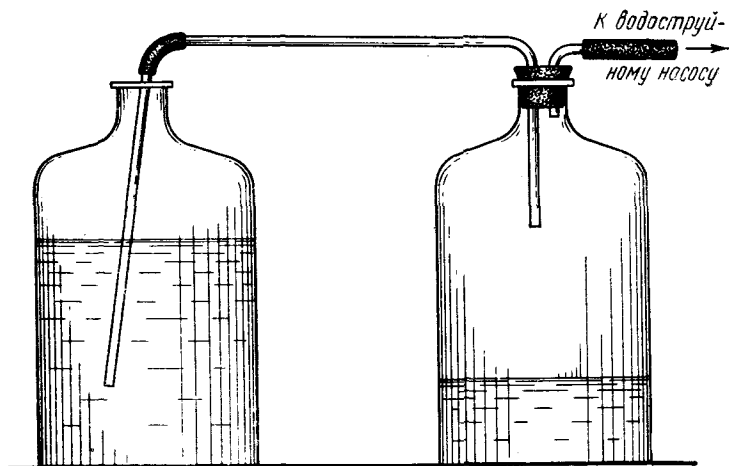


Рис. 12. Переливание раствора щелочи с помощью водоструйного насоса

Разлив больших количеств кислот и аммиака производят с помощью установки, действующей при нагнетании воздуха (рис. 11). Переливание растворов щелочи и других реактивов можно производить как при нагнетании воздуха, так и при разрежении (рис. 12).

При открывании банок и склянок с реактивами пробки полагаются ставить на стол (на чистое место стола или на чистое стекло) нижним концом вверх. Менять пробки от бутылей и склянок не разрешается. На банках и склянках с реактивами всегда должна быть надпись, сделанная асфальтовым лаком, эмалевой краской или восковым карандашом.

Прежде чем отлить реактив из склянки, следует протереть горлышко около пробки, чтобы не загрязнить раствор посторонними примесями. Светочувствительные реактивы (AgNO_3 , KI , I_2 , KMnO_4 , KSCN , $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN}_6)]$) хранят в банках и склянках из оранжевого стекла.

ПРИГОТОВЛЕНИЕ РАСТВОРОВ РЕАКТИВОВ

Растворы готовят различной концентрации: разбавленные, насыщенные, процентные, буферные, эталонные (или образцовые) и титрованные⁹.

Растворы в лабораториях обычно готовят на дистиллированной воде. Дистиллированную воду получают перегонкой природной воды. Наиболее удобен для получения дистиллированной воды перегонный куб с электрическим обогревом (рис. 13), так как в этом случае вода не загрязняется продуктами сгорания газа. При определении микроэлементов, как правило, пользуются бидистиллятом, т. е. водой, перегнанной дважды.

Для получения воды, пригодной для аналитических целей, часто используют ионообменные установки, которые позволяют получать или катионированную воду, т. е. воду, свободную от катионов, или же воду полностью обессоленную, называемую деминерализованной водой.

При получении катионированной воды водопроводную воду пропускают через катионит в Н-форме (рис. 14). В процессе катионирования вода подкисляется и ее нельзя использовать для приготовления водных вытяжек и определения рН.

Деминерализованная вода лишена этого недостатка и величина ее рН колеблется в пределах 6,6—6,8. Деминерализованную воду получают, пропуская природную (водопроводную) воду через катионитовый и анионитовый фильтры. В зависимости от того, какое количество обессоленной воды требуется для работы, установка для получения деминерализованной воды может быть

⁹ П. П. Коростелев. Приготовление растворов для химико-аналитических работ, изд. 2. М., «Наука», 1964.

нущие жидкости нельзя
средством засасывания

отбирать пипеткой пор-
тром. В этом случае заса-
сывание производят или ваку-
умом, или пользуются пипет-
кой с резиновым баллоном,
или же отмеривают жидкости
измерительным цилиндром.

Концентрированные кисло-
ты, а также аммиак хранят в
склянках с притертыми проб-
ками, покрытыми стеклянными
колпачками. При открывании
склянки копачок кладут на
стол и в него помещают проб-
ку, чтобы предохранить ее, а
следовательно, реактив и стол
от загрязнений. Концентриро-
ванные летучие кислоты (HCl ,
 HNO_3) и аммиак нельзя дер-
жать вблизи нагревательных
приборов. Запасы кислот хра-
нят в специальных комнатах
отдельно от 25%-ного раство-
ра аммиака; небольшие коли-
чества кислот (0,5—1 л) хра-
нят в вытяжном шкафу, там,
где нет нагревательных при-
боров.

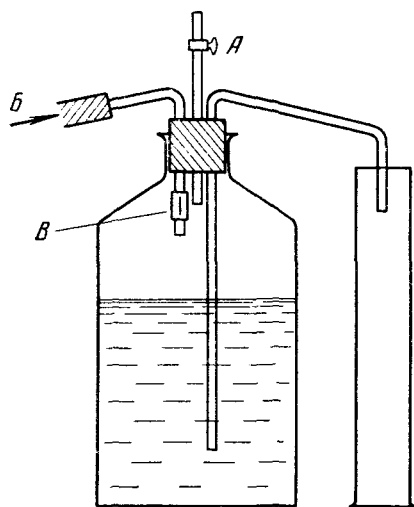


Рис. 11. Установка для разлива боль-
ших объемов кислот и аммиака под
давлением воздуха: А—кран, соеди-
няющий бутыл с наружным возду-
хом; В—воздух, поступающий в бу-
тыль под давлением; В—клапан,
закрывающий выходное отверстие

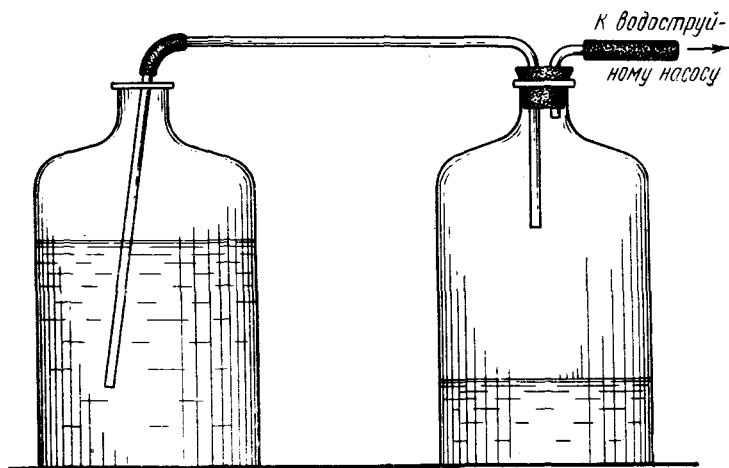


Рис. 12. Переливание раствора щелочи с помощью водоструйного
насоса

Разлив больших количеств кислот и аммиака производят с помощью установки, действующей при нагнетании воздуха (рис. 11). Переливание растворов щелочи и других реактивов можно производить как при нагнетании воздуха, так и при разрежении (рис. 12).

При открывании банок и склянок с реактивами пробки полагаются ставить на стол (на чистое место стола или на чистое стекло) ни жким концом вверх. Менять пробки от бутылей и склянок не разрешается. На банках и склянках с реактивами всегда должна быть надпись, сделанная асфальтовым лаком, эмалевой краской или восковым карандашом.

Прежде чем отлить реактив из склянки, следует протереть горлышко около пробки, чтобы не загрязнить раствор посторонними примесями. Светочувствительные реактивы (AgNO_3 , KI , I_2 , KMnO_4 , KSCN , $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN}_6)]$) хранят в банках и склянках из оранжевого стекла.

ПРИГОТОВЛЕНИЕ РАСТВОРОВ РЕАКТИВОВ

Растворы готовят различной концентрации: разбавленные, насыщенные, процентные, буферные, эталонные (или образцовые) и титрованные⁹.

Растворы в лабораториях обычно готовят на дистиллированной воде. Дистиллированную воду получают перегонкой природной воды. Наиболее удобен для получения дистиллированной воды перегонный куб с электрическим обогревом (рис. 13), так как в этом случае вода не загрязняется продуктами сгорания газа. При определении микроэлементов, как правило, пользуются бидистиллятом, т. е. водой, перегнанной дважды.

Для получения воды, пригодной для аналитических целей, часто используют ионообменные установки, которые позволяют получать или катионированную воду, т. е. воду, свободную от катионов, или же воду полностью обессоленную, называемую деминерализованной водой.

При получении катионированной воды водопроводную воду пропускают через катионит в Н-форме (рис. 14). В процессе катионирования вода подкисляется и ее нельзя использовать для приготовления водных вытяжек и определения рН.

Деминерализованная вода лишена этого недостатка и величина ее рН колеблется в пределах 6,6—6,8. Деминерализованную воду получают, пропуская природную (водопроводную) воду через катионитовый и анионитовый фильтры. В зависимости от того, какое количество обессоленной воды требуется для работы, установка для получения деминерализованной воды может быть

⁹ П. П. Коростелев. Приготовление растворов для химико-аналитических работ, изд. 2. М., «Наука», 1964.

различной сложности. Предложена простая установка, пригодная для экспедиционных условий¹⁰.

В трубку из стекла или прозрачной пластмассы (плексигласа, полистирола) высотой 30—33 см и диаметром 3,5—4 см с



Рис. 13. Перегонный куб с электрическим обогревом

битым стеклом помещают ионообменные смолы в следующем порядке: сначала катионит в Н-форме в количестве 40 г, а затем анионит в ОН-форме в количестве 50 г. Иониты отделяют друг от друга прокладкой из стеклянной ваты. Водопроводную воду направляют в верхнюю часть колонки и пропускают через фильтр со скоростью 300 мл в час. При такой скорости производительность колонки равна 6—7 л в сутки. Через описанную установку можно пропустить без перезарядки 30—35 л московской водопроводной воды.

Прошедшую через колонку воду периодически контролируют на ионы кальция по мурексиду (стр. 229) и на Cl-ионы пробой с AgNO_3 . После «проскока» Cl-ионов или ионов кальция катионит и анионит вынимают из колонки отдельно и переносят в стаканы. Катионит для регенерации заливают 5%-ным раствором HCl , оставляют стоять 10—12 час, после чего кислоту сливают и катионит отмывают дистиллированной водой до отсутствия в промывных водах Cl-ионов.

Анионит регенерирует 2%-ным раствором NaOH и отмывают от щелочи дистиллированной водой до нейтральной реакции промывных вод по фенолфталеину.

В лабораторных условиях пользуются более сложной установкой производительностью 22 л в час¹¹. Эта установка состоит

¹⁰ Г. А. Ланской, В. А. Хализева. Получение деминерализованной воды методом ионного обмена. Сб. «Химические и физико-химические методы анализа минерального сырья». М., Госгеолтехиздат, 1955.

¹¹ И. П. Лосев, А. С. Тевлина. Лабораторная установка для получения обессоленной воды. Сб. «Теория и практика применения ионообменных материалов». М., Изд-во АН СССР, 1955.

из двух трубок-колонок высотой 60 см и диаметром 4,5 см. В трубки загружают по 500 г заряженных ионообменных смол: в одну Н-катионит, в другую ОН-анионит. Водопроводный кран

соединяют резиновой трубкой с отводной трубкой в пробке колонки с катионитом. Вытекающую из фильтра кислую воду направляют в колонку с анионитом. Скорость фильтрации не должна превышать 400 мл/мин.

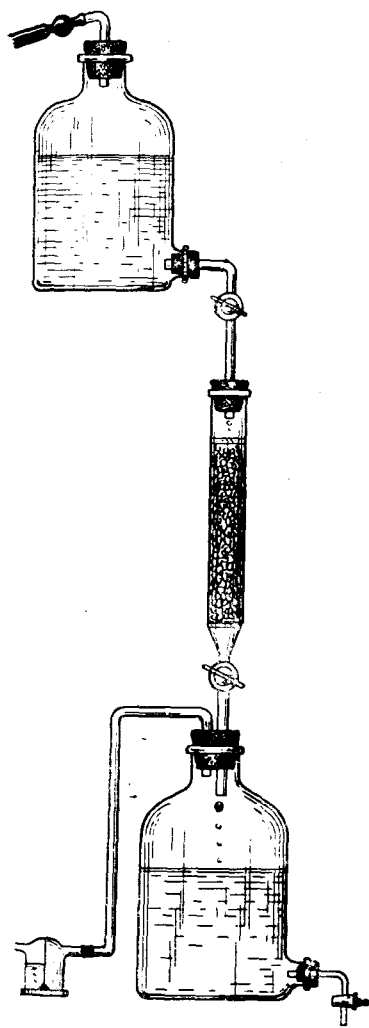


Рис. 14. Лабораторная установка для получения катионированной воды

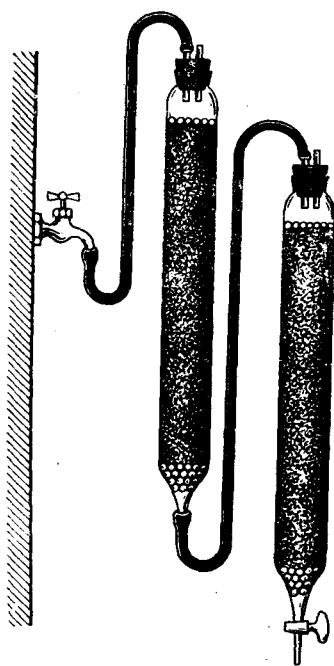


Рис. 15. Лабораторная установка для получения деминерализованной воды

После того как через смолу будет пропущено 100 л воды, в целях контроля за работой фильтра следует периодически (примерно через 10 л) брать пробы для испытания. Пробу берут из

воды, прошедшей через катионит. Испытание производят титрованием 25 мл кислой воды 0,1 н. раствором NaOH по метилоранжу. Если наблюдается резкое падение кислотности в воде, фильтрацию прекращают и проводят регенерацию ионообменных смол. Фильтры могут работать 5—6 лет.

Для загрузки колонки катионитом можно использовать смолы КУ-2, СБС, СБСР, МСФ или СДВ-3. Из анионитов пользуются смолами марки ЭДЭ-10П, ММГ-1 или Н-0. Следует иметь в виду, что анионит ЭДЭ-10П обычно содержит много хлора, поэтому требует более длительной отмывки щелочью, а затем дистиллированной водой.

Главное требование к воде для химического анализа это — отсутствие примесей в таком количестве, которое может быть определено применяемым в данном анализе методом. Поскольку в природной воде всегда присутствуют ионы кальция, магния, сульфата и хлорида, требования к очистке воды от этих ионов должны быть высокими в том случае, когда выполняют валовой анализ, анализ водной вытяжки, определение обменных оснований.

В том же случае, когда готовят растворы для определения рН солевой вытяжки, определения обменной и гидролитической кислотности, углерода по Тюрину, растворы можно приготовить на природной воде (если нет дистиллированной), так как для первых трех анализов требуется определенная величина рН, которую устанавливают добавлением кислоты или щелочи. Содержание углерода в водопроводной воде обычно незначительно и не влияет на результаты анализа. Лучше проверить качество воды контрольным опытом. При наличии такого контроля любую природную воду можно использовать для приготовления растворов и в других случаях, если нет дистиллированной воды.

РАЗБАВЛЕННЫЕ РАСТВОРЫ

Разбавленные растворы получают разбавлением концентрированных кислот и аммиака. В выражениях — «разбавленный 1 : 1, 1 : 2, 2 : 3 и т. д.» — первая цифра показывает объем кислоты или аммиака, а вторая — объем воды, взятой для разбавления. Разбавленные растворы используют для нейтрализации, подкисления, растворения осадков и других операций, где требуется сильнокислая или сильнощелочная среда. Разбавленные растворы 1 : 100, 1 : 200 и т. д. используют для промывания осадков.

НАСЫЩЕННЫЕ РАСТВОРЫ

Насыщенными называют растворы, которые содержат наибольшее количество вещества, способное раствориться в данном объеме растворителя при комнатной температуре.

Приступая к приготовлению насыщенного раствора, устанавливают по табл. V (приложение) содержание растворяемого вещества в 100 г насыщенного раствора при комнатной температуре, если раствор получают в целях перекристаллизации вещества. Рассчитывают количество вещества, необходимое для приготовления насыщенного раствора в заданном объеме, отвешивают это количество на технических весах с небольшим избытком, помещают в стакан или колбу и приливают дистиллированную воду, чтобы при комнатной температуре растворить в ней возможно большее количество данного вещества ¹².

Стакан или колбу ставят на огонь и осторожно нагревают, все время перемешивая содержимое. Без перемешивания стакан или колба могут лопнуть от местного перегрева.

После того как вещество растворится полностью, раствор фильтруют через складчатый бумажный фильтр. Поскольку вещество для растворения взято в небольшом избытке по сравнению с его растворимостью при комнатной или заданной температуре, при охлаждении часть его выпадает на дно в виде кристаллов, что и служит признаком насыщения раствора.

ПРОЦЕНТНЫЕ РАСТВОРЫ

Процентные растворы твердых веществ обычно готовят в объемно-весовых отношениях.

Объемно-весовыми процентными растворами называют такие, когда в 100 мл раствора содержится то или иное количество граммов растворенного вещества. В этом случае берут на технических весах навеску безводного вещества: для 1%-ного раствора — 1 г на 100 мл раствора, для 2%-ного — 2 г и т. д., переносят его в измерительный цилиндр, наливают некоторое количество дистиллированной воды и полностью растворяют навеску. Доводят объем раствора до заданного дистиллированной водой, перемешивают и фильтруют через складчатый бумажный фильтр в реактивную склянку.

Если требуется приготовить большие количества процентных растворов твердых веществ, например 8—10 л и больше, вычисляют необходимое количество растворяемого вещества, отвешивают его (если оно больше 200 г) на технических весах грузоподъемностью 1 кг, растворяют в возможно малом количестве воды и фильтруют в бутыл, на которой имеется отметка заданного объема. Доливают бутыл до метки дистиллированной водой, перемешивают и используют в работе ¹³.

Когда готовят процентный раствор из соли, имеющей кристаллизационную воду, навеску вычисляют на безводную соль.

¹² Раствор не должен занимать больше $\frac{2}{3}$ объема стакана или колбы.

¹³ Бутыл градуируют водопроводной водой, после чего ополаскивают дистиллированной водой и используют для хранения приготовленного раствора.

...и аммиака приготавливают

Весовыми процентными растворами называют такие, когда в 100 г раствора содержится то или иное количество граммов растворенного вещества.

Перед тем как приступить к приготовлению процентных растворов кислот и аммиака, проверяют плотность того раствора

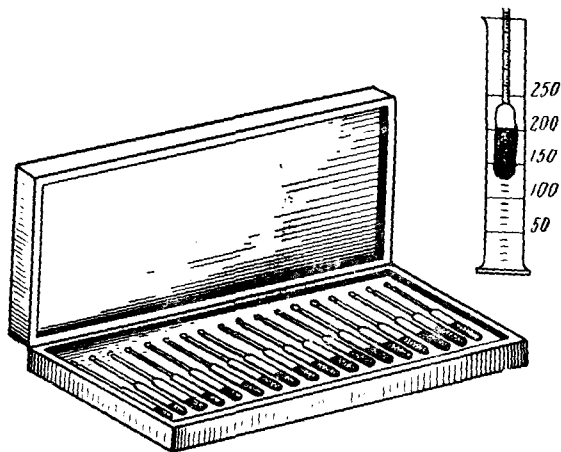


Рис. 16. Набор ареометров для определения плотности растворов

кислоты или аммиака, из которого будут готовить заданный раствор (рис. 16). Проверка плотности концентрированных кислот и аммиака необходима, так как при хранении их плотность может измениться вследствие летучести (HCl , HNO_3 , NH_4OH) или гигроскопичности (H_2SO_4).

Допустим, что требуется приготовить 5 л 10%-ного раствора HCl . По табл. VII (приложение) узнают, что плотность 10%-ного раствора HCl равна 1,0474. Следовательно, 5 л этого раствора весят $1,0474 \times 5000 = 5237$ г. В данном количестве 10%-ного раствора соляной кислоты содержится следующее количество хлористого водорода:

$$\begin{array}{l} 100 - 10 \\ 5237 - x \end{array} \quad x = \frac{5237 \cdot 10}{100} = 523,7 \text{ г.}$$

Проверка плотности исходного раствора HCl показала, что кислота имеет плотность 1,19. Так как раствор HCl плотности 1,19 содержит 37,23% хлористого водорода, вычисляют, в каком количестве этой кислоты будет содержаться 523,7 г HCl .

$$100 - 37,23$$

$$x - 523,7$$

$$x = \frac{523,7 \cdot 100}{37,23} = 1406,6 \text{ г.}$$

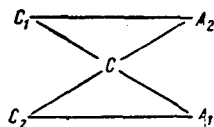
Поскольку жидкую кислоту лучше брать не по весу, а по объему, вычисляют, какой объем будет соответствовать 1406,6 г HCl плотности 1,19. Для этого число граммов кислоты делят на ее плотность, т. е.

$$\frac{1406,6}{1,19} = 1182 \text{ мл.}$$

После этого измерительным цилиндром отмеряют 1182 мл HCl, плотность 1,19, вливают в бутылку, доводят раствор дистиллированной водой до объема 5 л, хорошо перемешивают и используют в работе.

Поскольку процентными растворами в лаборатории пользуются весьма часто, в табл. XXIII приведены вычисленные указанным способом количества исходных веществ, необходимые для приготовления таких растворов.

Приготовление процентных растворов разбавлением концентрированных или смешиванием растворов разной концентрации. Допустим, требуется приготовить 1 л 5%-ного раствора NH_4OH из концентрированного аммиака, содержащего 25% NH_3 . Если не требуется большой точности, можно ограничиться простым разбавлением концентрированного аммиака в отношении 1 : 4 или же сделать расчет, как было указано выше. Можно также количество необходимой для разбавления воды рассчитать по правилу смешивания, представленному следующей схемой:



где C — заданная концентрация раствора;

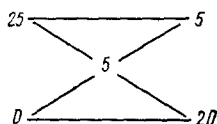
C_1 — концентрация исходного (более концентрированного) раствора;

C_2 — концентрация разбавленного процентного раствора или объем воды, если разбавление ведут водой;

$A_1 = C_1 - C$ — искомое количество объемов воды или процентного раствора меньшей концентрации, потребного для разбавления;

$A_2 = C - C_2$ — искомое количество объемов раствора большей процентной концентрации.

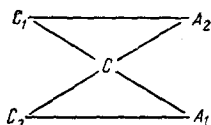
Для данного случая схема имеет вид:



Следовательно, для приготовления 5%-ного раствора аммиака из его 25%-ного раствора нужно взять 5 объемов этого раствора и смешать с 20 объемами дистиллированной воды.

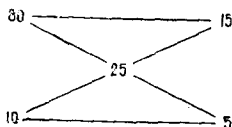
Правилом смешивания особенно удобно пользоваться в том случае, когда заданный раствор требуется приготовить из двух растворов разной процентной концентрации.

Допустим, требуется приготовить 25%-ный раствор серной кислоты из двух ее растворов — 30%-ного и 10%-ного. Составляем схему смешивания:



В данном случае $A_1 = C_1 - C = 30 - 25 = 5$ и $A_2 = C - C_2 = 25 - 10 = 15$.

Подставляем значение A_1 и A_2 в указанную схему и получаем:



Следовательно, для получения 25%-ного раствора H_2SO_4 из ее 30%-ного и 10%-ного растворов следует 15 объемов первого раствора (30%) смешать с 5 объемами второго (10%), в результате чего получим 20 объемов 25%-ного раствора.

Процентными растворами пользуются для нейтрализации, подкисления, осаждения или промывания осадков. В последнем случае используют сильно разбавленные процентные растворы.

БУФЕРНЫЕ РАСТВОРЫ

Буферными растворами называют растворы с определенной концентрацией водородных ионов. Эти растворы чаще всего представляют собой смеси слабых кислот с их солями, например смесь уксусной кислоты CH_3COOH с CH_3COONH_4 или CH_3COONa , или же смеси слабого основания, например NH_4OH , с его солями (NH_4Cl).

Как показывает рис. 17, концентрация водородных ионов увеличивается при увеличении кислотности раствора и уменьшается при увеличении щелочности. В незабуференных растворах величина pH сильно изменяется при добавлении небольших количеств кислоты или щелочи. Такого явления не наблюдается в буферных растворах. При разбавлении буферных растворов величина pH

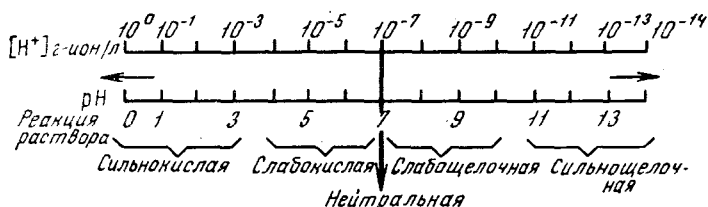


Рис. 17. Концентрация водородных ионов и pH растворов

раствора не изменяется, так как концентрация кислоты (или основания) и соли, входящих в состав буферной смеси, уменьшается в одинаковой степени и величина отношения $\frac{[HA]}{[MeA]}$ остается постоянной, что препятствует изменению величины pH.

Если прилить буферную смесь к какому-либо раствору, не содержащему больших количеств кислот, оснований или сильногидролизированных солей, pH этого раствора будет соответствовать pH буферной смеси. Так как большинство аналитических реакций протекает при определенной величине pH раствора, для поддержания концентрации водородных ионов в нужных пределах в раствор вносят буферную смесь. Так поступают, например, при комплексонометрическом титровании по металл-индикаторам.

Величина pH раствора буферной смеси должна быть проверена кислотно-основным индикатором, индикаторной бумагой или более точно потенциометром, или же вычислена.

В том случае, когда буферный раствор является смесью кислоты и ее соли, концентрацию водородных ионов вычисляют по формуле:

$$[H^+] = K_{\text{кисл}} \cdot \frac{C_{\text{кисл}}}{C_{\text{соли}}} \quad (1)$$

Если буферный раствор представляет смесь слабого основания и его соли, то $[H^+]$ вычисляют по формуле:

$$[H^+] = \frac{K_{H_2O}}{K_{\text{основ}}} \cdot \frac{C_{\text{соли}}}{C_{\text{основ}}} \quad (2)$$

В приведенных формулах $K_{\text{кисл}}$ и $K_{\text{основ}}$ — константы диссоциации слабой кислоты и слабого основания; K_{H_2O} — ионное про-

изведение воды; C — общая концентрация кислоты, основания и соли.

В анализе почв буферные растворы применяют не только как регуляторы величины рН, но и как экстрагенты легкорастворимых при определенном значении рН форм соединений почвенных компонентов. В этом случае кроме величины рН следует учесть также буферную емкость используемого буферного раствора. Буферная емкость раствора измеряется количеством грамм-эквивалентов сильной кислоты или сильного основания, которое необходимо добавить к 1 л буферного раствора, чтобы изменить его рН на единицу.

ЭТАЛОННЫЕ РАСТВОРЫ

Эталонными (образцовыми или стандартными) называют растворы с определенным содержанием какого-либо элемента или его соединения, используемые в колориметрии и пламенной фотометрии.

Концентрация рабочих эталонных растворов обычно находится в пределах 0,01—0,001 мг вещества в 1 мл. Для приготовления таких растворов требуются малые навески, которые точно отвесить на обычных аналитических весах трудно. Поэтому навеску, как правило, увеличивают, а затем приготовленный раствор разбавляют до требуемой концентрации. Таким путем получают эталонные растворы двух видов: 1) запасные, или исходные, эталонные растворы с высокой концентрацией определяемого вещества 1—0,1 мг в 1 мл; 2) разбавленные, или рабочие эталонные растворы с концентрацией 0,01—0,001 мг/мл.

Запасные, или исходные, растворы хранятся долгое время. Если они изменяются при хранении в результате жизнедеятельности микроорганизмов, как, например, растворы, содержащие NO_3^- или NO_2^- , в них вносят небольшое количество (от нескольких капель до 1 мл) антисептика, чаще всего толуола.

Рабочие растворы готовят разбавлением исходных растворов, что обычно делают в день выполнения анализа, так как эти растворы легко изменяют свою концентрацию под воздействием различных факторов.

В практике анализа почв запасные растворы готовят обычно с концентрацией 0,1 мг определяемого вещества в 1 мл раствора. Перед тем как готовить запасной эталонный раствор, вычисляют величину навески, которую следует взять для растворения, чтобы обеспечить требуемую концентрацию этого вещества в форме того иона, который определяют. Используя одну и ту же соль для приготовления эталонного раствора, но беря ее в разных количествах, определяют разные формы соединения того или другого элемента.

Примером может служить определение разных форм азота (аммиачного, нитратного, нитритного), разных форм фосфора (элементного или фосфатного в виде ангидрида) и разных форм железа (железа трех- или двухвалентного, т. е. в окисной или закисной формах) и т. д.

При описании методики определения указанных форм приводится величина навески для приготовления запасных эталонных растворов. Ниже приводятся расчеты величины навески и прописи приготовления некоторых эталонных растворов.

Исходный эталонный раствор на аммиачный азот

Раствор готовят растворением навески х. ч. NH_4Cl . Навеску вычисляют следующим образом: поскольку молекулярный вес соли NH_4Cl равен 53,50, атомный вес азота — 14,00 и требуемая концентрация раствора — 0,1 мг азота в 1 мл, т. е. $1000 \cdot 0,1 \text{ мг} = 0,1 \text{ г}$ в 1 л, составляем пропорцию: 53,50 г NH_4Cl содержат 14,00 г азота, x содержат 0,1 г азота

$$x = \frac{53,50 \cdot 0,1}{14,00} = 0,382 \text{ г.}$$

Приготовление запасного и рабочего раствора по этой навеске описано на стр. 157.

Исходный эталонный раствор на ион аммония NH_4^+

При определении аммиачного азота расчет иногда делают не на азот, а на ион аммония. В этом случае произведение молекулярного веса NH_4Cl на концентрацию исходного раствора (0,1 г) делят на вес иона аммония, равный 18,04 г, и получают навеску, равную 0,2965 г. Берут навеску х. ч. NH_4Cl , высушенного до постоянного веса при температуре 100—105°, помещают в мерную колбу емкостью 1 л, растворяют в безаммиачной дистиллированной воде, доводят раствор этой водой до метки, перемешивают и получают раствор с содержанием 0,1 мг/мл. Рабочий раствор с концентрацией 0,01 мг/мл NH_4^+ получают разбавлением исходного раствора в 10 раз.

Исходный эталонный раствор на нитрат-ион NO_3^-

При определении нитратов результаты анализа иногда представляют не в элементной форме (N), как указано на стр. 319, а в содержании нитрат-ионов NO_3^- . В этом случае берут 0,1631 г перекристаллизованного и высушенного до постоянного веса при 100—105° х. ч. KNO_3 , растворяют в 1 л дистиллированной воды, прибавляют для консервации 1 мл толуола и тщательно перемешивают. Полученный раствор содержит 0,1 мг NO_3^- в 1 мл.

Рабочий раствор готовят разбавлением запасного в 10 раз и получают раствор с содержанием NO_3^- 0,01 мг/мл. Рабочий раствор следует готовить в день выполнения анализа.

Исходный эталонный раствор на нитрит-ион NO_2^-

Если результаты определения нитрит-ионов требуется представить в содержании NO_2^- , берут 0,150 г х. ч. NaNO_2 и помещают навеску в мерную колбу емкостью 1 л, растворяют в дистиллированной воде и хорошо перемешивают. Полученный исходный раствор содержит NO_2^- 0,1 мг/мл. Для консервации прибавляют 1 мл толуола и хранят в склянке из темного стекла.

Рабочий раствор с содержанием 0,001 мг NO_2^- в 1 мл готовят разбавлением исходного эталонного раствора в 100 раз: берут 10 мл исходного раствора, помещают в мерную колбу емкостью 1 мл и доводят дистиллированной водой до метки. Перемешивают и получают раствор указанной концентрации.

Исходный эталонный раствор на P_2O_5

Результаты определения валового и доступного растениям фосфора обычно выражают в содержании P_2O_5 . Исходный эталонный раствор готовят из однозамещенного фосфорного калия KH_2PO_4 , который сушат сутки в эксикаторе над серной кислотой или готовят так, как указано на стр. 223.

Для приготовления исходного запасного раствора берут навеску 0,1917 г х. ч. KH_2PO_4 , помещают в мерную колбу емкостью 1 л и растворяют сначала в небольшом количестве дистиллированной воды, а затем доводят водой до метки, перемешивают и получают раствор с содержанием 0,1 мг P_2O_5 в 1 мл.

Поскольку P_2O_5 содержит два атома фосфора, расчет навески ведут исходя из веса двух молекул KH_2PO_4 , т. е. по пропорции:

$$\begin{array}{lcl} (136,09 \cdot 2) - 141,94 & & x = \frac{272,18 \cdot 0,1}{141,94} = 0,1917 \text{ г,} \\ x & - & 0,1 \end{array}$$

где 136,09 — мол. вес KH_2PO_4 ; 141,94 — мол. вес P_2O_5 ; 0,1 — требуемая концентрация P_2O_5 в эталонном растворе.

Исходный эталонный раствор на Р

Если требуется представить содержание соединений фосфора в элементной форме, навеску для приготовления исходного эталонного раствора с концентрацией Р 0,1 мг/мл вычисляют следующим образом:

136,09—30,97 (ат. вес P)

$$x - 0,1 \quad x = \frac{136,09 \cdot 0,1}{30,97} = 0,4394 \text{ г}$$

Исходный эталонный раствор на Fe_2O_3

Если раствор готовят из железоаммонийных квасцов $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$ (мол. вес 964,43), навеску рассчитывают по пропорции:

964,43 — 159,70 (мол. вес Fe_2O_3);

$$x - 0,1, \text{ откуда } x = \frac{964,43 \cdot 0,1}{159,70} = 0,6039 \text{ г.}$$

Исходный эталонный раствор на Fe^{3+}

Требуется приготовить исходный раствор с содержанием Fe^{3+} 0,1 мг/мл из тех же железоаммонийных квасцов. Количество железа в этих квасцах равно $55,85 \cdot 2 = 111,70 \text{ г}$.

Поскольку требуемая концентрация равна 0,1 мг Fe^{3+} в 1 мл, в литре такого эталонного раствора должно содержаться $0,1 \text{ мг} \cdot 1000 = 100 \text{ мг}$, т. е. 0,1 г Fe^{3+} . Это количество Fe^{3+} будет содержаться в 964,43—111,70.

$$x - 0,1, \text{ откуда } x = \frac{964,43 \cdot 0,1}{111,70} = 0,8634 \text{ г железоаммонийных квасцов.}$$

Приведенные примеры показывают, что величина навески для исходного эталонного раствора зависит от формы выражения результатов определения элементов.

Очень часто пользуются эталонным раствором, приготовленным для выражения определяемого элемента в одной форме, для выражения его в другой, прибегая к соответствующим пересчетным коэффициентам.

ТИТРОВАННЫЕ РАСТВОРЫ

Титрованные растворы — основные рабочие растворы при аналитическом определении вещества объемным методом. Обычно их готовят в больших количествах и хранят на титровой полке в виде особой установки (рис. 18).

Растворы с установленным титром должны быть изолированы от воздуха. Особенно это необходимо для титрованного раствора щелочи, так как щелочь поглощает CO_2 из воздуха, вследствие чего изменяется ее концентрация. Пробку бутылки заливают расплавленной менделеевской замазкой, и воздух поступает внутрь бутылки через хлор-кальциевую трубку (рис. 19), заполненную аскаритом или натронной известью. Если титрованный

раствор нужно защитить от кислорода воздуха, бутылку с этим раствором соединяют со склянкой Тищенко с раствором пирогаллола (рис. 45).

Для приготовления титрованного раствора берут указанное в табл. XXV (приложение) количество исходного вещества, кото-

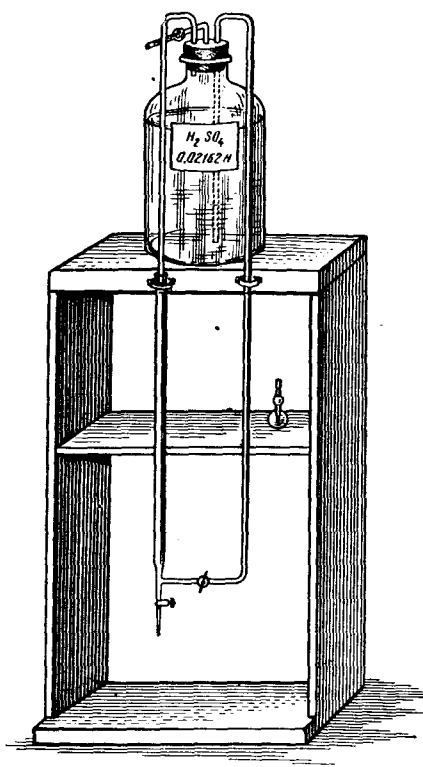


Рис. 18. Установка с титрованным раствором

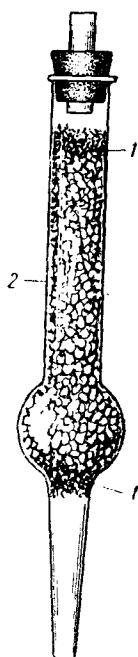


Рис. 19.
Хлор-кальциевая трубка с поглотителем CO_2 :
1 — вата,
2 — аскарит или натронная известь

рое в зависимости от величины навески отвешивают на аналитических или технических весах. Жидкие кислоты берут по объему при помощи измерительного цилиндра.

Если навеска взята на технических весах, раствор имеет приблизительную концентрацию. Точная концентрация раствора

должна быть установлена по соответствующему исходному веществу.

Для приготовления точных растворов удобно пользоваться фиксаналями. Фиксаналями называют ампулы, содержащие точную навеску вещества, необходимую для приготовления 1 л титрованного раствора. Раствор из фиксанала готовят следующим

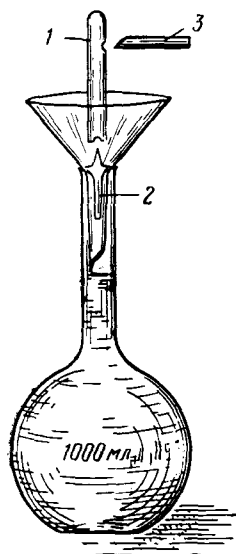


Рис. 20. Перенос содержимого ампулы фиксанала в мерную колбу: 1 — ампула с точной навеской вещества; 2 — крестовидной боек; 3 — боек для стенки ампулы

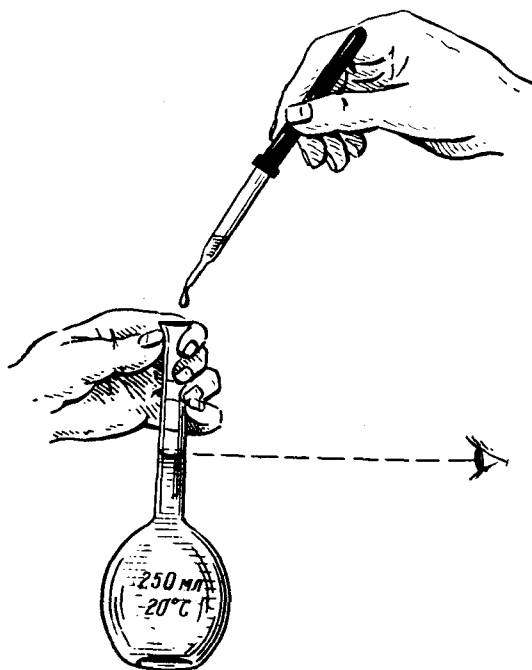


Рис. 21. Добавление последней капли воды в мерную колбу

образом. В мерную колбу емкостью 1 л вставляют воронку диаметром 10 см, в которую помещают крестовидный боек (имеется в наборе) так, чтобы короткий конец его был направлен вверх, а длинный — входил в трубку воронки (рис. 20). Надпись на ампуле смывают теплой водой или спиртом и ударяют нижней вдавленной частью ампулы по острiu бойка. Острием пробивают дно ампулы, не отнимая ампулы от воронки, другим бойком пробивают вдавленную сбоку часть ампулы, при этом содержимое ее стекает или высыпается в мерную колбу.

Когда все содержимое ампулы будет перенесено в мерную колбу¹⁴, внутренние стенки ампулы несколько раз обмывают дистиллированной водой (из промывалки), воде дают стечь в колбу. После того как ампула и воронка с бойком хорошо промыты, воронку удаляют и доливают в колбу воды до метки; последние капли воды добавляют капельной пипеткой (рис. 21).

Колбу закрывают пробкой, и раствор хорошо перемешивают многократным перевертыванием. Титрованный раствор, приготовленный из фиксаля, достаточно точен и не требует дополнительной проверки.

Титрованный раствор соляной кислоты HCl

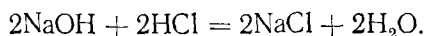
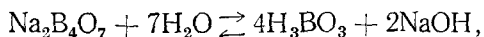
$$\text{Экв. в. HCl} = \frac{M}{1} = \frac{36,46}{1} = 36,46.$$

Нормальность раствора	Содержание HCl, г/л
1,0	36,46
0,1	3,65
0,01	0,36

Приготовление 0,1 н. раствора HCl. Раствор готовят из химически чистой соляной кислоты пл. 1,19. Количество миллилитров кислоты, необходимое для приготовления 1 л 0,1 н. раствора HCl, указано в табл. XXV.

Измерительным цилиндром отмеривают количество миллилитров х. ч. HCl пл. 1,19, помещают в мерную колбу емкостью 1 л и доливают дистиллированной водой до метки. Раствор перемешивают многократным перевертыванием колбы и устанавливают его нормальность¹⁵.

Установление нормальности раствора HCl по тетраборату натрия



$$\text{Экв. в. Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O} = \frac{M}{2} = \frac{381,43}{2} = 190,72.$$

¹⁴ Колбы рекомендуется брать с возможно узкой шейкой. Внутренний диаметр шейки должен соответствовать следующим нормам:

Емкость колбы	50, 100, 200, 250, 500, 1000 мл
Диаметр шейки не больше	10, 12, 12, 15, 16,5, 18 мм

¹⁵ Нормальностью называют число, показывающее, сколько г-экв вещества содержится в 1 л раствора или сколько мг-экв в 1 мл.

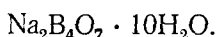
Нормальность
раствора

1,0
0,1
0,01

Содержание $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$
г/л

191,00
19,10
1,91

Нормальность раствора кислоты устанавливают по тетраборату натрия, перекристаллизованному в определенных температурных условиях, обеспечивающих получение десятиводной соли:



Перекристаллизацию тетрабората натрия (буры) проводят следующим образом. На технических весах отвешивают около 100 г этой соли, помещают ее в химический стакан, приливают 200 мл дистиллированной воды и нагревают при постоянном помешивании стеклянной палочкой до 60°. По достижении указанной температуры¹⁶ горячий раствор фильтруют через складчатый фильтр в воронке с укороченной трубкой (чтобы выделившиеся при охлаждении раствора кристаллы в трубке не мешали фильтрованию). Фильтрат собирают в стакан, охлаждаемый холодной водой или снегом. При охлаждении из раствора выделяется мелкокристаллический осадок десятиводного тетрабората натрия.

Осадок отфильтровывают через воронку Бюхнера (рис. 22) под разрежением с помощью водоструйного насоса и 2—3 раза промывают холодной водой. Если соль сильно загрязнена, перекристаллизацию повторяют еще 1—2 раза.

Полученную соль сушат между листами фильтровальной бумаги до тех пор, пока кристаллы не перестанут прилипать к стеклянной палочке. После этого тетраборат натрия доводят до постоянного веса в эксикаторе с расплывающимся хлористым кальцием (при относительной влажности 60%). Перекристаллизован-

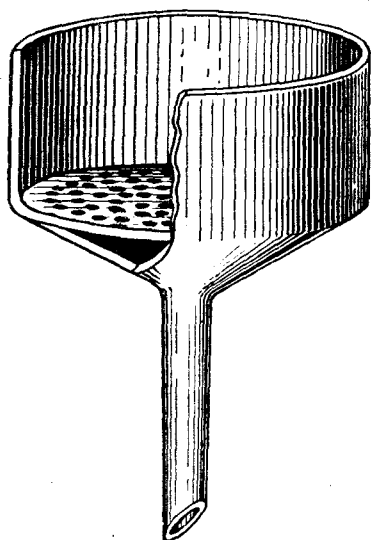


Рис. 22. Воронка Бюхнера для фильтрования под разрежением

¹⁶ Нагревание до более высокой температуры ведет к тому, что в процессе последующего охлаждения выкристалливывается пятиводная соль $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$.

ную соль хранят в стеклянной банке с притертой пробкой или в сушильном стаканчике. Ввиду сравнительно малой растворимости тетрабората натрия нормальность его растворов не может быть больше 0,25 н.

Для установления нормальности берут точную навеску перекристаллизованной соли из расчета приготовления 200—250 мл раствора той нормальности, какую имеет устанавливаемая кислота. Допустим, что устанавливают нормальность примерно 0,1 н. раствора HCl . Для этого готовят 200 мл 0,1 н. раствора тетрабората натрия. В 1 л 0,1 н. раствора этой соли содержится 19,10 г тетрабората, а в 200 мл такого раствора содержание этой соли в 5 раз меньше, т. е. равно $19,10 : 5 = 3,82$ г. Это количество соли отвешивают на аналитических весах с точностью до четвертого десятичного знака. Так как тетраборат натрия не меняет вес на воздухе, взвешивание можно производить в заранее взвешенном стаканчике или на часовом стекле.

Навеску тетрабората натрия высыпают в мерную колбу емкостью 200 мл и оставшиеся на часовом стекле или в стаканчике и на воронке частицы соли смывают в колбу дистиллированной водой. Колбу заполняют на $\frac{2}{3}$ объема дистиллированной водой и раствор перемешивают круговым движением до тех пор, пока соль не растворится полностью. После этого раствор доводят до метки, приливая воду под конец по каплям. Колбу закрывают пробкой и раствор перемешивают 5—6-кратным перевертыванием. Вычисляют титр и нормальность приготовленного раствора тетрабората натрия с точностью до четвертого знака.

Допустим, что для приготовления 0,1 н. раствора тетрабората натрия в объеме 200 мл взята навеска 3,8268 г.

Титр этого раствора равен $3,8268 : 200 = 0,01913$. Чтобы вычислить нормальность полученного раствора, величину его титра делят на титр 1,0 н. раствора тетрабората натрия. Титр однонормального раствора этой соли равен $191,00 : 1000 = 0,1910$. Нормальность приготовленного раствора будет равна $0,01913 : 0,1910 = 0,1002$.

После вычисления нормальности приготовленного раствора тетрабората натрия приступают к установлению точной нормальности 0,1 н. раствора HCl . Для этого из колбы берут 3 пробы раствора тетрабората натрия по 20 мл каждая¹⁷ и помещают в конические колбочки емкостью 100—200 мл. В каждую колбочку прибавляют 1—2 капли метилового оранжевого и титруют раствором HCl , перемешивая содержимое колбочки круговым движением.

Титрование ведут до перехода желтой окраски раствора бурой в оранжевую. Чтобы уловить переход окраски, титрование сле-

¹⁷ Пипетку перед взятием пробы два раза обмывают раствором из мерной колбы. Мерная колба и пипетка должны быть проверены на точность калибровки и кратность их объемов.

дует вести по двум свидетелям, из которых один подкислен каплей соляной кислоты. Перед каждым титрованием уровень жидкости в бюретке устанавливают на нулевом делении. Отсчет по бюретке производят с точностью до сотых долей миллилитра.

Допустим, что на титрование 20,00 мл раствора тетрабората натрия затрачено HCl 20,28 мл, 20,22, 20,22 — в среднем 20,24 мл. Так как объемы реагирующих растворов обратно пропорциональны их концентрациям, нормальность HCl = $\frac{0,1002 \times 20,00}{20,24} = 0,09901$.

Нормальность раствора полагается устанавливать по 3—4 отдельным навескам исходного вещества и брать среднее значение.

Реактивы. 1. Метиловый оранжевый $C_{14}H_{14}N_3O_3SNa$ (ГОСТ 10816—64) · 0,1%-ный раствор в воде. Индикатор трудно растворяется в холодной, но легко растворим в горячей (60—70°) воде. Нерастворим в органических растворителях.

Титрованный раствор серной кислоты H_2SO_4

$$\text{Экв. в. } H_2SO_4 = \frac{M}{2} = \frac{98,08}{2} = 49,04.$$

Нормальность раствора	Содержание H_2SO_4 , г/л
1,0	49,04
0,1	4,90
0,01	0,49

Приготовление 0,02 н. раствора H_2SO_4 . Раствор готовят из химически чистой серной кислоты пл. 1,84. Количество миллилитров кислоты, необходимое для приготовления 1 л 0,02 н. раствора H_2SO_4 , указано в табл. XXV. Нужный объем х. ч. H_2SO_4 пл. 1,84 отмеривают измерительным цилиндром, выливают в мерную колбу емкостью 1 л, содержащую некоторое количество дистиллированной воды, дают охладиться до комнатной температуры, после чего доливают водой до метки.

Перемешивают раствор переворачиванием колбы и устанавливают его нормальность по тетраборату натрия.

Поскольку приготовлен 0,02 н. раствор H_2SO_4 , навеску тетрабората натрия берут из расчета на эту концентрацию. Величина навески для приготовления 1 л такого раствора равна 3,82 г. Для установления нормальности серной кислоты раствор тетрабората натрия готовят в объеме 200 мл, поэтому следует взять $3,82 : 5 = 0,7640$ г тетрабората натрия.

Допустим, что взято 0,7609 г. Титр раствора тетрабората натрия при такой навеске равен $0,7609 : 200 = 0,003804$ г; нормальность равна $0,003804 : 0,1910 = 0,01992$.

На титрование трех проб приготовленного раствора тетрабората натрия по 20,00 мл каждая затрачено следующее количество

H_2SO_4 ; 19,12; 19,10; 19,08 (в среднем 19,10 мл). Нормальность $\text{H}_2\text{SO}_4 = \frac{0,01992 \cdot 20,00}{19,10} = 0,02085$.

Титрованный раствор едкого натра NaOH

$$\text{Экв. в. NaOH} = \frac{M}{1} = \frac{40,00}{1} = 40,00.$$

Нормальность раствора	Содержание NaOH, г/л
1,0	40,00
0,1	4,00
0,01	0,40

Приготовление 0,1 н. раствора NaOH. На технических весах в заранее тарированном стакане или фарфоровой чашечке отвешивают необходимое количество едкого натра. Щелочь при взятии навески измельчают обязательно в предохранительных очках. Кусочки щелочи берут пинцетом, щипцами или вчетверо сложенной фильтровальной бумагой (щелочь сильно разъедает кожу!).

Куски едкого натра два раза обмывают небольшим количеством свежeproкипяченной и охлажденной дистиллированной воды¹⁸, чтобы смыть с поверхности ее карбонат натрия¹⁹.

Навеску щелочи растворяют в небольшом количестве воды и после охлаждения доводят раствор до метки²⁰. Слянки и бутылки, в которых хранят растворы щелочи, должны быть изнутри парафинированы, так как щелочь растворяет стекло и титр ее изменяется²¹.

Внутреннюю поверхность слянок лучше покрывать смесью парафина с полиэтиленом: к 7 частям расплавленного парафина добавляют 1 часть гранулированного полиэтилена и нагревают при температуре 110°. Тару перед покрытием нагревают до 40—50°.

Раствор щелочи поглощает CO_2 из воздуха; поэтому в пробке слянки со щелочью следует всегда иметь хлоркальциевую трубку с аскаритом или натронной известью. Пробка бутылки с раствором щелочи должна быть тщательно запапарафинирована или залита менделеевской замазкой.

¹⁸ Прокипяченную воду охлаждают в колбе, закрытой пробкой со стеклянной изогнутой под углом трубкой, к которой присоединена хлоркальциевая трубка с аскаритом или натронной известью.

¹⁹ Карбонат натрия мешает титрованию слабых кислот. В его присутствии эти кислоты нельзя титровать по фенолфталеину без предварительного кипячения.

²⁰ При растворении NaOH в воде происходит разогревание, поэтому в случае больших навесок необходимо растворять щелочь в фарфоровом стакане и переливать в бутылку после охлаждения.

²¹ По этой причине нормальность щелочных растворов следует проверять чаще, чем нормальность других титрованных растворов.

Раствор NaOH, свободный от Na_2CO_3 , по Зеренсену готовят следующим образом: 100 г (или больше) NaOH растворяют в равном количестве воды без CO_2 и переливают в высокий цилиндр или склянку. Цилиндр (склянку) плотно закрывают корковой или резиновой пробкой, обернутой фольгой или целлофаном²², энергично встряхивают и оставляют стоять несколько дней — до полного просветления раствора и выделения осадка углекислого натрия²³.

Прозрачный раствор декантируют или сифонируют, а осадок отфильтровывают через стеклянную вату. Таким путем получают ~16 н. раствор, который используют для приготовления титрованного раствора едкого натра любой концентрации²⁴.

Нормальность титрованного раствора щелочи устанавливают по янтарной или шавелевой кислоте, а также по соляной и серной кислоте с точно установленной нормальностью.

Установление нормальности раствора NaOH по янтарной кислоте $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_4$

$$\text{Экв. в. } \text{C}_4\text{H}_6\text{O}_4 = \frac{M}{2} = \frac{118,09}{2} = 59,06.$$

Нормальность раствора	Содержание $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_4$, г/л
1,0	59,05
0,1	5,90
0,01	0,59

Янтарная кислота не содержит кристаллизационной воды. Кроме того, эта кислота может быть легко перекристаллизована, так как растворимость ее с изменением температуры резко меняется. Поэтому янтарную кислоту считают наиболее пригодной для установления нормальности раствора щелочи. Для перекристаллизации берут 10 г х. ч. $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_4$, растворяют в 20 мл нагретой до кипения дистиллированной воды, фильтруют и охлаждают фильтрат водой со льдом или снегом при помешивании.

²² Раствор щелочи нельзя закрывать стеклянной пробкой, так как щелочь растворяет стекло и при высыхании так плотно приклеивает пробку к склянке, что ее невозможно вынуть. По этой причине нельзя наливать концентрированный раствор NaOH в бюретку со стеклянным краном; при работе с разбавленными растворами бюретку после щелочи необходимо тщательно промыть водой. Особое внимание следует обращать на промывание крана.

²³ Карбонат Na_2CO_3 нерастворим в концентрированной щелочи. На этом и основан данный метод очистки NaOH от Na_2CO_3 . Поскольку концентрированный раствор NaOH не растворяет карбонат натрия, указанную щелочь в жидком виде не употребляют в качестве поглотителя CO_2 , а пользуются концентрированным (1:1) раствором KOH, который отличается от NaOH способностью растворять образующийся в нем карбонат K_2CO_3 .

²⁴ Для приготовления ~0,1 н. раствора NaOH берут 5,5 мл этой щелочи, помещают в мерную колбу емкостью 1 л и доводят до метки водой, не содержащей CO_2 .

Осадок отфильтровывают под разрежением, отжимают кристаллы между листами фильтровальной бумаги и высушивают на воздухе. Если кислота сильно загрязнена, перекристаллизацию проводят 2—3 раза. Янтарная кислота как слабая кислота может титроваться только в присутствии фенолфталеина в горячем растворе. Установление нормальности титрованного раствора щелочи по янтарной кислоте проводится так же, как установление нормальности кислоты по тетраборату натрия.

Реактивы. 1. *Фенолфталеин* $C_{20}H_{14}O_4$ (ГОСТ 5850—51). 1 г фенолфталеина растворяют в 100 мл 96%-ного этилового спирта ректификата.

Установление нормальности раствора NaOH по щавелевой кислоте

$$\text{Экв. в. } H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O = \frac{M}{2} = \frac{126,07}{2} = 63,04.$$

Нормальность раствора	Содержание $H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$, г/л
1,0	63,04
0,1	6,30
0,01	0,63

Поскольку щавелевая кислота при хранении частично теряет кристаллизационную воду, ее перекристаллизовывают из горячей разбавленной (1:3) соляной кислоты. Если есть нерастворимый осадок, его отфильтровывают. Затем щавелевую кислоту перекристаллизовывают еще 1—2 раза из горячей воды. Отфильтрованную и промытую щавелевую кислоту отжимают между листами фильтровальной бумаги и высушивают до постоянного веса в эксикаторе с расплывающимся хлористым кальцием. Препарат хранят в банке с хорошо пришлифованной стеклянной пробкой. Щелочь титруют в присутствии фенолфталеина при кипячении.

Для установления нормальности щелочи берут нужную навеску щавелевой кислоты, растворяют в 200—250 мл дистиллированной воды в соответствующей мерной колбе и дальше поступают, как указано выше.

Проверка нормальности раствора щелочи по титрованному раствору кислоты

В три конические колбочки отмеряют бюреткой по 20—25 мл титрованного раствора HCl или H_2SO_4 и титруют раствором NaOH до изменения окраски метилового оранжевого.

Допустим, на титрование трех проб по 20 мл 0,1015 н. раствора HCl затрачено в среднем 19,50 мл раствора NaOH. Нормальность щелочи = $\frac{0,1015 \cdot 20}{19,50} = 0,1041$ н.

Титрованный раствор азотнокислого серебра AgNO_3

$$\text{Экв. в. } \text{AgNO}_3 = \frac{M}{1} = \frac{169,89}{1} = 169,89.$$

Нормальность раствора	Содержание AgNO_3 , г/л
1,0	169,89
0,1	16,99
0,01	1,70

Приготовление 0,02 н. раствора AgNO_3 . На технических весах отвешивают соответствующее количество азотнокислого серебра (табл. XXV),сыпают в чистую мерную колбу емкостью 1 л или в бутылку, если раствор готовят в большом объеме. Растворяют в небольшом количестве дистиллированной воды, свободной от хлорид-иона. Раствор доводят до метки, перемешивают и оставляют стоять дня два, чтобы дать осесть на дно тем примесям, которые имеются в соли.

После отстаивания раствор сифонируют, затем перемешивают и устанавливают нормальность по раствору х. ч. хлористого натрия. Растворы азотнокислого серебра хранят в бутылках из темного стекла.

Отработанные остатки собирают для регенерации серебра.

Установление нормальности раствора AgNO_3 по раствору хлористого натрия NaCl

$$\text{Экв. в. } \text{NaCl} = \frac{M}{1} = \frac{58,45}{1} = 58,45.$$

Нормальность раствора	Содержание NaCl , г/л
1,0	58,45
0,1	5,84
0,01	0,58

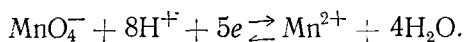
Химически чистый NaCl высушивают до постоянного веса при температуре 120—150° или прокаливают 10—15 мин в платиновом тигле в муфельной печи при температуре 500—600°. Кристаллы в еще теплом состоянии мелко растирают и сохраняют в стеклянной банке с притертой пробкой. При отсутствии х. ч. NaCl такой препарат получают из хлористого натрия другой квалификации, применяя следующий способ очистки.

Растворяют NaCl в воде до полного насыщения и приливают HCl пл. 1,19 для осаждения NaCl из раствора. Осадок отфильтровывают, промывают на фильтре несколько раз водой и высушивают, как указано выше.

Для установления нормальности раствора азотнокислого серебра берут нужную навеску хлористого натрия, растворяют в

дистиллированной воде в мерной колбе емкостью 200 мл. Берут три пробы приготовленного раствора, помещают в конические колбочки, прибавляют в качестве индикатора по 1 мл 10%-ного раствора K_2CrO_4 и титруют при энергичном взбалтывании до появления не исчезающей красно-бурой окраски. По результатам титрования вычисляют нормальность раствора $AgNO_3$ обычным способом.

Титрованный раствор перманганата $KMnO_4$ (титрование в кислой среде)



$$\text{Экв. в. } KMnO_4 = \frac{M}{5} = \frac{158,03}{5} = 31,60.$$

Нормальность раствора	Содержание $KMnO_4$, г/л
1,0	31,60
0,1	3,16
0,01	0,31

Приготовление 0,1 н. раствора $KMnO_4$. Децинормальный раствор редко используют в работе непосредственно, но из него готовят более разбавленные растворы. При анализе почв чаще всего пользуются 0,05 н. и 0,02 н. растворами $KMnO_4$.

Титрованные растворы $KMnO_4$ расходуются в больших количествах, поэтому обычно готовят 5—10 л запасного 0,1 н. раствора $KMnO_4$.

Так как $KMnO_4$ всегда загрязнен примесью MnO_2 , то количество $KMnO_4$ несколько увеличивают по сравнению с расчетным.

На технических весах отвешивают навеску из расчета 3,20 г $KMnO_4$ на литр, переносят в чистую сухую бутылку темного цвета и приливают дистиллированную воду. Раствор должен занимать не больше $\frac{3}{4}$ объема бутылки, чтобы при перемешивании раствор не соприкасался с пробкой, если пробка корковая или резиновая.

Раствор оставляют стоять дней на 10—14²⁵. За время отстаивания на дно выпадает осадок MnO_2 .

Осадок отфильтровывают через чистый асбестовый фильтр или стеклянную вату. Фильтрацию можно заменить осторожным сливанием отстоявшегося раствора с помощью сифона с загнутым вверх концом трубки.

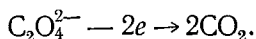
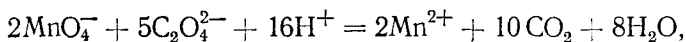
Раствор $KMnO_4$ разбавляют дистиллированной водой, перенесенной из щелочного раствора с небольшим количеством $KMnO_4$.

²⁵ Если титрованный раствор $KMnO_4$ готовят в объеме 1—2 л, длительное отстаивание можно заменить кипячением в течение 1 час, после чего раствор охлаждают, фильтруют через чистый асбест или стеклянную вату и устанавливают нормальность.

Первые порции дистиллята при такой перегонке следует отбросить.

Нормальность титрованного раствора KMnO_4 устанавливают по щавелевокислему натрию $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$, щавелевой кислоте $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, тиосульфату натрия $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, или по соли Мора. Наиболее удобно устанавливать нормальность по щавелевокислему натрию, поскольку эта соль кристаллизуется без воды и состав ее не изменяется при длительном хранении.

Установление нормальности раствора KMnO_4
по щавелевокислему натрию $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$



Из уравнения видно, что каждый ион $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ при взаимодействии с KMnO_4 теряет два электрона, следовательно, экв. в.

$$\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4 = \frac{M}{2} = \frac{134,01}{2} = 67,00.$$

Нормальность
раствора

1,0
0,1
0,01

Содержание $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$,
г/л

67,00
6,70
0,67

Если нет уверенности в чистоте $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$, соль следует перекристаллизовать. Для этого х. ч. $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ растворяют в необходимом количестве воды, фильтруют через беззольный фильтр, упаривают фильтрат до $\frac{1}{10}$ первоначального объема и отфильтровывают выпавший кристаллический осадок с помощью водоструйного насоса. При сомнении в чистоте препарата, перекристаллизацию повторяют еще раз²⁶.

Осадок высушивают до постоянного веса в электрическом сушильном шкафу при температуре 105—110° и после охлаждения хранят в банке с притертой пробкой²⁷.

Для установления нормальности приготовленного раствора перманганата берут навеску $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$, рассчитанную на 0,1 н. раствор в объеме 200 мл, т. е. $6,70 : 5 = 1,3400$ г, помещают в мерную колбу, растворяют в воде и берут три пробы по 20 мл каждая.

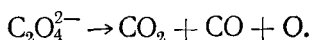
Пробы помещают в конические колбочки емкостью 100—150 мл, разбавляют дистиллированной водой примерно до объема

²⁶ Двукратная перекристаллизация проводится в том случае, когда имеют дело с препаратом марки ч.д.а. Для получения более чистого осадка при однократной перекристаллизации рекомендуется осаждать $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ из водного раствора этиловым спиртом.

²⁷ Газовый сушильный шкаф не пригоден для сушки $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$, так как соль может адсорбировать восстановленные продукты сгорания газа.

50 мл²⁸, приливают по 10 мл разбавленной H_2SO_4 (1 : 3)²⁹ и нагревают на электроплитке до температуры 75—80°.

Раствор оксалата нагревать до кипения нельзя: при высокой температуре анион $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ разлагается по схеме



Перманганат при высокой температуре тоже разлагается (с образованием MnO_2).

Горячий раствор $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ титруют перманганатом при постоянном помешивании до появления стойкой (в течение 30—60 сек) слабо-розовой окраски.

Раствор KMnO_4 помещают в бюретку со стеклянным краном (перманганат как сильный окислитель разрушает каучук). Во избежание снижения титра KMnO_4 смазывать шлиф крана жиром не полагается. Так как цвет раствора KMnO_4 темный, отсчет объема жидкости в бюретке ведут по верхнему мениску.

В горячем кислотном растворе KMnO_4 хотя и медленно, однако все же разлагается. Тщательное, но не быстрое перемешивание раствора препятствует этому разложению и обеспечивает получение правильных результатов титрования. Особенно следует обратить внимание на перемешивание в конце титрования, чтобы не перетитровать раствор.

В начале MnO_4^- реагирует с $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ медленно, но когда в процессе восстановления перманганата в растворе появится некоторое количество ионов Mn^{2+} , окисление аниона щавелевой кислоты идет быстро. Этому способствует также сравнительно высокая температура раствора, которая должна быть не выше 80° в начале и не ниже 60° в конце титрования.

По результатам титрования трех проб находят среднее количество миллилитров KMnO_4 , затрачиваемое на титрование 20 мл раствора $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$, и вычисляют нормальность титрованного раствора перманганата.

Титрованный раствор комплексона III

Комплексон III (трилон Б)³⁰ представляет собой динатриевую соль этилендиаминтетрауксусной кислоты $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_8\text{N}_2\text{Na}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, мол. вес 372,242. Препарат поступает в продажу в виде белого кристаллического порошка, хорошо растворимого в воде, квалификации «чистый», или в виде фиксанала.

²⁸ Разбавление необходимо потому, что в концентрированных растворах KMnO_4 может раскислиться до MnO_2 , который выпадает в виде бурого осадка или дает бурый коллоидный раствор.

²⁹ Разбавленную серную кислоту предварительно следует оттитровать слабым раствором KMnO_4 (до едва заметной розовой окраски) для окисления имеющихся в ней примесей восстановителей.

³⁰ Комплексон III называют также хелатон 3, ЭДТА, версен, иргалон, титриплекс III и др.

В случае необходимости комплексон III можно очистить следующим образом: растворить соль в небольшом количестве горячей воды (~ 10 г в 100 мл дистиллированной воды) и профильтровать, пользуясь воронкой для горячего фильтрования. К охлажденному фильтрату прилить равный объем смеси метилового спирта и ацетона (1:1) и перемешать. Выделившийся осадок отфильтровать на воронке Бюхнера и промыть такой же смесью, после чего высушить осадок при температуре 80° на часовом стекле или в чашке Петри до постоянного веса. При более высокой температуре реактив частично разлагается, вследствие чего получается недостаточно белым и требует повторной очистки³¹.

Очищенный и высушенный при 80° препарат точно соответствует соли указанной формулы и используется для приготовления титрованных растворов комплексона III. Хранят высушенную соль в банке с притертой пробкой или в бюксе в эксикаторе над хлористым кальцием.

Так как независимо от валентности катиона образование комплексоната происходит при взаимодействии 1 иона металла с 1 молекулой комплексона III, концентрацию титрованных растворов его следует выражать не в нормальности, а в молярности (табл. 3).

Для приготовления 1 л титрованных растворов комплексона III требуются следующие количества его двунатриевой соли:

Молярность раствора	Содержание комплексона III, г/л
0,1	37,22
0,05	18,61
0,025	9,305
0,01	3,722
0,005	1,861
0,001	0,3722

Приготовление 0,01 М раствора комплексона III

Точную навеску 3,722 г очищенного комплексона III помещают в мерную колбу емкостью 1 л, растворяют примерно в 100 мл воды, не содержащей Ca^{2+} и Mg^{2+} , доводят раствор той же водой до метки и перемешивают. При точной навеске титр раствора не устанавливают, а вычисляют³².

³¹ Очистку можно провести перекристаллизацией. Растворимость комплексона III при 20° 11 г, при 90° 27 г в 100 мл воды.

³² Особенно удобно готовить точный раствор из фиксанала 0,1 н. трилона Б, соответствующего 0,05 М раствору комплексона III. В некоторых случаях величины навесок для приготовления молярных и нормальных растворов комплексона III совпадают, т. е. по величине навески один раствор соответствует другому, как например:

0,05 М раствор	соответствует	0,1 н.	18,61 г/л
0,025 »	»	0,05 »	9,305 »
0,1 »	»	0,02 »	3,722 »
0,005 »	»	0,01 »	1,861 »

В том случае, когда для приготовления титрованных растворов комплексона III пользовались продажным препаратом (квалификации «чистый») и брали приблизительную навеску, раствор фильтруют и концентрацию его устанавливают по раствору металлического цинка в кислоте или же по раствору сернокислого магния или углекислого кальция. Лучше всего устанавливать концентрацию по фиксаналу 0,1 н. сернокислого магния, соответствующего 0,05 М раствора комплексона III.

Хранить титрованные растворы комплексона III следует в полиэтиленовой посуде — в этих условиях титр растворов комплексона практически не изменяется.

При длительном хранении растворов в стеклянных бутылках происходит выщелачивание заметных количеств кальция и других ионов, что ведет к изменению титра. Стеклоянная посуда перед заполнением раствором комплексона III должна быть хорошо пропарена и парафинирована, что обеспечивает большую устойчивость титра растворов.

Проверку титра растворов комплексона III достаточно производить раз в 6 месяцев.

При анализе почв растворами комплексона III чаще всего пользуются для определения кальция и магния. Поэтому вода для приготовления титрованных растворов комплексона III и тех растворов, которыми будут устанавливать их молярность, а также всех реактивов, которыми пользуются в комплексонометрии, должна быть проверена на содержание Ca^{2+} и Mg^{2+} .

Проверка воды на содержание ионов кальция и магния

К 100 мл испытуемой воды приливают 10 мл буферного раствора с рН 10 (смесь $\text{NH}_4\text{Cl} + \text{NH}_4\text{OH}$), вносят 30—50 мг индикатора хромогена черного и перемешивают. Синий или сине-зеленый цвет воды указывает на отсутствие в воде ионов кальция и магния.

В случае красновато-фиолетовой (лиловой) окраски устанавливают степень загрязнения воды титрованием ее 0,005 М раствором комплексона III до синей или сине-зеленой окраски. Вода считается пригодной для комплексонометрических определений кальция и магния, если на титрование расходуется не более 2—4 капель 0,005 М раствора комплексона III. ~0,005 М раствор комплексона III для проверки воды готовят разбавлением 10 мл 0,05 М раствора комплексона III до 100 мл.

Испытание воды на содержание ионов меди. Берут 10—20 мл воды, прибавляют несколько кристалликов диэтилдитиокарбамината натрия или 1 мл 0,1%-ного водного раствора этой соли и перемешивают.

Желтоватый или золотисто-желтый цвет раствора показывает присутствие меди в воде. Раствор и сухой препарат диэтилдитиокарбамината натрия $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NCSSNa} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ хранят в посуде из темного стекла.

Установление молярности раствора комплексона III по цинку

Молярность растворов комплексона III устанавливают по точной навеске металлического цинка, взятой для приготовления раствора соответствующей молярности. Атомный вес цинка 65,38, для приготовления молярных растворов его солей требуются следующие навески:

Молярность раствора	Содержание Zn, г/л
0,1	6,538
0,05	3,269
0,025	1,634
0,01	0,6538

При анализе почв чаще всего пользуются 0,01 М раствором комплексона III. Для установления молярности такого раствора берут точную навеску 0,6538 г химически чистого металлического цинка, помещают в химический стаканчик, прикрывают стеклом и приливают 5 мл HCl (1:1), слегка подогревают в вытяжном шкафу на электроплитке. Вытяжным шкафом необходимо пользоваться потому, что цинк обычно загрязнен следами мышьяка и при растворении его выделяется ядовитый мышьяковистый водород.

Когда цинк растворится полностью и раствор охладится до комнатной температуры, обмывают стекло над стаканом бидистиллированной водой и переливают содержимое стакана в мерную колбу емкостью 1 л. Тщательно обмывают стенки стакана той же водой, присоединяя ее к раствору в мерной колбе. Доводят раствор в колбе бидистиллированной водой до метки и снова хорошо перемешивают. Молярность раствора соли цинка вычисляют по формуле $M_{Zn} = \frac{g}{65,38}$, где g — навеска металлического цинка в г, взятая для приготовления 1 л титрованного раствора; 65,38 — атомный вес цинка.

Для установления молярности раствора комплексона III по цинку отмеривают бюреткой три пробы приготовленного раствора соли цинка по 25 мл каждая в хорошо пропаренные конические колбы емкостью 250 мл. Бросают в раствор кусочек бумажки конго и нейтрализуют избыток кислоты аммиаком до изменения окраски бумажки. Разбавляют раствор в колбе водой до 100 мл, прибавляют 10 мл буферной смеси с pH 10, вносят 30—50 мг хромогена черного и титруют раствором комплексона III до изменения винно-красной окраски раствора в синюю.

Вычисляют среднее из результатов титрования трех проб соли цинка и принимают эту величину за значение молярности комплексона III.

Реактивы. 1. *Буферный раствор с pH 10.* Берут 25 г х. ч. NH_4Cl , растворяют в 100 мл дистиллированной воды, без Ca^{2+} и

Mg^{2+} , приливают 200 мл 20%-ного раствора NH_4OH и доводят этой водой до 1 л. Аммиак для приготовления буферной смеси не должен содержать карбонатов кальция и магния. Приготовленный буферный раствор следует хранить в склянке с притертой пробкой.

Перед использованием буферного раствора следует контролировать величину его pH: взять пробу раствора и прибавить к ней 1—2 капли раствора фенолфталеина. Если появится окрашивание, раствор пригоден. В случае отсутствия окраски добавляют 20%-ный раствор аммиака до окрашивания, а затем добавляют еще небольшой избыток аммиака. Такая проверка необходима потому, что при хранении часть аммиака теряется и pH становится меньше 10. При pH ниже 10 правильность титрования по хромогену черному не обеспечивается.

2. *Индикатор хромоген черный ET-00.* Растирают в ступке 0,25 г хромогена черного с 25 г с одной из безводных х. ч. солей: KCl , $NaCl$ — до тех пор, пока не получится однородно окрашенный порошок. Индикатор хранят в темной банке с притертой пробкой.

Установление молярности раствора комплексона III по углекислому кальцию

Углекислый кальций $CaCO_3$ (мол. в. 100,09) квалификации х. ч. высушивают до постоянного веса при температуре 100—105°. Для приготовления 0,01 М раствора этой соли берут точную навеску 1,009 г высушенного углекислого кальция, помещают в мерную колбу емкостью 1 л, приливают 5 мл HCl (1 : 1) и по окончании растворения доводят раствор до метки водой без кальция и хорошо перемешивают.

Для установления молярности раствора комплексона III берут пипеткой или бюреткой три аликвотные части (аликвотной пробой или частью — «аликвотой» называют такую часть раствора, на которую объем его делится без остатка) по 25 мл полученного раствора хлористого кальция, помещают в конические колбы емкостью 250 мл, разбавляют водой до объема 100 мл, приливают 10 мл 10%-ного раствора $NaOH$ или KOH , чтобы обеспечить $pH \geq 12,5$. Вносят 30—50 мг металл-индикатора мурексида и титруют раствором комплексона III до изменения розовой окраски в лилово-фиолетовую. За значение титра принимают среднее арифметическое из результатов титрования аликвотных проб.

Реактивы. 1. 10%-ный раствор $NaOH$ или KOH с $pH \geq 12,5$. Раствор готовят с предосторожностями, указанными на стр. 146. Хранят в склянке с плотной корковой пробкой. Раствор не должен содержать карбоната кальция.

2. *Индикатор мурексид* (стр. 71). Порошок темно-красного цвета плохо растворимый в воде. Водные растворы мурексида вследствие гидролиза неустойчивы. Поэтому пользуются сухой смесью индикатора с какой-либо безводной солью. Растирают

Таблица 3

Комплексонометрические титры (мг/мл и г/мл)

Элементы и их соединения	Атомный и мол. вес	0,1 М		0,05 М		0,025 М		0,01 М	
		мг	г	мг	г	мг	г	мг	г
Al	26,98	2,698	0,002698	1,349	0,001349	0,6745	0,0006745	0,2698	0,0002698
Al ₂ O ₃	101,96	5,098*	0,005098	2,549	0,002549	1,2745	0,001274	0,5098	0,0005098
Fe	55,85	5,585	0,005585	2,7925	0,002792	1,3962	0,001396	0,5585	0,0005585
Fe ₂ O ₃	159,70	7,985*	0,007985	3,9975	0,003997	1,9987	0,001998	0,7988	0,0007988
Ba	137,36	13,736	0,013736	6,868	0,006868	3,434	0,003434	1,374	0,001374
Ca	40,08	4,008	0,004008	2,004	0,002004	1,002	0,001002	0,4008	0,0004008
CaO	56,08	5,608	0,005608	2,804	0,002804	1,402	0,001402	0,5608	0,0005608
CaCO ₃	100,09	10,009	0,01009	5,0045	0,005004	2,502	0,002502	1,009	0,001009
Mg	24,32	2,432	0,002432	1,2160	0,001216	0,608	0,000608	0,2432	0,0002432
MgO	40,32	4,032	0,004032	2,0160	0,002016	1,008	0,001008	0,4032	0,0004032
MgCO ₃	84,33	8,433	0,008433	4,2165	0,004216	2,1082	0,002108	0,8433	0,0008433
S	32,06	3,206	0,003206	1,603	0,001603	0,8015	0,0008015	0,3206	0,0003206
SO ₃	80,06	8,006	0,008006	4,003	0,004003	2,0015	0,002001	0,8006	0,0008006
SO ₄	96,06	9,606	0,009606	4,803	0,004803	2,4015	0,002401	0,9606	0,0009606
Zn	65,38	6,538	0,006538	3,269	0,003269	1,6345	0,001634	0,6538	0,0006538

* Окислы алюминия и железа содержат 2 атома металла, а комплексон III взаимодействует с ионами трехвалентных элементов, как и с другими ионами, в молярном отношении 1:1. Поэтому титр молярных растворов окислов железа и алюминия в комплексонометрии равен молекулярному весу, деленному на два.

0,25 мг мурексиды с 25 г NaCl до тех пор, пока не получится тонкий однородно окрашенный порошок. Смесь хранят в темной банке с притертой пробкой.

ИОНООБМЕННЫЕ СМОЛЫ И ИХ ИСПОЛЬЗОВАНИЕ В АНАЛИТИЧЕСКОЙ ПРАКТИКЕ

Иониты (ионообменные смолы) представляют собой синтетические высокомолекулярные соединения, способные вступать в обменные реакции с ионами и поглощать их из растворов. Иониты нерастворимы в воде, органических растворителях, щелочах и кислотах³³.

Теория процесса ионообмена разработана на базе исследования поглощения ионов почвами, проведенными акад. К. К. Гедерсцем и другими учеными.

Ионный обмен протекает стехиометрически, т. е. вместо поглощенного иона в раствор из обменника переходит эквивалентное количество другого иона. Ионный обмен протекает обратимо. Температура влияет на процессы ионного обмена незначительно. Емкость обмена на единицу веса или объема — величина постоянная³⁴.

Различают три вида обменной емкости ионитов: статическую обменную емкость (СОЕ), определяемую в статических условиях, обеспечивающих установление ионного равновесия между активными группами ионита и раствором электролита; полную обменную емкость (ПОЕ), определяемую в условиях, обеспечивающих ионизацию всех ионогенных групп ионита, что достигается пропусканием раствора электролита через ионитовый фильтр для получения одинаковой концентрации поглощаемого иона в исходном растворе и в фильтрате; динамическую обменную емкость (ДОЕ), определяемую в динамических условиях, т. е. путем пропускания раствора через ионитовый фильтр до «проскока» поглощаемого иона³⁵.

Обменная емкость ионита зависит от количества ионогенных групп в единице веса или объема, структуры этих групп, степени их ионизации при данной величине рН раствора, а также от природы, т. е. валентности поглощаемого иона.

Ионит сильно набухает в воде и значительно увеличивает свой объем. При набухании происходит диссоциация активных групп на подвижные и мало подвижные ионы, связь между которыми ослабляется, что способствует увеличению обменной емкости.

³³ К. М. Салдадзе, А. Б. Пашков, В. С. Титов. Ионообменные высокомолекулярные соединения. М., Госхимиздат, 1960.

³⁴ Р. Гриссбах. Теория и практика ионного обмена. М., ИЛ, 1963.

³⁵ Стандартная методика определения всех видов обменной емкости ионитов описана в ст. Е. Б. Тростянская. Ионообменные смолы (иониты). Сб. «Ионный обмен и его применение». М., Изд-во АН СССР, 1959.

Ионообменные смолы не представляют собой индивидуальные химические соединения, но являются техническими продуктами, часто загрязненными небольшими количествами железа, меди и других веществ, попадающих в смолу при ее изготовлении. Поэтому перед использованием смол их освобождают от примесей. В зависимости от свойств активных групп и связанной с этим способностью поглощать те или иные ионы, иониты делят на две группы: катиониты и аниониты.

Катиониты

Катионитами называют те ионообменные смолы, у которых подвижные ионы представлены ионами водорода или другими катионами, обмениваемыми на катионы раствора.

Первым катионитом, выпущенным в СССР, был сульфуголь, который до сих пор используется как ионообменник наряду с другими многочисленными марками катионитов отечественного производства³⁶.

Активными группами катионитов могут быть сульфогруппы — SO_3H , фенольные группы — OH , карбоксильные группы — COOH и др. В зависимости от того, содержит ли ионит одинаковые или различные активные группы, говорят о монофункциональных и полифункциональных катионитах.

Хорошо диссоциированные катиониты, способные к обмену катионов ионогенных групп на другие катионы в щелочной, нейтральной и кислой средах, принято называть сильнокислотными.

Слабодиссоциированные катиониты, способные обменивать свой ион водорода на другие катионы только при $\text{pH} > 7$, называют слабокислотными.

В том и другом случае по мере увеличения pH раствора обменная емкость катионита, содержащего одноименные активные группы, прямолинейно возрастает.

Поскольку для правильного использования ионита необходимо знать его свойства, приводим описание наиболее широкоприменяемых в лабораторной практике катионитов (табл. 4).

Сульфуголь — сильнокислотный катионит, получают сульфированием каменных углей. Качество сульфогля в значительной степени зависит от сорта исходного каменного угля и изменяется для различных партий катионита в больших пределах. Наиболее качественной маркой является СК-1 (сульфуголь крупный). Химическая стойкость сульфогля невелика: он не выдерживает воздействия щелочей и некоторых окислителей (в сильнощелочной среде пептизируется). В слабокислых и нейтральных растворах стоек при температуре до 60° . При более высоких температурах теряет емкость и пептизируется.

³⁶ И. Т. Гороновский, Ю. П. Назаренко, Е. Ф. Некряч. Краткий справочник по химии, изд. 3. Киев, 1965, а также «Справочник химика», изд. 2, т. IV. М.—Л., «Химия», 1965, стр. 148—165.

Свойства некоторых катионитов

Наименование Свойства	Сульфо- уголь	КУ-1	КУ-2	СБС	КБ-4
Цвет гранул (зерен)	черный	черный	желтый или коричневый	черный	белый
Активные группы	SO_3H COOH OH	SOH OH	SO_3H	SO_3H	COOH
Размер гранул, мм	0,25—1,0	0,3—2,0	0,25—1,0	0,3—1,5	0,3—0,8
Насыпной вес, г/мл	0,7	0,7	0,8	0,75	0,5
Обменная емкость, мг · экв/г					
СОЕ по 0,1 н. CaCl_2	0,8—1,0	1,8—2,25	4,3—4,9	2,3	1,0
ПОЕ по 0,1 н. NaOH	2,5—3,0	4,5—5,1	4,9—5,1	3,0	9—10

КУ-1 (старое название эспатит-1) — сильнокислотный катионит, получаемый конденсацией фенолсульфокислоты и формаль — дегида. Отличается высокой механической прочностью и химической стойкостью к органическим растворителям и кислотам. Неустойчив только к концентрированным щелочам и сильным окислителям при температуре выше 50°.

КУ-2 — сильнокислотный катионит, получают сульфированием сополимера стирола и дивинилбензола. Обладает достаточной механической прочностью и хорошей стойкостью к щелочам, кислотам, органическим растворителям и некоторым окислителям. Термически стоек в пределах 120—130° и может применяться при повышенной температуре (до 100—130°). Выпускается двух сортов: А и Б, различающихся по набухаемости.

СБС — сильнокислотный катионит, получают обработкой серной кислотой сополимеров стирола и бутадиена. Обладает хорошей механической прочностью и химической стойкостью к кислотам, щелочам и окислителям. Термостойкость такая же, как КУ-2. Выпускается в трех модификациях: СБС-1, СБС-2 и СБС-3, отличающихся содержанием стирола. Модификации СБС-2 и СБС-3 обладают повышенной емкостью поглощения.

КБ-4 представляет собой слабокислотный катионит; получают щелочным омылением сополимера метакриловой кислоты и дивинилбензола. Механическая и химическая стойкость катионита очень высокая: катионит выдерживает длительное нагревание с концентрированными растворами щелочей при температуре 200°. Может быть применен для поддержания постоянного рН в процессе смягчения высокоминерализованной воды (вплоть до морской), для извлечения из растворов металлов и разделения аминокислот. Кроме марки КБ-4 выпускается еще ионит марки КБ-4П-2 для сорбции крупных органических молекул, например антибиотиков.

Катиониты применяют в водородной (H^+), натриевой (Na^+), аммонийной (NH_4^+) или другой форме. Поскольку при использовании катионита в солевой форме происходит загрязнение раствора вытесняемым в процессе обмена ионом, часто предпочитают пользоваться катионитом в H -форме.

Подготовка H -катионитового фильтра. Лабораторный катионитовый фильтр представляет собой стеклянную трубку, заполненную примерно на половину ее объема набухшим в воде катионитом (рис. 23). Обычно берут бюретку или более широкую трубку. Диаметр трубок для лабораторных ионообменных фильтров колеблется в пределах 1—2,5 см; чаще всего используются трубками диаметром 1,5 см. Длина трубок колеблется от 10 до 60 см; как правило, работают с трубками длиной 30—40 см.

Количество катионита, загружаемого в трубку, зависит от размера трубки и емкости поглощения смолы. Обычно для приготовления фильтра берут 10—20 г воздушно-сухой массы ионообменной смолы, прошедшей через сито с отверстиями диаметром 1—0,5 мм. Гранулы, которые остались на сите, измельчают в ступке и снова просеивают, чтобы выделить частицы требуемого диаметра.

Просеянную смолу отвешивают на технических весах, помещают в химический стакан и промывают дистиллированной водой до полного удаления пыли. После этого смолу заливают разбавленной соляной кислотой (1 : 4), хорошо перемешивают и оставляют стоять до следующего дня. За время стояния происходит набухание смолы, насыщение ее водородными ионами и удаление примесей, главных образом железа³⁸.

После длительного отстаивания раствор кислоты сливают и заменяют его свежим, дают стоять 5—10 мин, снова сливают и продолжают такую обработку до тех пор, пока проба с роданидом не покажет отсутствие железа в растворе.

Катионит промывают 1—2 раза дистиллированной водой, водную суспензию катионита переносят в трубку, заполненную ди-

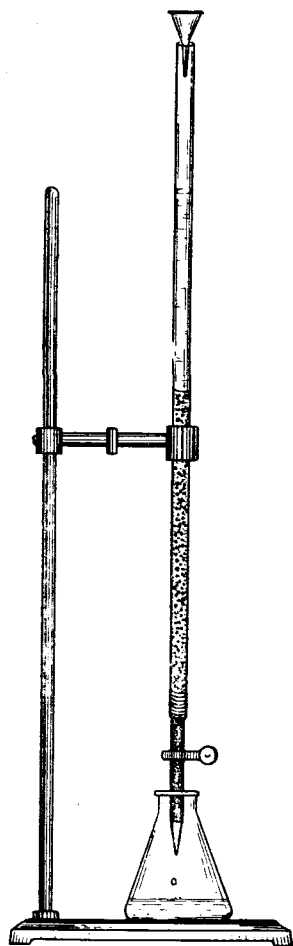


Рис. 23. Лабораторный ионообменный фильтр

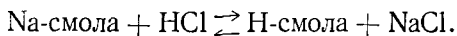
³⁸ Железо попадает в смолу из стенок аппарата, в котором ее готовят.

стиллированной водой (чтобы катионит не адсорбировал воздух, который замедляет фильтрование). Операцию загрузки трубки следует выполнять над большим кристаллизатором или над раковиной водопровода.

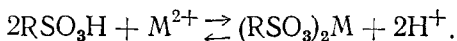
Перед тем как заполнять трубку, в нижнюю часть ее помещают стеклянную вату или битое стекло (кварц), просеянное через сито с отверстиями диаметром 5—1 мм. Все фракции стекла предварительно должны быть прокипчены в 10%-ном растворе HCl, который после этого проверяют на содержание железа (проба с роданидом) и на суммарное содержание кальция и магния по хромсгену черному.

При загрузке стекла в трубку сначала помещают крупную фракцию, затем более мелкие. Оттянутый конец трубки должен быть снабжен стеклянным краном или на него надевают каучукую трубку с винтовым зажимом, что позволяет регулировать скорость вытекания жидкости из трубки. После такой подготовки в трубку помещают водную суспензию ионообменной смолы и отмывают смолу от избытка кислоты дистиллированной водой. Отмывание ведут до отсутствия реакции на Cl⁻ или до тех пор, пока на титрование 50 мл фильтрата по смешанному индикатору Гроака (стр. 146) не будет израсходовано всего 2 капли 0,1 н. раствора NaOH, после чего фильтр можно использовать для работы. Вода, пропущенная через такой фильтр, называется катионированной водой.

Катионный обмен на стадии подготовки смолы можно представить такой схемой:



В дальнейшем работа катионитового фильтра в H-форме будет заключаться в обмене H-иона на катионы исследуемого раствора. Реакция обмена водорода H-катионитового фильтра на двухвалентный катион (M²⁺) может быть представлена следующей схемой:



Следовательно, раствор при пропускании через H-катионитовый фильтр подкисляется, поскольку в него переходят H-ионы активных групп катионообменника.

При «истощении» ионитового фильтра, т. е. полного использования его поглотительной способности, признаком чего служит снижение кислотности последовательно отобранных проб фильтрата и «проскок» поглощаемых катионов, проводят его регенерацию.

Регенерация катионитовых фильтров состоит в повторном насыщении катионита водородными ионами при пропускании через фильтр кислоты. Кислота вытесняет поглощенные катионы в раствор (т. е. фильтрат), и обменная способность катионита полностью восстанавливается.

При обработке смолы кислотой в целях извлечения из нее поглощенных катионов идет насыщение катионита Н-ионами, т. е. перевод его в Н-форму. Такой фильтрат может работать без регенерации, так как десорбция катионов одновременно является его регенерацией.

После длительного стояния фильтра без использования смолу следует взрыхлить обратным током дистиллированной воды и, если нужно, повторно насытить Н-ионами. В процессе работы и в промежутках между определениями ионит должен находиться под слоем жидкости для изоляции его от воздуха.

В том случае, когда требуется иметь катионит в солевой форме, например Na, NH₄ или Са-форме, обработку смолы ведут соевым раствором этого катиона, чтобы ввести его в активную группу ионообменника.

Аниониты

Анионитами называют те ионообменные смолы, у которых подвижные ионы представлены гидроксильными ионами или анионами кислот, обмениваемыми на анионы взаимодействующего со смолкой раствора.

Активными группами анионитов являются преимущественно аминные группы, поэтому иониты приобретают свойства оснований и способны извлекать анионы из растворов.

Слабодиссоциированные аниониты, которые способны обменивать гидроксильные ионы и другие анионы на соответствующие ионы взаимодействующего раствора при $pH \leq 7$, называют слабоосновными или низкоосновными анионитами. К слабоосновным анионитам относятся иониты, содержащие первичные и вторичные аминогруппы.

Таблица 5

Свойства некоторых анионитов

Наименование Свойства	АН-1	АН-2Ф	ЭДЭ-10П	АВ-16	АВ-17
Цвет гранул (зерен)	белый	красновато-коричневый	светло-коричневый	темно-коричневый	желтый
Активные группы	$-\text{NH}_2, =\text{NH}, =\text{NH}, \equiv \text{N}=\text{NH}, \equiv \text{N}_2=\text{NH}, \equiv \text{N}, \pm \text{N}(\text{CH}_3)_3$ $\text{N}(\text{R})_3$				
Размер гранул, мм	0,3—2,0	0,3—2,0	0,4—1,7	0,4—2,0	0,4—1,2
Насыпной вес, г/мл	0,8—1,0	0,8	0,72	0,69	0,74
Обменная емкость, мг экв/г					
СОЕ по 0,1 н. NaCl		0,25—0,40	1,5—2,2	1,6—2,4	3,5—4,0
ПОЕ по 0,1 н. HCl		1,6—4,0	4,2—9,5	2,3—3,8	4,3

Сильнодиссоциированные аниониты, способные к обмену своих анионов в кислой, нейтральной и щелочной средах, называют сильноосновными или высокоосновными анионитами. К сильноосновным анионитам относятся иониты, содержащие четвертичные аминные группы или пиридиновые группировки.

Сильноосновные аниониты отличаются от слабоосновных способностью к более глубокому анионному обмену в нейтральной среде и способностью поглощать анионы слабых минеральных кислот (кремневой и других). С повышением рН раствора обменная емкость анионитов падает.

АН-1 слабоосновной анионит; его получают конденсацией меланина и формальдегида в кислой среде. Химическая стойкость этого анионита недостаточно высока, вследствие чего солевые формы его легко гидролизуются водой. Может быть использован при низких температурах (20—40°), причем при комнатной температуре устойчив к действию разбавленных водных растворов кислот, солей и щелочей. Обладает хорошей сорбционной способностью по отношению к красящим веществам.

АН-2Ф слабоосновной анионит; его получают конденсацией полиэтиленполиаминов, фенола и формальдегида. Достаточно устойчив к растворам кислот и оснований. При поглощении кислот сильно увеличивается в объеме. Механическая прочность высокая. Устойчив при температуре 30—40°. Не рекомендуется использовать его при более высокой температуре. Выпускается в нескольких модификациях: АН-2Ф 1, АН-2Ф 3, АН-2Ф 2 (в гранулах).

ЭДЭ-10П промежуточной основности. Иногда его рассматривают как слабоосновной анионит, в то время как он функционирует как среднеосновной и даже сильноосновной, поскольку содержит до 12% аминогрупп. Химически устойчив к кислотам и щелочам, но разрушается окислителями. В солевой форме легко гидролизуются водой. Устойчив до 60°. Зерна механически прочны, особенно если их предварительно намочить в растворе NaCl.

АВ-16 — сильноосновной анионит, механически мало прочен, зерна растрескиваются при набухании, поэтому их предварительно намачивают в растворе NaCl. Емкость сильно зависит от рН раствора. Используют для удаления из раствора кремневой кислоты и металлов в виде комплексов.

АВ-17 — сильноосновной анионит. Стоек к кислотам, щелочам и окислителям, в том числе к азотной кислоте. Зерна механически прочны, особенно если его перед употреблением предварительно замочить в насыщенном растворе NaCl. Обменная емкость в форме OH по сульфату натрия остается постоянной в широком интервале рН, т. е. мало зависит от величины рН раствора. Используется для удаления кремневой и других слабодиссоциированных кислот и поглощения ионов тяжелых металлов в виде комплексных анионов. Особенно пригодна для лабораторных работ модификация АВ-17-8.

Анионитовые ионообменники применяют обычно в ОН-форме.

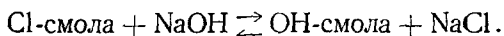
Подготовка ОН-анионитового фильтра. Лабораторный анионитовый фильтр, так же как и катионитовый, представляет собой стеклянную трубку, на $\frac{1}{2}$ или $\frac{3}{4}$ объема заполненную набухшей ионитовой смолой.

Навеску анионита, измельченную до частиц диаметром 1—0,5 мм, помещают в химический стакан и заливают 10%-ным раствором Na_2CO_3 , чтобы нейтрализовать избыток кислоты, содержащейся в товарном продукте³⁸. После 24 час выдерживания в этом растворе (при периодическом перемешивании) анионит промывают дистиллированной водой до отсутствия в промывной жидкости розовой окраски от фенолфталеина. Анионит переносят в виде водной суспензии в трубку, как при приготовлении катионитового фильтра, дают смоле полностью осесть и насыщают гидроксильными ионами.

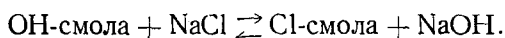
Насыщение анионита ОН-ионами проводят следующим образом. Дистиллированную воду спускают до 3—5 мм над слоем анионита, трубку заполняют 2%-ным раствором NaOH и пропускают этот раствор через слой смолы в количестве 100—150 мл в течение 20—30 мин.

Избыток щелочи отмывают дистиллированной водой до отсутствия розовой окраски от фенолфталеина, после чего приготовленный ОН-анионитовый фильтр используют в работе.

Анионный обмен в процессе подготовки ОН-фильтра можно представить следующей схемой:



При работе ОН-анионитового фильтра происходит обмен ОН-ионов на анионы тех кислот, которые имеются в растворе:



Для регенерации анионит насыщают ОН-ионами, как описано выше.

Использование ионитов

Иониты, т. е. ионообменные смолы, используют для очистки воды от солей, для концентрирования ионов при их низком содержании в растворе и для разделения сложной смеси веществ. Все эти процессы основаны на поглощении катионов и анионов по законам ионного обмена и являются практическим применением ионообменной хроматографии.

Очистка воды от солей производится с помощью особых установок различного вида и размера (рис. 23). Очищенную ионообменными смолами воду называют обессоленной или деминерализованной.

³⁸ Аниониты выпускают в продажу в сернистой, солянокислой или в виде бикарбонатной формы.

зованной. В лабораторной практике эту воду используют вместо дистиллированной.

Использование ионитов для концентрирования ионов позволяет определять микроэлементы в лизиметрических водах, водных вытяжках и почвенных растворах³⁹. Такие исследования необходимы при изучении динамики почвенных процессов и находят широкое распространение.

Большое значение иониты приобрели в деле изучения гумусовых веществ. Гумусовые вещества почвы, представляющие собой сложную смесь гуминовых кислот и фульвокислот, с помощью ионитов разделяют на составные компоненты с последующим изучением их состава⁴⁰.

Использование ионообменной хроматографии позволяет не только выделить из раствора и определить содержание того или иного элемента или группы веществ, но и установить формы их соединения, если использовать разные смолы и разные условия элюирования поглощенных ионов или их соединений.

³⁹ Е. В. Аринушкина, М. Я. Волкова. Применение катионообменных смол при изучении динамики подвижных соединений марганца. Сб. «Роль микроэлементов в сельском хозяйстве». Изд-во МГУ, 1961, стр. 293.

⁴⁰ Т. В. Дроздова. Применение метода хроматографии к изучению фульвокислот. «Почвоведение», 1955, № 1, стр. 83. И. Прох. О применении ионообменных смол для изучения гумусовых веществ. «Почвоведение», 1961, № 1, стр. 95.

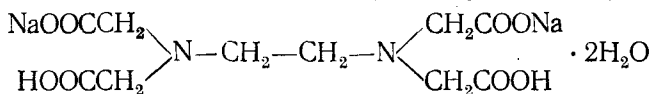
НОВЫЕ АНАЛИТИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ В ПРИМЕНЕНИИ К ИССЛЕДОВАНИЮ ПОЧВ

Из новых аналитических методов широкое применение в химическом анализе почв нашли комплексонометрия, фотоэлектроколориметрия и пламенная фотометрия.

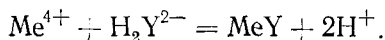
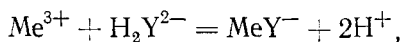
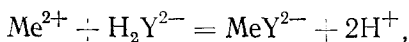
КОМПЛЕКСОНОМЕТРИЯ

Комплексонометрические определения основаны на использовании в качестве реагентов органических реактивов — комплексонов, способных образовывать с ионами металлов малодиссоциированные соединения.

Комплексоны представляют собой α -аминополикарбоновые кислоты и их соли. Наиболее известным комплексоном⁴¹ является динатриевая соль этилендиаминтетрауксусной кислоты, называемая комплексоном III (трилон Б), следующего строения⁴²:



В водном растворе комплексон III диссоциирует по уравнению $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y} = 2\text{Na}^+ + \text{H}_2\text{Y}^{2-}$. Анион H_2Y^{2-} образует комплексные соединения с катионами различной валентности:

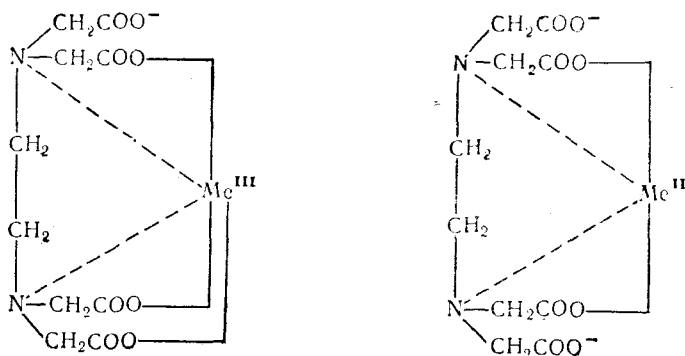


⁴¹ Название «комплексон» введено Г. Шварценбахом в 1945 г. Комплексонометрические определения составляют особый раздел аналитической химии, называемый комплексонометрией (Р. Пршибил. Комплексоны в химическом анализе. М., ИЛ, 1960).

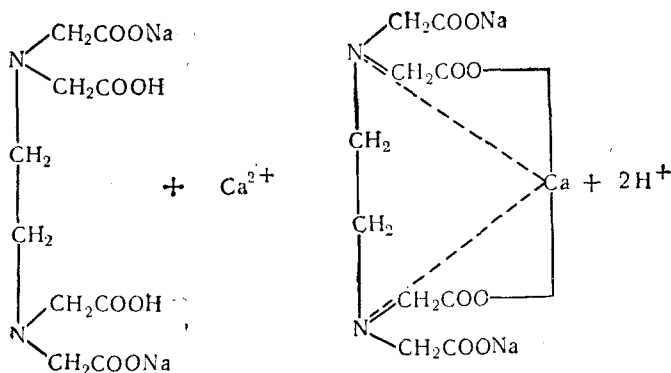
⁴² Кроме комплексона III известны комплексон II — этилендиаминтетрауксусная кислота $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}_8\text{N}_2$ (сокращенно ЭДТА), комплексон I — нитрилтриуксусная кислота $\text{C}_6\text{H}_9\text{O}_6\text{N}$ (сокращенно НТА) и др.

Грамм-моль комплексона всегда связывается с грамм-ионом металла независимо от его валентности. При этом освобождаются два грамм-иона водорода.

Строение комплексонатов показывает, что ионы металлов главными валентностями присоединяются к карбоксильным группам комплексона, а побочными — координативно связываются с двумя атомами азота:



Образование такого внутрикомплексного соединения кальция с комплексоном III представлено следующей схемой:



Устойчивость комплексонатов определяется величиной константы нестойкости, обозначаемой pK , т. е. логарифмом концентрации, взятым с обратным знаком. Чем выше значение pK , тем выше прочность комплекса. В табл. 6 приведены величины pK для ряда ионов, с которыми чаще всего приходится иметь дело при комплексометрических определениях. Приведенные данные показывают, что прочность комплексных соединений катионов с этилендиаминтетрауксусной кислотой возрастает с увеличением заряда.

Следует отметить, что комплексонаты двухвалентных металлов очень устойчивы в щелочных и слабокислых растворах, а комплексонаты трехвалентных — в кислых растворах с $\text{pH}=1-2$.

Чтобы направить реакцию в сторону образования комплекса, необходимо связать ионы водорода, освобождающиеся при взаимодействии катиона с комплексом III прибавлением буферного раствора. Последний обеспечивает такое значение pH раствора, при котором образуются соответствующие комплексонаты.

Титрование раствором комплексона III проводится в присутствии индикаторов, называемых «металлиндикаторами» или pM -индикаторами. Такие индикаторы образуют с катионами интенсивно окрашенные соединения, которые более диссоциированы, чем соединения катиона с комплексоном III. Поэтому комплексон III

может извлечь катион из его комплекса с индикатором, вследствие чего окраска раствора в точке эквивалентности, т. е., когда весь катион будет связан с комплексоном, изменится. В этот момент окраска раствора будет обусловлена окраской свободного индикатора при данном значении pH .

Из большого числа металлиндикаторов при определении двухвалентных металлов чаще всего используют мурексид, хромоген черный, кислотный хром темно-синий, кислотный хром синий К и флуорексон. В случае маскировки полуторных окислов триэтанолламином для определения магния используются особыми индикаторами — метилтимоловым синим и тимолфталексоном (взамен хромогена черного). Все металлиндикаторы образуют комплексные соединения лишь при определенном значении pH раствора, поэтому перед прибавлением индикатора в анализируемый раствор в него вносят буферный раствор с соответствующим значением pH .

Мурексид $\text{C}_8\text{H}_8\text{N}_6\text{O}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ является аммонийной солью пурпуровой кислоты. Комплексное соединение мурексида с кальцием окрашивает раствор в розовый цвет, а свободный индикатор — в фиолетовый.

Комплексное соединение мурексида с ионами кальция образуется лишь при $\text{pH} \leq 12,5$. Это соединение легко распадается при нагревании и подкислении. Такое свойство мурексида позволяет использовать его для последовательного определения кальция и магния из одной пробы анализируемого раствора.

Хромоген черный ЕТ-00, или как его часто называют эриохром черный Т, имеет следующую формулу: $\text{C}_{20}\text{H}_{13}\text{O}_7\text{N}_2\text{SNa}$.

Таблица 6
Значения pK комплексонатов
некоторых ионов при 20°
и ионной силе 0,1

Ион	pK
Ba^{2+}	7,8
Mg^{2+}	8,7
Ca^{2+}	10,6
Mn^{2+}	13,5
Zn^{2+}	16,1
Al^{3+}	15,5
Fe^{3+}	25,1

Этот индикатор используют для титрования суммы кальция и магния. Образование комплексного соединения происходит при рН 10. При малой величине суммы кальция и магния (0,5 мг-экв и меньше) вместо хромогена используют хром темно-синий или кислотный хром синий К, так как эти индикаторы более чувствительны к ионам кальция и магния, чем хромоген черный.

Кислотный хром темно-синий $C_{16}H_{10}O_9N_2S_2Na_2$ и кислотный хром синий К $C_{16}H_9O_{12}N_2S_3Na_3$ при тех же значениях рН, что и хромоген черный, имеют более резко выраженный переход окраски, так как им не так мешают примеси, как хромогену черному. Особенно пригодны эти индикаторы для определения Ca^{2+} и Mg^{2+} в одной пробе.

Окраска раствора в присутствии трех указанных выше индикаторов при определении суммы ионов кальция и магния изменяется следующим образом:

Индикатор	Окраска	
	в присутствии $Ca^{2+} + Mg^{2+}$	в отсутствие $Ca^{2+} + Mg^{2+}$
Хромоген черный Кислотный хром синий К Кислотный хром темно-синий	винно-красная розово-красная » »	синяя сиреневая синевато-сиреневая

Флуорексон, или кальцеин, в сильнощелочной среде $pH \geq 13,2$, образует растворимые комплексные соединения с кальцием, стронцием и барием, окрашивающие раствор в желтовато-зеленый флуоресцирующий цвет. В точке эквивалентности флуоресценция частично гасится и раствор окрашивается в оранжево-розовый цвет.

Индикатор флуорексон особенно пригоден для определения малых количеств кальция, когда трудно установить точку эквивалентности по мурексиду, и вполне может заменить его. Кроме того, он может быть использован для прямого определения бария при косвенном комплексонометрическом определении сульфатов с поправкой на содержание кальция.

Комплексонометрическому определению магния в почвах, водах и растениях мешают ионы меди, марганца, железа и алюминия. Особенно мешают они при выполнении валового анализа и анализа кислотных вытяжек. Для связывания меди и других металлов в анализируемый раствор вносят сульфид натрия Na_2S или диэтилдитиокарбаминат натрия. В присутствии сульфида образуются нерастворимые сульфиды металлов; диэтилдитиокарбаминат связывает металлы в растворимые внутрикомплексные соединения.

Ионы меди образуют с металлиндикаторами малодиссоциирующие соединения, которые не разрушаются комплексо-

ном III. Поэтому при больших количествах Cu^{2+} окраска индикатора не меняется, сколько бы ни было приливо в титруемый раствор комплексона III. Следовательно, в присутствии меди оттитровать кальций и магний невозможно.

Причиной такого сильного мешающего действия меди является близкое значение констант нестойкости соединений меди с комплексом и с металлиндикатором.

Ионы марганца в щелочной среде (при $\text{pH} > 9$) выделяются из раствора в виде гидрата двуокиси $\text{MnO}(\text{OH})_2$. Осадок двуокиси адсорбирует индикатор, вследствие чего окраска раствора становится серой и установить эквивалентную точку не удается. Чтобы удержать марганец в растворе в виде двухвалентного иона, в пробу вносят восстановитель солянокислый гидроксилламин.

Ионы железа и алюминия мешают тем, что в щелочной среде выделяются из раствора в виде осадка гидрата окиси, который адсорбирует индикатор и не позволяет установить эквивалентную точку. В случае большого содержания железа и алюминия их предварительно выделяют из раствора аммиачным методом, как в валовом анализе, или связывают (маскируют) триэтанололамином, например, при определении обменных катионов в NH_4Cl -вытяжке⁴³.

Чтобы снизить концентрацию мешающих ионов, аликвотную часть раствора перед титрованием всегда сильно разбавляют дистиллированной водой (в два, пять и даже десять раз!) до того объема, какой возможен для титрования. Сильное разбавление не мешает титрованию, наоборот, очень часто только этим приемом удается устранить мешающее действие примесей. Разбавление особенно необходимо при определении Ca^{2+} и Mg^{2+} в солевых вытяжках, например, при определении обменных форм этих катионов. В этом случае разбавление прежде всего снижает концентрацию солевой вытяжки.

Дистиллированная вода для разбавления и приготовления реактивов должна быть предварительно проверена на содержание в ней ионов кальция и магния!!

Реактивы вводят в раствор в определенной последовательности: 1) сульфид или диэтилдитиокарбаминат натрия; 2) гидроксилламин; 3) вода для разбавления; 4) буферный раствор; 5) металлиндикатор. Точку эквивалентности устанавливают визуально или фотометрически, используя фотоэлектротитриметр ФЭТ—УНИИЗ (рис. 24).

В отсутствие мешающих примесей нет необходимости вводить два первых реактива. Однако, если окраска раствора в точке эквивалентности не меняется, следует повторить титрование в

⁴³ А. А. Поповцева. Комплексометрическое определение обменных оснований кальция и магния в NH_4Cl -вытяжке. «Тр. Коми фил. АН СССР», 1965, № 14, стр. 139—142.

присутствии указанных реактивов. Чаще всего мешает марганец, который легко переходит в кислые вытяжки. Поэтому особенно часто приходится вносить в раствор гидроксиламин. Поскольку гидроксиламин не мешает титрованию, его можно вносить в любых количествах.

Мешающее действие примесей

проявляет себя больше при титровании по хромогену, т. е. при pH 10, чем при титровании кальция, которое проводят при $pH > 12,5$ так как в сильнощелочной среде тяжелые металлы связываются в гидроксиды присутствующими в растворе гидроксильными ионами.

При анализе почвенных вытяжек следует учесть также мешающее действие органических веществ при титровании по хромогену черному, которое проявляется при содержании этих веществ в количестве 10 мг на литр в пересчете на окисляемость (в мг/л O_2). В этих случаях вместо хромогена черного ЕТ-00 лучше пользоваться индикатором бериллоном II ИРЕА, который отличается меньшей чувствительностью к примесям.

Главное условие комплексонометрического титрования — достаточное количество

буферного раствора, обеспечивающее необходимую величину pH . Это особенно важно в случае титрования кальция, так как при титровании этого катиона требуется сильнощелочная среда. Чтобы обеспечить это требование, перед прибавлением щелочи в качестве буферного раствора вводят вспомогательный индикатор — малахитовый зеленый. Водный раствор этого одноцветного кислотно-основного индикатора до pH 11,5 имеет зеленую окраску, а при $pH \geq 13,2$ становится бесцветным. В раствор приливают щелочь до обесцвечивания этого индикатора и добавляют еще некоторое ее количество, чтобы надежно обеспечить сильнощелочную среду.

Особенно необходимо вводить этот индикатор в испытуемый раствор, если определение кальция проводят по флуорексону (стр. 230).

При титровании в щелочных средах следует учитывать поглощение углекислоты из атмосферы и связывание ею кальция в $CaCO_3$. Поэтому титрование каждой пробы следует проводить

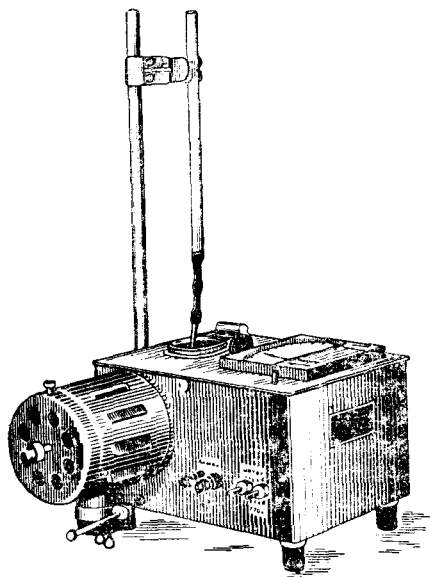


Рис. 24. Фотоэлектротитриметр типа ФЭТ-УНИИЗ

немедленно после добавления в нее щелочи, а не прибавлять щелочь заранее. При определении кальция в водных вытяжках из почв или в водах аликвотную часть подкисляют разбавленной HCl (1 : 1) по бумажке конго (до сине-фиолетовой окраски, т. е. pH 2—3), чтобы разрушить бикарбонаты, и удаляют освободившуюся CO_2 кипячением в течение 2—3 мин, охлаждают раствор до комнатной температуры и тогда только прибавляют щелочь в качестве буферного раствора.

Сульфид и диэтилдитиокарбамина́т натрия, если их вводят в раствор для связывания мешающих примесей, следует добавлять в малых количествах, так как большие количества их мешают титрованию. Титрование проводят медленно, при постоянном и тщательном перемешивании титруемого раствора. Это важное условие получения точных результатов комплексонометрического определения.

Применение комплексонометрических методов определения алюминия и магния в валовом анализе минеральной части почв требует предварительного колориметрического определения титана и марганца для внесения соответствующих поправок в результаты, если содержание этих элементов в почве значительно.

ФОТОЭЛЕКТРОКОЛОРИМЕТРИЯ

Колориметрические определения⁴⁴ находят все большее применение в современном химическом анализе почв. Эти определения основаны на сравнении окраски раствора или измерении его оптической плотности.

Если пропустить пучок света (рис. 25) с интенсивностью I_0 через прозрачный раствор, помещенный в сосуд с параллельными стенками (например, в кювету фотоколориметра), часть света (I_r) отразится от стенок сосуда, часть (I_a) поглотится раствором, а часть (I_t) пройдет через раствор. Следовательно, $I_0 = I_r + I_a + I_t$, т. е. после прохождения света через раствор интенсивность его уменьшится до I_t .

Интенсивность светового потока уменьшается по сравнению с первоначальной в зависимости от толщины слоя раствора. Эта закономерность была установлена Бугером в 1729 г. и математически выражена Ламбертом в 1760 г. Указанная зависимость между ослаблением интенсивности светового потока и толщиной слоя раствора является первым законом светопоглощения, который формулируется следующим

⁴⁴ Название «колориметрический анализ» и «колориметрия» происходит от латинского слова *color*, что значит цвет. Колориметрический метод является разделом абсорбционного анализа, основанного на свойстве вещества поглощать часть световой энергии.

образом: слои одного и того же вещества одинаковой толщины поглощают одну и ту же долю падающей на них световой энергии.

Потери вследствие отражения можно пренебречь и тогда отношение $\frac{I_t}{I_0} = T$ будет характеризовать пропускание. Если величина T отнесена к толщине слоя 1 см, она называется коэффициентом

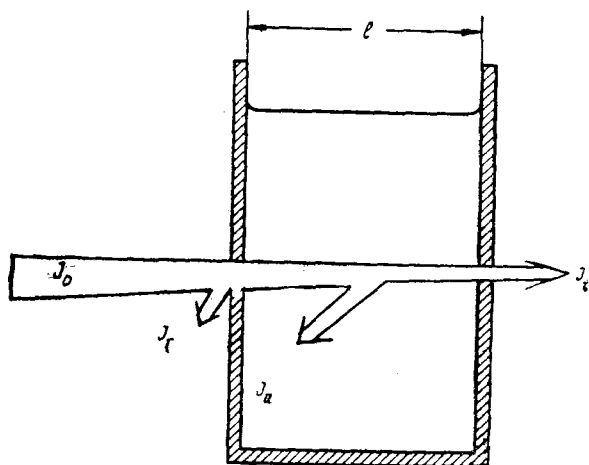


Рис. 25. Схема прохождения светового луча через раствор

пропускания, или прозрачности. Эта величина показывает, какая часть падающего света проходит через слой вещества.

Величина пропускания (T) может изменяться от 0 до 1.

Второй закон светопоглощения устанавливает зависимость поглощения света окрашенным раствором от концентрации растворенного окрашенного вещества. Этот закон установлен Бером в 1852 г. и формулируется так: *поглощение света, проходящего через слой окрашенного раствора, пропорционально концентрации окрашивающего вещества.*

Объединенный закон Бугера — Ламберта — Бера выражают формулой:

$$I_t = I_0 \cdot 10^{-\varepsilon c l}, \quad (1)$$

где I_t — интенсивность света, прошедшего через раствор;

I_0 — интенсивность света, падающего на раствор;

ε — молярный коэффициент погашения света;

c — концентрация окрашивающего раствора вещества (в мол/л);

l — толщина слоя поглощающего свет раствора в см .

Преобразуя уравнение (1) и изменяя знаки на обратные, получаем:

$$\lg \frac{I_0}{I_t} = \epsilon c l. \quad (2)$$

Величина логарифма отношения интенсивности падающего света к интенсивности света, прошедшего через раствор, т. е. $\lg \frac{I_0}{I_t}$ характеризует степень ослабления света при прохождении его через раствор; эту величину называют погашением или оптической плотностью раствора и обозначают буквой D , откуда $D = \lg \frac{I_0}{I_t} = \epsilon c l.$ (3)

Из уравнения (3) следует, что оптическая плотность раствора прямо пропорциональна концентрации окрашивающего вещества и толщине слоя раствора. Значит, чтобы определить концентрацию (C) окрашенного раствора, т. е. узнать содержание в нем окрашенного вещества, следует измерять его оптическую плотность.

Оптическую плотность измеряют на фотоэлектроколориметрах, фотометрах и спектрофотометрах.

С повышением концентрации раствора увеличивается количество частиц, поглощающих свет, и оптическая плотность возрастает. При увеличении толщины слоя раствора оптическая плотность также возрастает. Если концентрация C_1 такова, что раствор поглощает 50% света, то раствор с концентрацией $C_2 = 2C_1$ поглотит не 100% света, а меньше, что видно из следующего примера⁴⁵.

Оптическая плотность первого раствора составляет

$$D_1 = \lg \frac{I_0}{I_{t_1}} = \lg \frac{100}{50} = 0,3.$$

Оптическая плотность второго раствора равна

$$D_2 = \lg \frac{I_0}{I_{t_2}} = 2D_1 = 0,6.$$

Отсюда можно рассчитать, что $\lg I_{t_2} = \lg I_0 - D_2 = 2,0 - 0,6 = 1,4$, т. е. $I_{t_2} = 25\%$.

Следовательно, второй раствор поглощает 75% света, т. е. в данном случае при увеличении концентрации в 2 раза степень поглощения света увеличилась в 1,5 раза.

Для колориметрического определения следует подбирать концентрации растворов так, чтобы величина их оптической плотности при работе с ФЭК-М была в пределах 0,2—0,5 (на ФЭК-56 несколько выше).

В приведенные уравнения входит величина ϵ (эпсилон). Величина ϵ представляет собой константу, зависящую от природы

⁴⁵ А. К. Бабко, И. В. Пятницкий. Количественный анализ, изд. 3. М., «Высшая школа», 1968, стр. 237.

вещества, поглощающего свет, и от длины волны света⁴⁶, при которой измеряют оптическую плотность. Если концентрация C выражена в молях на литр, а толщина слоя равна 1 см, эту константу называют молярным коэффициентом погашения. Следовательно, молярный коэффициент погашения численно равен оптической плотности раствора при концентрации 1 грамм-моль в литре и толщине слоя 1 см.

Молярный коэффициент погашения является важнейшей характеристикой окрашенного соединения, позволяющей объективно оценить чувствительность реакции и метода, в основе которого лежит эта реакция. Под чувствительностью реакции понимают минимально определяемое количество вещества в микрограммах ($\mu\text{кг}$) в 1 мл⁴⁷.

Фотоколориметрические методы характеризуются высокой чувствительностью (до 0,01 $\mu\text{кг}/\text{мл}$) и потому позволяют определять весьма малые количества вещества в растворе.

Фотоколориметрические определения дают точные результаты при условии, что окрашенное соединение, являющееся продуктом взаимодействия определяемого элемента с данным реактивом, достаточно прочно и не подвергается гидролизу, а сама реакция отличается высокой чувствительностью и селективностью, т. е. избирательностью.

В анализе почв фотоэлектроколориметрические и визуальные фотометрические методы используют прежде всего для определения микроэлементов, а также для определения азота, фосфора, железа, титана и ряда других элементов.

Чаще всего эти определения выполняют с помощью особых приборов, которые называются фотоэлектроколориметрами, сокращенно ФЭК.

Современные фотоэлектроколориметры отличаются тем, что имеют два фотоэлемента, соединенных с гальванометром по дифференциальной схеме и поэтому при равенстве интенсивностей световых потоков стрелка гальванометра не отклоняется от нулевого деления. Конструкция приборов такова, что предусматривает уравнивание интенсивности световых потоков при помощи переменной щелевой диафрагмы.

Принципиальные схемы фотоэлектроколориметров аналогичны. Разница между отдельными моделями заключается в особенно-

⁴⁶ Длину волны λ (лямбда) измеряли в ангстремах ($1 \text{ \AA} = 1 \cdot 10^{-8} \text{ см}$), микронах ($1 \mu\text{к} = 1 \cdot 10^{-4} \text{ см}$) и миллимикронах ($1 \text{ ммк} = 1 \cdot 10^{-7} \text{ см}$). В Международной системе единиц (СИ) наименование миллимикрон заменено названием нанометр (нм): $1 \text{ нм} = 1 \text{ ммк} = 1 \cdot 10^{-9} \text{ м}$. Поскольку величина ϵ зависит от длины волны, ее часто обозначают ϵ_λ .

⁴⁷ Мкг — микрограмм, равен тысячной доле миллиграмма или 10^{-6} г . По старой терминологии эту величину называют иногда гаммой (γ).

Таблица 7

Светофильтры фотоэлектроколориметров

Цвета видимого излучения	Интервал длины волн максимального поглощения, нм	ФЭК-М		ФЭК-Н-52		ФЭК-Н-54		ФЭК-56		ФЭК-Н-57	
		№	длина волны, соответствующая максимуму пропуска- ния, нм	№	длина волны, соответствующая максимуму пропуска- ния, нм	№	длина волны, соответствующая максимуму пропуска- ния, нм	№	длина волны, соответствующая максимуму пропуска- ния, нм	№	длина волны, соответствующая максимуму пропуска- ния, нм
Ближняя ультрафиолетовая область спектра	200—400			1	360	1	360	1 2	315 364	1	360
Фиолетовый	400—450			2	415	2	415	3 4	400 434	2	413
Синий	450—480	3	410	3	455	3	455			3	453
Сине-зеленый	480—500			4	500	4	500	5	490	4	508
Зеленый	500—560	2	530	5	540	5	540	6	540	5	536
Желто-зеленый	560—580										
Желтый	580—590			6	580	6	580	7	582	6	584
Оранжевый	590—625			7	610	7	610	8	597	7	610
Красный	625—750	4	680	8	666	8	660	9	630	8	656

ствя фотоэлементов и в количестве светофильтров (табл. 7), которые могут быть широкополосными или узкополосными⁴⁸.

Светофильтры пропускают лучи наиболее сильнопоглощаемые окрашенным раствором и задерживают все другие, что позволяет производить измерение оптической плотности раствора в определенной части спектра видимого излучения. Наиболее распростра-

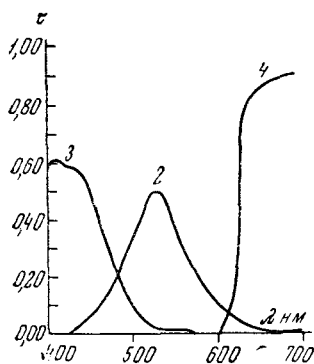


Рис. 26. Спектральная характеристика светофильтров ФЭК-М

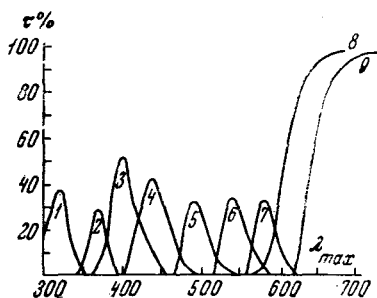


Рис. 27. Спектральная характеристика светофильтров ФЭК-Н-56

ненный ФЭК-М снабжен широкополосными светофильтрами (рис. 26). Другие фотоэлектроколориметры, как ФЭК-Н-56 (рис. 27) и прочие модели, представленные в табл. 7, имеют узкополосные светофильтры.

Фотоэлектроколориметры с узкополосными светофильтрами можно считать упрощенными спектрофотометрами, позволяющими проводить определения дифференциальным спектрофотометрическим методом⁴⁹. Этот метод дает возможность определять как малые, так и большие количества вещества и проводить определения в присутствии мешающих компонентов (примесей).

ФОТОЭЛЕКТРОКОЛОРИМЕТР ФЭК-М

Схема ФЭК-М представлена на рис. 28. Световой поток, излучаемый лампой L , отразившись от зеркал Z_1 и Z_2 , проходит через светофильтры C_1 и C_2 и кюветы с растворами P_1 и P_2 , после чего попадает на селеновые фотоэлементы Φ_1 и Φ_2 . Фотоэлементы соединены между собой по дифференциальной схеме. При одина-

⁴⁸ Д. П. Щербов. Светофильтры в фотоколориметрии. Сб. «Химические и физико-химические методы анализа минерального сырья». М., Госгеолтехиздат, 1955.

⁴⁹ В. М. Пешкова, М. И. Громова. Практическое руководство по спектрофотометрии и колориметрии, изд. 2. Изд-во МГУ, 1965, стр. 66—71.

ковом освещении фотоэлементов фототоки, идущие от них в противоположных направлениях, взаимно компенсируются и стрелка гальванометра находится на нулевом делении шкалы. При нарушении оптического равновесия стрелка отклоняется в ту или иную сторону.

На пути левого пучка, падающего на фотоэлемент Φ_1 , распо-

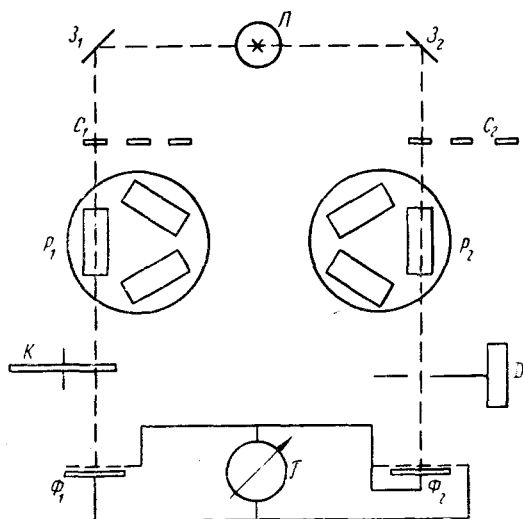


Рис. 28. Схема ФЭК-М (объяснение в тексте)

ложены нейтральные клинья, позволяющие регулировать интенсивность светового пучка при настройке прибора. Вращением левого измерительного барабана, связанного с нейтральным клином K , ослабляют интенсивность светового потока, падающего на фотоэлемент Φ_1 , восстанавливают таким путём компенсацию фототоков и возвращают стрелку гальванометра в нулевое положение.

Интенсивность светового потока, падающего на фотоэлемент Φ_2 , регулируют изменением ширины щелевой диафрагмы D , т. е. вращением правого измерительного барабана. Щелевая диафрагма связана с двумя отсчетными барабанами, которые имеют две шкалы: красную — для отсчетов величины оптической плотности; черную — для коэффициентов светопропускания. Внешний вид прибора показан на рис. 29.

Порядок работы с фотоэлектроколориметром ФЭК-М

Прежде чем включить прибор в сеть проверяют, отключен ли гальванометр, т. е. находится ли рукоятка 4 в положении «0», а арретир 10 в положении «закр» (рис. 29).

1. Включают прибор со стабилизатором в сеть — лампа осветителя загорается. Перекрывают световые пучки защитной шторкой и оставляют прибор стоять 15—20 мин для обеспечения стабильного режима работы лампы.

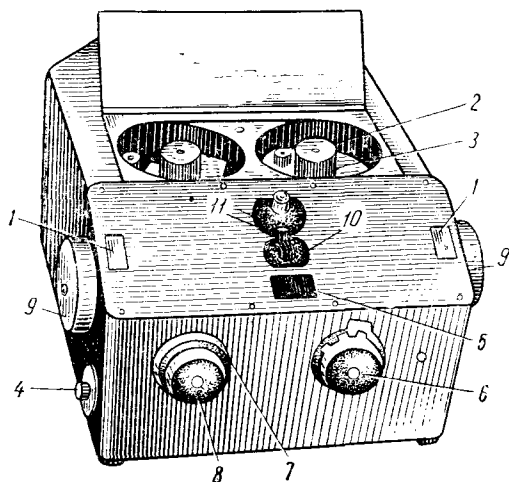


Рис. 29. Фотоэлектроколориметр ФЭК-М: 1 — окна отсчетных барабанов с двумя шкалами: красной — оптических плотностей и черной — коэффициентов светопропускания; 2 — кюветодержатель; 3 — гнезда для кювет; 4 — переключатель гальванометра; 5 — шкала стрелочного гальванометра; 6 — переключатель светофильтров; 7 — рукоятка для вращения клина приблизительной настройки; 8 — рукоятка для вращения клина точной настройки; 9 — отсчетные барабаны; 10 — арретир гальванометра; 11 — корректор механического нуля

15% концентрации, со всеми имеющимися в фотоэлектроколориметре светофильтрами. Вычерчивают график светопропускания, откладывая по горизонтальной оси длины волн, соответствующие максимуму светопропускания светофильтров, а по вертикальной оси — значения оптической плотности.

Тот светофильтр, при котором величина оптической плотности будет наибольшая, наиболее пригоден для измерения оптической плотности исследуемого окрашенного раствора⁵⁰.

⁵⁰ Ориентировочно светофильтр можно выбрать по дополнительному цвету к окраске раствора:

окраска раствора

фиолетовая
синяя

светофильтр

зеленый, красный;
желтый, красный;

2. Проверяют правильность установки осветителя. Отключают рукояткой защитные шторки, прикрывают светофильтры паниростной бумагой и рассматривают изображение нити лампы на бумаге. Это лучше делать, включив рукояткой 6 нейтральный светофильтр № 1.

Изображение нити осветителя должно быть четким и резко сфокусированным в виде спирали в центре светофильтра. Если этого нет, исправляют положение лампы регулировочными винтами.

3. Выбирают светофильтр. Для этого производят измерение оптической плотности двух окрашенных эталонных растворов средней концентрации, отличающихся друг от друга на 10—

Измерение оптической плотности раствора производят следующим образом. Включают гальванометр рукояткой 4, имеющей три положения: 0 — гальванометр выключен; 1 — гальванометр включен на малую чувствительность; 2 — гальванометр включен на большую чувствительность, в положение 1. Ставят арретиры 10 в положение «открыто» и проверяют положение механического нуля стрелки корректором 9.

Устанавливают стрелку гальванометра на нулевое деление шкалы, что всегда делают при включении гальванометра на малую чувствительность, подводя ее к нулю сначала рукояткой 7, а затем рукояткой 8, чтобы полностью компенсировать фототоки. Переключают гальванометр в положение 2 и проводят установку стрелки на ноль в той же последовательности.

Выключают гальванометр, переводя его в положение «0» и ставят светофильтр рукояткой 6, и кювету с нулевым раствором. При смене светофильтров и кювет всегда рукоятку 4 из положения 2 переключают в положение «0».

Устанавливают прибор на ноль по нулевому раствору. Для этого на пути обоих световых потоков помещают кюветы с нулевыми растворами. В качестве нулевого раствора может быть дистиллированная вода или раствор кислоты, каким пользуются при приготовлении эталонных растворов, или же какой-либо органический растворитель, если он используется при определении (например, микроэлементов).

При выборе светофильтра в качестве нулевого раствора используют обычно дистиллированную воду, которую наливают в кюветы с рабочими гранями длиной 20 мм или иной длины.

Помещают кюветы с нулевым раствором в фотоколориметр. Обе кюветы должны быть установлены в кюветодержателях на одинаковом расстоянии от входного отверстия и быть обращены к источнику света одной и той же гранью. Рабочие грани кюветы перед измерением следует протереть фильтровальной бумагой или чистой мягкой тканью. Чтобы не загрязнить их, нельзя касаться граней пальцами ниже уровня жидкости.

Установив кюветы с нулевым раствором, закрывают фотоколориметр крышкой и включают гальванометр с помощью рукоятки 4, переключая ее на малую чувствительность 1. Компенсируя фототоки клиньями 7 и 8, подводят стрелку гальванометра к нулю, переключают в положение 2 и проводят компенсацию клиньями в той же последовательности, после чего проводят точную уста-

зеленая
желтая
красная

красный, оранжевый;
синий, фиолетовый;
зеленый, синий.

При фотоэлектрометрических определениях полагается не ограничиваться только названием цвета используемого светофильтра, а обязательно указать длину волны, соответствующую максимуму его светопоглощения (табл. 7). Поэтому необходим выбор светофильтра, как это описано в тексте.

новку стрелки гальванометра на нуль его шкалы с помощью корректора.

Выключают гальванометр, так как надо одну из кювет с нулевым раствором заменить кюветой с окрашенным раствором, т. е. переводят его в положение «О» и производят эту замену, после чего проводят измерение оптической плотности окрашенного раствора.

Измерение оптической плотности окрашенного раствора можно провести по правому или левому барабану. Измерение по правому барабану более точное и ниже дается описание его выполнения. Левым барабаном пользуются в том случае, когда имеют дело с такими растворами, оптическая плотность которых превышает 0,52. Измерение по левому барабану описано в инструкции к прибору.

Измеряют оптическую плотность раствора по правому барабану. Индекс правого барабана устанавливают на нулевое деление красной шкалы оптической плотности. На пути правого светового потока ставят кювету с окрашенным раствором.

Включают гальванометр сначала на малую 1, затем на большую 2 чувствительность. Вращая правый барабан, устанавливают гальванометр на нулевое деление его шкалы и делают отсчет величины оптической плотности окрашенного раствора по красной шкале правого барабана.

Выключают гальванометр, переводя его в положение «О», индекс барабана ставят на нуль и заменяют светофильтр, чтобы определить величину оптической плотности при другом светофильтре. Так поступают со всеми светофильтрами, чтобы получить величины их светопропускаемости и вычертить график для выбора светофильтра.

4. Выбирают кювету. После того как выбран светофильтр, производят выбор кюветы с тем, чтобы с одной и той же кюветой и одним и тем же светофильтром (выбранным) можно было провести измерения величины оптической плотности серии эталонных растворов для построения калибровочного графика.

К каждому фотоэлектроколориметру прилагаются два набора кювет с расстояниями между рабочими гранями: 1—3—5—10—20—30—50 мм. Предварительный выбор кюветы проводят по интенсивности окраски раствора. Малые кюветы используют для темноокрашенных растворов (1—3 мм), большие кюветы с толщиной просматриваемого слоя 30—50 мм — для слабоокрашенных растворов и кюветы с рабочими гранями 10—20 мм — для среднеокрашенных. Но неизвестно, какая одна из кювет будет пригодная для измерения эталонных и испытуемых растворов при данном определении. Поэтому и необходимо провести выбор кюветы.

Берут из эталонной серии раствор с наибольшей концентрацией и измеряют величину его оптической плотности во всех кю-

ветах. Ту кювету, в которой величина оптической плотности оказалась наибольшей, но не более $D=1,0-1,2$ используют для дальнейших измерений.

5. Измеряют оптическую плотность эталонных и испытуемых растворов. Измерение оптической плотности эталонных растворов начинают с раствора наименьшей концентрации. Обмывают кювету два раза измеряемым раствором и затем заполняют до той метки, которая на ней имеется. Измерение ведут по правому барабану в той последовательности, как описано выше, а именно:

1) выключают гальванометр, ставя рукоятку 4 в нулевое положение;

2) на пути обоих пучков света ставят кюветы с нулевым раствором;

3) индекс правого барабана устанавливают на нулевое деление шкалы оптической плотности (красная);

4) включают гальванометр в положение 1 и подводят стрелку гальванометра к нулевому делению сначала рукояткой 7 (большая), затем рукояткой 8 (малая). Переключают гальванометр в положение 2 и устанавливают стрелку на нуль рукоятками 7 и 8 в той же последовательности (сначала 7, затем 8);

5) выключают гальванометр и на место правой кюветы с нулевым раствором ставят кювету с окрашенным раствором;

6) включают гальванометр и, вращая правый барабан, подводят стрелку гальванометра к нулю. Установив нуль, делают отсчет величины оптической плотности по красной шкале. Измерение проводят в 3-кратной повторности;

7) по окончании работы арретир гальванометра переключают в положение «закрыто» и рукоятку 4 ставят в положение «О».

Кюветы обмывают дистиллированной водой, вытирают снаружи фильтровальной бумагой или чистой тканью, высушивают, опрокинув на лист фильтровальной бумаги, и хранят чистыми и сухими.

При длительной работе необходимо выключать прибор на 10 мин через каждый час. При кратковременных перерывах световые потоки следует перекрыть шторкой.

По полученным результатам измерения величины оптической плотности эталонных и анализируемых растворов вычисляют концентрацию определяемого вещества графическим, расчетным или табличным методом.

ГРАФИЧЕСКИЙ МЕТОД

Графический метод вычисления концентрации определяемого вещества в растворе заключается в том, что по величине оптической плотности эталонных растворов вычерчивают калибровочный график и по этому графику находят концентрацию определяемого вещества, предварительно измерив его плотность.

Измерение оптической плотности эталонных и анализируемых растворов должно быть проведено с одним и тем же светофильтром, в одной кювете, с одним нулевым раствором и из мерных колб одинаковых объемов. В случае замены светофильтра или кюветы, измерения должны быть проведены заново и вычерчен новый график.

На каждом графике должно быть указано, для какого элемента или его соединения он составлен, с каким светофильтром и в какой кювете (длина рабочей грани), а также с каким нулевым раствором проведены измерения оптической плотности, на какой объем рассчитана концентрация эталонного раствора, т. е. указать объем мерных колб серии эталонных растворов — 100, 50 или 25 мл.

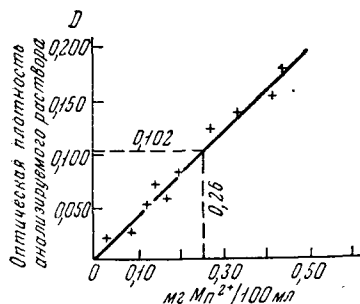


Рис. 30. Калибровочный график для фотоэлектроколориметрических измерений

Калибровочный график вычерчивают на миллиметровой бумаге, откладывая по оси ординат величины оптической плотности эталонных растворов, а на оси абсцисс — концентрацию этих растворов, после чего проводят прямую от начала координат через пересечение перпендикуляров, восстановленных из отложенных на оси абсцисс и на оси ординат точек.

Теоретически все точки должны лежать на прямой. Однако вследствие неизбежных ошибок ряд точек не попадает на нее и отклоняется от прямой в ту или другую сторону. В этом случае калибровочную линию проводят так, чтобы она проходила по возможности ближе к нанесенным на графике точкам (рис. 30).

Определение концентрации вещества в анализируемом растворе по калибровочному графику проводят следующим образом. Измерив оптическую плотность анализируемого раствора, находят на оси ординат точку, соответствующую данному значению оптической плотности. Проводят из нее линию, параллельную оси абсцисс до пересечения с калибровочной линией, и опускают из этой точки перпендикуляр на ось абсцисс. По точке пересечения перпендикуляра с этой осью отсчитывают концентрацию определяемого вещества в данном растворе и пересчитывают ее обычно на 100 г почвы.

Калибровочным графиком можно пользоваться долго, периодически проверяя его по трем-четырем эталонным растворам.

РАСЧЕТНЫЙ МЕТОД

Концентрацию испытуемого раствора $C_{\text{исп}}$ можно вычислить по величине оптической плотности эталонного раствора, близкого

с ним по окраске, поскольку оптическая плотность растворов, измеренная в одинаковых кюветах, прямо пропорциональна их концентрации.

Расчет ведут по формуле
$$\frac{D_{\text{исп}}}{D_{\text{этал}}} = \frac{C_{\text{исп}}}{C_{\text{этал}}},$$

откуда
$$C_{\text{исп}} = \frac{D_{\text{исп}} \cdot C_{\text{этал}}}{D_{\text{этал}}}.$$

Этот метод более точный, чем метод графика, но значительно уступает ему по скорости получения результатов и им пользуются лишь в некоторых случаях, когда требуется какая-либо проверка.

ТАБЛИЧНЫЙ МЕТОД

В производственных лабораториях в настоящее время вместо калибровочного графика часто пользуются градуировочными таблицами. Такими таблицами особенно удобно определять концентрацию вещества, когда анализируются различного рода вытяжки из почв или ведется исследование лизиметрических вод, или же изучается питательный режим почвы, т. е. в том случае, когда амплитуда колебания концентрации в растворе небольшая.

Табличный метод состоит в том, что по данным, полученным при измерении оптической плотности, составляются таблицы, в которых указано, какое количество определяемого вещества в процентах, миллиграммах или миллиграмм-эквивалентах соответствует той или иной величине оптической плотности раствора данного вещества.

Чтобы вычислить такие таблицы для валового анализа минеральной части почв, необходимо брать одну и ту же строго определенную навеску для сплавления, один и тот же объем мерной колбы для фильтрата от кремневой кислоты и одну и ту же аликвотную часть этого фильтрата для анализа; кроме того, следует вычислить значения оптической плотности для нескольких кювет с разной длиной рабочей грани.

При использовании табличного метода расчета в анализе различных вытяжек, при составлении градуировочных таблиц требуются определенное отношение почвы к растворителю, определенная величина навески и определенный и постоянный объем аликвотной части, используемый для анализа.

ВИЗУАЛЬНАЯ КОЛОРИМЕТРИЯ

Визуальными называют методы определения концентрации вещества путем визуального сравнения интенсивности окрасок двух растворов, из которых один содержит известное количество определяемого вещества.

Существуют следующие методы визуальной колориметрии: 1) метод стандартных серий или колориметрической шкалы; 2) метод колориметрического титрования или дублирования; 3) метод уравнивания или оптического уравнивания.

МЕТОД СТАНДАРТНЫХ СЕРИЙ ИЛИ КОЛОРИМЕТРИЧЕСКОЙ ШКАЛЫ

Метод стандартных серий заключается в том, что сравнивают окраску испытуемого и эталонного раствора в пробирках, одинаковых по объему и по качеству стекла.

Методом шкалы широко пользуются при выполнении массовых анализов в малооборудованных лабораториях и в экспедиционных условиях. Этим методом часто определяют рН солевых вытяжек из кислых почв, а также используют его при определении содержания в почве подвижных форм различных элементов, т. е. при анализе разных почвенных вытяжек. В этом случае удобны шкалы из нецветящихся минеральных солей, что упрощает анализ и обеспечивает его быстрое выполнение.

Подчинение колориметрируемых растворов закону Бугера — Ламберта — Бера в этом случае не обязательно, что является положительной стороной метода шкал. Недостатком этого метода следует признать его малую точность и трудность сравнения оттенков некоторых окрашенных растворов.

При колориметрировании по цветной шкале следует соблюдать следующие правила.

1. Пробирки для образцовой цветной шкалы должны быть изготовлены из бесцветного стекла одинаковой толщины и диаметра. Удобно пользоваться пробирками с плоским шлифованным дном.

2. При использовании органическими растворителями пробирки должны быть с шлифованными стеклянными пробками.

3. Перед началом работы пробирки следует чисто вымыть и высушить, проградировать на определенный объем и перенумеровать.

4. Отмеривать эталонный раствор необходимо микробюреткой или измерительной пипеткой.

5. Концентрация эталонных растворов в пробирках должна быть близка к концентрации определяемого вещества в анализируемом растворе.

6. Порядок приливания реактивов должен строго соответствовать прописной методике, по которой ведут определение.

7. Окраску эталонных и испытуемых растворов необходимо сравнивать в определенном интервале времени, требующемся для максимального развития окраски.

МЕТОД КОЛОРИМЕТРИЧЕСКОГО ТИТРОВАНИЯ

Для проведения колориметрического титрования берут два чистых цилиндра или пробирки, одинаковых по форме, емкости и качеству стекла. В одну пробирку помещают окрашенный раствор; в другую — наливают дистиллированную воду и все необходимые реактивы. Уравнивают объем воды с объемом испытуемого раствора, после чего при тщательном помешивании в пробирку с водой и реактивами прибавляют из микробюретки эталонный раствор с известным содержанием определяемого компонента, до получения окраски, идентичной по интенсивности с окраской испытуемого раствора (рис. 31). Если объем титрованного раствора окажется больше испытуемого, последний разбавляют дистиллированной водой так, чтобы объем растворов в обеих пробирках был одинаков.

Отсчитав по бюретке объем затраченного на титрование раствора, вычисляют содержание определяемого компонента. Если требуется представить результаты определения в процентах, расчет ведут по формуле
$$K = \frac{c \cdot v \cdot 100}{g \cdot 1000} \cdot 100 = \%C_x,$$
 где C_x — содержание определяемого компонента в почве в процентах; c — содержание определяемого компонента в растворе, которым проводят титрование, т. е. титр эталонного раствора в миллиграммах; v — количество ml раствора, затраченного на титрование; g — навеска почвы в граммах, соответствующая объему испытуемого раствора; K — коэффициент пересчета на сухую навеску; 1000 — коэффициент пересчета миллиграммов в граммы, чтобы выразить результаты в процентах.

Когда требуется провести колориметрическое титрование нескольких растворов, их устанавливают в ряд в порядке возрастания интенсивности окраски. Титрование начинают с наиболее слабоокрашенного раствора.

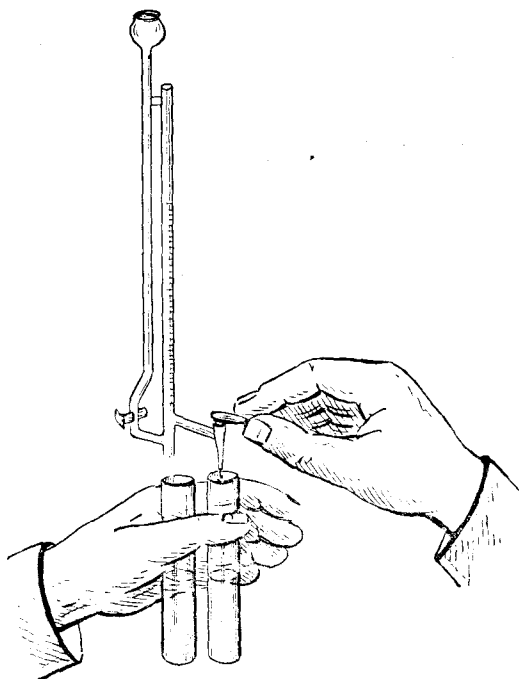


Рис. 31. Колориметрическое титрование

Колориметрическое титрование применяют в том случае, когда окрашенные соединения образуются быстро или полученная окраска неустойчива, как это имеет место в случае определения железа роданидным методом. Реакции, в которых окрашенные соединения образуются медленно (например, голубая синь при определении фосфора), непригодны для колориметрического титрования.

МЕТОД УРАВНИВАНИЯ

Определение концентрации вещества методом уравнивания основано на уравнивании интенсивности окраски исследуемого и эталонного окрашенных растворов.

Существуют разные приемы уравнивания, из которых более точным является уравнивание интенсивности окрасок в колориметре погружения.

Принцип работы колориметров погружения основан на визуальном уравнивании светопоглощения окрашенными растворами путем изменения толщины поглощающего слоя. Из колориметров, которыми пользуются в анализе почв, наиболее известен колориметр погружения типа Дюбоско.

В колориметре Дюбоско (рис. 32) свет, падающий на зеркало 1, отражается от него и проходит через эталонный и испытуемый растворы в стаканчиках 2. Выходя из раствора, свет попадает в стеклянные цилиндры 3 и, отражаясь через призмы 4, а также, проходя через линзу 5, попадает в глаз наблюдателя. При рассматривании через окуляр 6 поле зрения представляется в ви-

де круга, разделенного на две половины. Одна половина освещена лучами, прошедшими через эталонный, другая — через испытуемый раствор. Изменяя высоту слоя одного из растворов, можно достигнуть равенства окрасок обоих растворов.

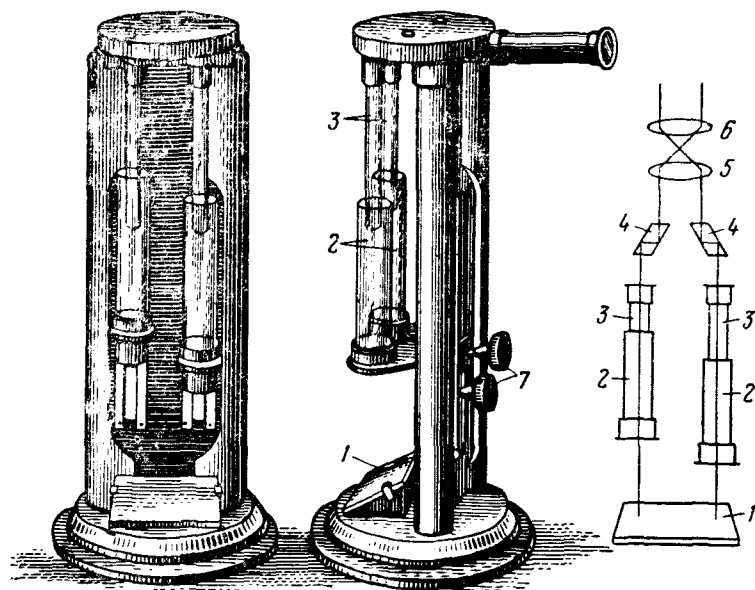


Рис. 32. Колориметр погружения типа Дюбоско и схема хода лучей в нем: 1 — зеркало; 2 — стаканчики; 3 — стеклянные цилиндры; 4 — призмы; 5 — линза; 6 — окуляр; 7 — кремальеры

Изменение высоты слоя раствора достигается поднятием или опусканием стаканчика при помощи кремальер 7, помещенных на задней стенке прибора. Перемещение стаканчиков изменяет глубину погружения цилиндров, т. е. изменяет толщину слоя растворов, через которые проходят световые лучи.

Толщину слоя растворов в каждом стаканчике измеряют при помощи шкалы, помещенной на задней стенке прибора. Пользуясь нониусом, отсчет делают с точностью до десятых долей миллиметра.

Метод уравнивания основан на законе Бера: $D = \epsilon c l$. Если $D_1 = \epsilon c_1 l_1$ и $D_2 = \epsilon c_2 l_2$, то после уравнивания окрасок $D_1 = D_2$. Следовательно, $c_1 l_1 = c_2 l_2$. Последнее равенство в случае, когда известна толщина слоя каждого из растворов и концентрация одного из них, позволяет вычислить концентрацию второго раствора: $c_2 = \frac{c_1 l_1}{l_2}$, или $c_2 = c_1 \cdot \frac{h_{\text{этал}}}{h_{\text{исп}}}$,

так как толщина слоев растворов при одинаковой интенсивности окраски обратно пропорциональна концентрациям этих растворов.

Порядок работы с колориметром погружения

1. В чистые стаканчики колориметра наливают дистиллированную воду примерно до половины их высоты, ставят в опущенные «до отказа» гнезда и, действуя кремальерами, поднимают стаканчики так, чтобы погружательные цилинд-

ры были опущены в воду на одинаковую глубину (проверяют по измерительной шкале). Если освещенность правой и левой половины круга одинакова и линия раздела незаметна, источник света установлен правильно и оптическая система прибора в порядке.

2. Опускают гнезда до предела и в таком положении вынимают стаканчики из гнезд, иначе можно поцарапать погружательные цилиндры; выливают воду, протирают каждый стаканчик и цилиндр фильтровальной бумагой и 1—2 раза ополаскивают тем окрашенным раствором, который будет налит в этот стаканчик.

3. В левый стаканчик наливают до половины его высоты эталонный раствор; в правый — примерно такой же объем испытуемого раствора. Из серии эталонных растворов для колориметрирования берут тот, который по интенсивности окраски наиболее близок к испытуемому раствору.

4. Стаканчики ставят в гнезда и погружают цилиндр в эталонный раствор на произвольно взятую глубину, равную целому делению в средней части измерительной шкалы.

5. Цилиндр погружают в испытуемый раствор на такую глубину, при которой окраска обеих половин круга будет одинаковой⁵¹.

6. Записывают высоту эталонного и испытуемого растворов при достижении одинаковой интенсивности их окрасок с точностью до десятых долей миллиметра: десятые доли отсчитывают по нониусу.

Чтобы избежать ошибки при единичном наблюдении, еще два раза смещают положение цилиндра в испытуемом растворе, записывая каждый раз показания в момент полной уравниваемости окрасок. По произведенным трем отсчетам вычисляют среднюю высоту слоя испытуемого раствора.

7. Производят второе сравнение интенсивности окрасок, изменив высоту эталонного раствора. После второго измерения рекомендуется поменять стаканчики местами и сделать еще три отсчета при одном положении эталонного раствора. Содержание определяемого компонента в растворе вычисляют по среднему

значению величины отношения $\frac{h_{\text{этал}}}{h_{\text{исп}}}$.

8. В процессе колориметрирования надо следить, чтобы на цилиндрах не было пузырьков воздуха. С боковой поверхности пузырьки снимают фильтровальной бумагой, пузырьки на нижней грани осторожно выдавливают опусканием цилиндра. Перед погружением в другие растворы цилиндры обмывают дистиллированной водой и вытирают фильтровальной бумагой.

9. В работе с колориметром необходимо избегать сильного напряжения зрения. Через каждые 10—15 сек наблюдения следует дать глазам 1—2 мин отдых.

Глаза мало чувствительны к желтым и оранжевым лучам и наиболее чувствительны к зеленым и синим. Поэтому особенно трудно колориметрировать растворы, окрашенные в желтый цвет.

10. Величина отношения $\frac{h_{\text{этал}}}{h_{\text{исп}}}$ должна быть близка к 1 и не превышать 2, так как концентрация в эталонном и анализируемом растворах может различаться между собой не больше, чем в два раза. При выполнении массовых определений колориметрирование следует начинать со слабоокрашенных растворов. Сильноокрашенные растворы необходимо разбавить, учитывая степень разбавления при вычислении результатов анализа. Разбавление следует проводить не в цилиндрах колориметра, а в мерных колбах.

11. Зеркало не должно освещаться прямыми солнечными лучами. Сравнение окрасок следует производить на рассеянном свете.

12. По окончании работы стаканчики колориметра и цилиндры погружения следует вымыть дистиллированной водой и вытереть фильтровальной бумагой. Нужно тщательно протереть гнезда и другие металлические части колориметра, чтобы нигде не оставить ни одной капли жидкости. При колориметрировании

⁵¹ Погружать цилиндр в раствор следует осторожно, чтобы не раздавить дно. Если это случится, новое дно — стеклянный кружочек, приклеивают к пришлифованному концу цилиндра клеем БФ-2.

кислых растворов гнезда стаканчиков покрывают легким слоем вазелина для защиты металла от коррозии.

Хранить колориметр следует в футляре, чтобы защитить от пыли оптику прибора.

Содержание определяемых элементов при анализе почв выражают в процентах (валовое содержание) или в миллиграммах на 100 г почвы в случае определения подвижных форм элементов. В первом случае результаты колориметрических определений методом уравнивания вычисляют по формуле

$$C_x = C \frac{h_1 \cdot 100}{h_2 \cdot g \cdot 1000} \cdot K,$$

где C_x — содержание определяемого компонента в почве в %; C — содержание определяемого компонента в эталонном растворе в мг; h_1 — высота эталонного раствора в мм; h_2 — высота анализируемого раствора в мм; g — навеска воздушно-сухой почвы в г, соответствующая взятому для определения объема анализируемого раствора; 1000 — коэффициент пересчета миллиграммов в граммы; K — коэффициент пересчета воздушно-сухой почвы в сухую.

При выражении результатов в мг/100 г почвы коэффициент пересчета миллиграммов в граммы опадает.

Пример вычисления. Определение валового содержания P_2O_5 проведено в 10 мл фильтрата от кремневой кислоты из мерной колбы емкостью 250 мл, что соответствует 0,0412 г сухой почвы. Сравнение окраски проведено с эталоном, содержащим 0,04 мг P_2O_5 в 100 мл раствора. Высота эталонного раствора 50 мм, испытуемого 43,0 мм. Отношение $\frac{50}{43} = 1,16$.

$$\frac{0,04 \cdot 1,16 \cdot 100}{0,0412 \cdot 1000} = 0,11 \% P_2O_5.$$

В данном случае коэффициент K не вводится в расчет по той причине, что вычисление производится на вычисленную сухую навеску.

ПЛАМЕННАЯ ФОТОМЕТРИЯ

Пламеннофотометрический метод основан на измерении интенсивности излучения элементов, возбужденных нагреванием вещества в пламени. Метод считают одним из видов эмиссионного⁵² спектрального анализа.

Если раствор, содержащий соли, ввести в виде аэрозоля в пламя, то происходят следующие процессы: 1) испарение растворителя; 2) переход твердых частиц соли в газообразное состояние; 3) диссоциация газообразной соли на атомы; 4) ионизация атомов; 5) возбуждение атомов и молекул вновь образовавшихся соединений под влиянием столкновений с другими быстро движущимися частицами; 6) излучение кванта света при переходе атома или молекулы на более низкий энергетический уровень или в нормальное состояние⁵³.

Длина волны испускаемого излучения определяется разностью энергий атома в возбужденном и конечном состояниях: $E_2 - E_1 = h\nu$, где E_2 — энергия атома в возбужденном состоянии;

⁵² Эмиссия — излучение.

⁵³ Н. С. Полуэкто в. Методы анализа по фотометрии пламени, изд. 2. М., «Химия», 1967, а также Д. Н. Иванов. Пламеннофотометрические методы анализа растворов. Сб. «Агрохимические методы исследования почв», изд. 4. М., «Наука», 1965.

E_1 — энергия атома в конечном состоянии;
 h — постоянная Планка;
 ν — частота излучения.

Интенсивность излучаемого света I при отсутствии самопоглощения пропорциональна числу атомов h , излучающих свет в единицу времени, в единице объема и энергии кванта света:

$$I = nh\nu. \quad (1)$$

Механизм возбуждения, поскольку он является термическим, можно представить формулой Больцмана:

$$N_m = N_0 \frac{g_m}{g_0} e^{\frac{-E_m}{kT}}, \quad (2)$$

где N_m — число атомов в возбужденном состоянии;
 N_0 — общее число атомов элемента;
 g_m и g_0 — статистические веса атомов в возбужденном и нормальном состояниях;

E_m — энергия атома в возбужденном состоянии;

k — постоянная Больцмана;

T — абсолютная температура пламени.

Число атомов h в формуле (1) не равно числу атомов N_m в возбужденном состоянии, так как не все возбужденные атомы излучают свет. Если ввести коэффициент A_{mn} , характеризующий вероятность перехода возбужденного до состояния E_m атома в состояние E_n , то h будет равно $A_{mn}N_m$ и тогда

$$I_{mn} = A_{mn}N_0h \cdot \nu \frac{g_m}{g_0} e^{\frac{-E_m}{kT}},$$

т. е. в случае термического возбуждения основным фактором, определяющим интенсивность излучаемой спектральной линии при постоянной концентрации возбужденных атомов, является энергия возбужденного уровня и температура источника возбуждения. Величина I_{mn} тем больше, чем меньше энергия возбуждения E_m и чем выше абсолютная температура T источника возбуждения.

Если анализ ведут при постоянной температуре, почти все величины приведенного выше уравнения имеют постоянные значения.

Тогда $Y = a'N_0$, где константа $a' = A_{mn}h\nu_{mn} \cdot \frac{g_m}{g_0} \cdot e^{\frac{-E_m}{kT}}$, т. е. интенсивность излучения прямо пропорциональна числу атомов излучающего элемента в пламени. Допуская, что число атомов в пламени пропорционально их концентрации C в веществе, и заменяя N_0 на C , получают $Y = aC$.

Прямой линейной зависимости между интенсивностью излучения и концентрацией соблюдается только в узком интервале концентраций. Повышение концентрации элемента влечет за собой самопоглощение излучения, когда невозбужденные атомы поглощают часть излученной энергии. В результате интенсивность излучения

понижается. Это снижение интенсивности излучения можно до известной степени учесть, если ввести в уравнение эмпирический коэффициент $b < 1$, что было предложено Б. А. Ломакиным (1932). Тогда уравнение будет иметь вид $I = acb$ и может быть представлено как $\lg I = b \lg C + \lg a$ (3), где I — интенсивность излучения; C — концентрация элемента к пробе; a , b — константы, определяемые из опыта. Величина a зависит от перевода анализируемого вещества в газообразное состояние (она остается постоянной при данных условиях опыта для однородного вещества). Величина b зависит от самопоглощения возбужденных атомов внутри пламени.

Уравнение (3) представляет собой уравнение прямой линии. Такую прямую получают, откладывая по оси ординат $\lg I$, а по оси абсцисс $\lg C$. Тангенс угла наклона этой прямой равен b , а отрезок, отсекаемый по оси ординат, равен $\lg a$. График, подтверждающий зависимость интенсивности излучения элемента от его концентрации в пробе, представлен на рис. 35. Отклонение от прямой наблюдается при больших и малых концентрациях и объясняется в первом случае самопоглощением излучения, во втором — наличием ионизационного эффекта.

Методом пламенной фотометрии можно определить до 50 элементов, но практически им пользуются при определении только 10 из них, причем чаще всего этот метод используют для определения натрия, калия и кальция при анализе почв, горных пород, природных вод и растений, так как другие методы определения этих элементов трудоемки.

Поскольку натрий, калий и кальций, а также литий, цезий и рубидий возбуждаются значительно легче, чем другие элементы, для их возбуждения используют низкотемпературное пламя⁵⁴ (табл. 8).

Таблица 8
Температура сгорания некоторых газовых смесей

Г а з	Температура пламени в смеси	
	с воздухом	с кислородом
Ацетилен	2150	3100
Водород	2100	2750
Пропан	1925	2775
Светильный газ	1840	2730

При определении калия и натрия в почвенных вытяжках пользуются воздушно-пропан-бутановым, воздушно-бензиновым и воздушно-ацетиленовым пламенем. В работе с воздушно-ацетиленовым пламенем используют компенсационное устройство, а при от-

⁵⁴ Высокотемпературным пламенем считают пламя электрической дуги (5000—7000°) и пламя электрической искры (~ 10 000°).

сутствии его осаждают кальций в вытяжках щавелевокислым аммонием.

Для количественного определения элемента используют не все его линии, а так называемые «чувствительные» линии, которые наиболее интенсивны и исчезают последними при уменьшении содержания этого элемента в пробе. В табл. 9 приведены длины волн таких линий для тех элементов, которые можно определять методом пламенной фотометрии.

Таблица 9

Основные элементы, определяемые пламенной фотометрией*

Элемент	Обнаруживаемый минимум, мг/мл	Длина волны, нм	Потенциал ионизации, эв	Потенциал возбуждения, эв
Литий	0,01	670,8	5,39	1,90
Натрий	0,001	589,0	5,14	2,11
		589,6		2,10
Калий	0,01	766,5	4,34	1,62
		769,9		1,61
Рубидий	0,1	794,8	4,17	1,56
Цезий	0,1	852,1	3,89	1,46
Магний	5,0	383,0	7,04	—
		285,2		4,34
Кальций	0,06	422,7	6,11	2,93
		554,0		—
Стронций	0,1	460,7	5,89	2,69
		670,0		—
Барий	0,6	553,5	5,21	2,24
		455,4		2,72
		493,4		2,51
		870,0		—
Марганец	0,06	403,1	7,43	3,08
		403,4		3,08

* В. Б. Алесковский, В. В. Бардин, Е. С. Бойчинова, М. И. Булатов и др. Физико-химические методы анализа. М., «Химия», 1964, стр. 192

Определение кальция и магния методом пламенной фотометрии менее чувствительно и точно, чем определение калия и натрия. Кроме того, для определения кальция и магния требуется более высокая температура и более высокое качество оптики прибора. Поэтому при анализе почв метод пламенной фотометрии используется главным образом для определения калия и натрия.

Определение проводят без выделения определяемых элементов из раствора, что значительно ускоряет анализ. Однако присутствие в растворе посторонних элементов может вызвать систематические ошибки при определении калия и натрия, если даже спектры примесей не возбуждаются. Соотношение определяемых элементов также имеет значение: присутствие больших количеств ка-

лия оказывает влияние на результаты определения натрия и наоборот.

Влияние основного вещества и примесей на точность определения можно уменьшить путем применения стандартов, близких по составу к исследуемым образцам, а также введением в стандарты и пробы веществ, создающих определенные условия возбуждения.

Присутствие в растворе свободной HCl , H_2SO_4 и HNO_3 вызывает ослабление интенсивности линий натрия и калия. Поэтому при анализе кислотных вытяжек из почв необходимо подкислять также и стандартные растворы.

Метод анализа должен быть уточнен в зависимости от конкретных условий и требований к точности результатов. Так, например, присутствие в растворе 0,2%-ного магния приводит к завышенным результатам при определении тысячных долей процента калия и натрия и не влияет на результаты определения сотых долей процента этих элементов. Присутствие такого же количества кальция (0,2%) не влияет на определение сотых долей процента калия и завышает результаты при определении сотых долей процента натрия.

Пламеннофотометрические определения проводят с помощью особых приборов — пламенных фотометров. В практике аналитических работ по исследованию почв и растений пользуются разными типами пламенных фотометров: пламенным фотометром ГП-21, разработанным ЦКБ Министерства геологии и охраны недр, ПФ-1, разработанным ЦОКБ МСХ СССР, а также портативным пламенным фотометром ППФ-УНИИЗ, разработанным Украинским научно-исследовательским институтом земледелия и пламенным фотометром Цейса, модель III (ГДР).

Каждый пламенный фотометр состоит из следующих основных узлов: 1) источника возбуждения — распылителя, переводящего раствор в аэрозоль, и горелки, в пламени которой происходит возбуждение атомов; 2) светофильтра для выделения наиболее характерного для данного элемента излучения; 3) фотоэлемента, служащего приемником излучения и преобразователем его в электрическую энергию; 4) измерительного прибора — зеркального гальванометра или чувствительного микроамперметра⁵⁵.

Портативный пламенный фотометр типа ППФ-УНИИЗ (рис. 33) предназначен для определения натрия, калия и кальция в почвенных вытяжках. Наименьшая концентрация калия и натрия, а также кальция, определяемая пламенным фотометром ППФ-УНИИЗ, составляет 0,5 мг на 1 л или $5 \cdot 10^{-5}\%$, если пользуются ацетилено-воздушным пламенем, пропан-бутаном или смесью светильного газа с воздухом⁵⁶.

⁵⁵ Н. Г. Зырин и Д. С. Орлов. Физико-химические методы исследования почв. Изд-во МГУ, 1964.

⁵⁶ Портативный пламенный фотометр типа ППФ-УНИИЗ. Описание и правила пользования. Киев, 1962.

Прибор состоит из металлического корпуса 1, на стенках которого размещены все основные части: гальванометр 2 (микроамперметр М-95 со шкалой, разделенной на 150 делений); микрокраны игольчатого типа для тонкого регулирования подачи воз-

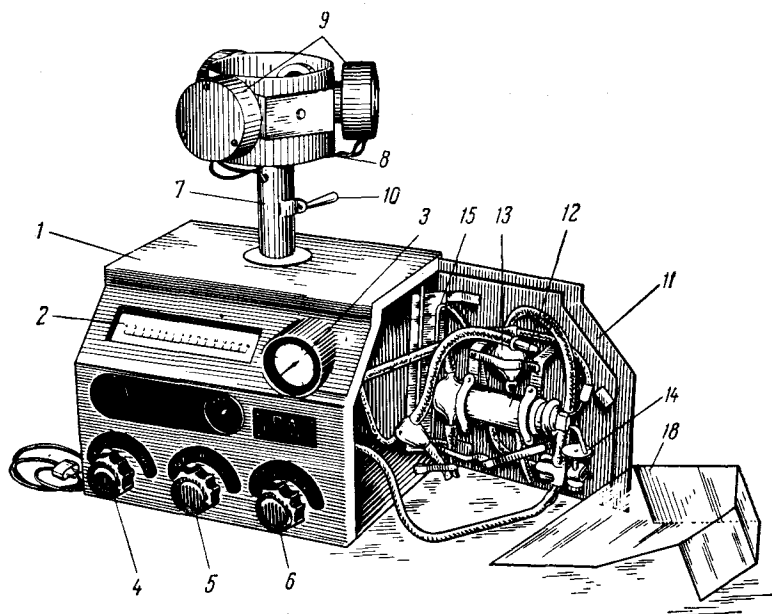


Рис. 33. Портативный пламенный фотометр ППФ-УНИИЗ

духа и газа; газовая и воздушная коммуникации; фильтры с пористой пластинкой; переключатель фототоков.

На передней стенке прибора размещены: малогабаритный манометр 3 типа МТ-60, ручки микрокранов для воздуха 4, газа 5 и переключателя фототоков 6 и ручка переключения чувствительности микроамперметра с индекса «арретир», 0,1 мка и 1 мка.

На крышке корпуса установлена вертикальная металлическая труба 7, внутри которой находится подвижная горелка. К верхней части трубы прикреплен цилиндрический держатель 8, с тремя фотометрическими ячейками 9. В каждой ячейке находится фотоэлемент, интерференционный светофильтр, диафрагма, отражающее зеркало и защитный тепловой экран.

Горелка перемещается по вертикали ручкой 10. Горелка представляет собой трубку с двумя сетчатыми перегородками и заканчивается сверху металлической насадкой, в которой высверлены 1- и 3-миллиметровые отверстия. К прибору прилагается набор насадок для питания горелки различными газами.

Приемниками излучения натрия или кальция служат селеновые фотоэлементы СФ-10, а для калия — сернистосеребряный фотоэлемент ФЭСС-УЗ.

На открывающейся вправо дверке 11 расположены: распылитель 12, соединенный со смесителем 13, подставка 14 для чашечки

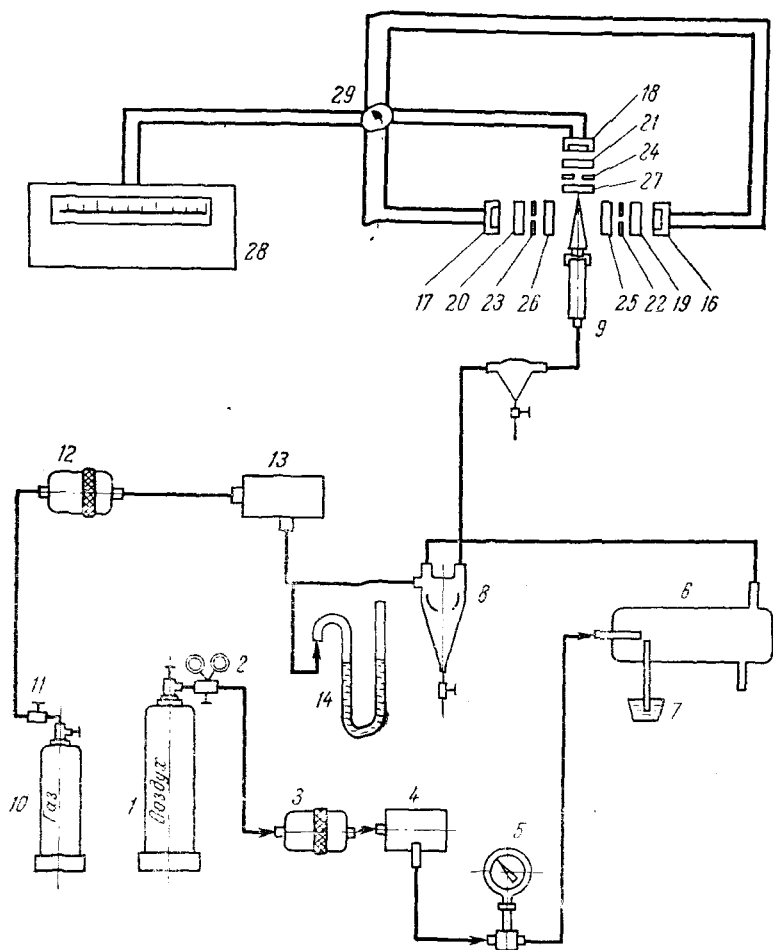


Рис. 34. Схема портативного пламенного фотометра ППФ-УНИИЗ

с исследуемым раствором, жидкостный манометр 15 для измерения давления газа и защитное устройство 18. В нерабочем состоянии защитное устройство снимают и дверку закрывают.

На задней съемной стенке прибора имеются отверстия для штуцеров, через которые прибор питают воздухом и газом, и для колодки со шнуром от микроамперметра.

Схема пламенного фотометра ППФ-УНИИЗ показана на рис. 34. Сжатый воздух или смесь азота и кислорода поступает из баллона 1 через редуктор 2, фильтр 3, микрокран 4 в распылитель 6. Давление воздуха при входе в распылитель измеряют манометром 5. Давление воздуха не должно быть более 1,0—1,5 атм.

Под действием струи воздуха анализируемая жидкость из чашечки (или стаканчика) 7 засасывается в распылитель и превращается в аэрозоль, который, проходя через смеситель 8 и каплеуловитель, освобождается от крупных частиц и поступает в горелку 9.

Горючий сжиженный газ — пропан-бутановая смесь или ацетилен — поступает из баллона 10 через редуктор 11, фильтр 12, микрокран 13 и смеситель 8, который одновременно выполняет функцию каплеуловителя⁵⁷. В смесителе газ смешивается с аэрозолем и далее поступает через каплеуловитель в горелку 9. Давление газа измеряют посредством U-образного жидкостного манометра 14.

Газовоздушная смесь, зажженная у выхода горелки, образует конус пламени 15. В этом пламени распыленное исследуемое вещество излучает свет, так как атомы, поглощая тепловую энергию, переходят в возбужденное состояние, т. е. некоторые электроны их переходят на более удаленные от ядра орбиты. После этого совершается обратный процесс — переход электронов на более близкие к ядру орбиты, сопровождаемый выделением энергии в виде лучей с определенной длиной волны.

Для определения натрия используют волну длиной 589 нм, кальций определяют по волне 615 нм и калий по волне 766 нм, лежащей в инфракрасной области спектра. Указанные длины волн воспринимаются фотоэлементами 16, 17 и 18 после того, как они прошли через интерференционные светофильтры 19, 20, 21 и диафрагмы 22, 23 и 24. Фотоэлементы и светофильтры защищены от прямого действия теплового излучения пламени стеклянными экранами 25, 26, 27.

Фотоэлементы преобразуют световую энергию в электрическую; возникающий при этом электрический ток измеряют при помощи микроамперметра 28, к которому два фотоэлемента из трех подключены через электрический переключатель 29, пользуясь компенсационной схемой Д. Н. Иванова⁵⁸. Сущность этой схемы заключается в том, что суммарные фототоки, возникающие одновременно в фотоэлементах под действием эмиссии натрия (калия) и кальция, с одной стороны, и одного лишь кальция с другой, направлены навстречу друг другу и, таким образом, микроамперметр регистрирует алгебраическую сумму фототоков, величина ко-

⁵⁷ Газ подводится к прибору через входные штуцера на задней стенке прибора.

⁵⁸ Д. Н. Иванов. Пламенно-фотометрический метод определения кальция в растворах. «Журн. аналит. химии», 1954, т. IX, вып. 6, стр. 344.

торой соответствует в пределах концентрации содержания одного лишь натрия или калия в исследуемом растворе.

Если закрыть диафрагмой компенсационный фотоэлемент, предназначенный для измерения эмиссии кальция, то каждый из двух других фотоэлементов окажется подключенным к микроамперметру по прямой схеме.

По такой же схеме подключается к микроамперметру и компенсационный фотоэлемент, если переключить ручку электрического переключателя 29 в положение «Са».

Порядок работы на пламенном фотометре ППФ-УНИИЗ

1. Плотно (до упора) закрыть микрокран для воздуха и газа. Входные штуцера на задней стенке прибора присоединить с помощью резиновых шлангов к воздушной и газовой сети лаборатории. Если пользуются баллонами со сжиженным газом и сжатым воздухом, присоединяют штуцера к редукторам баллонов, после чего открывают соответствующие краны (или вентили) на коммуникациях и редукторах баллонов.

До включения прибора необходимо отрегулировать давление в выходной камере редуктора так, чтобы давление воздуха не превышало 1,0—1,5 атм, а давление газа — 40 мм водяного столба.

2. Открыть дверку прибора 11 и закрепить ее положение при помощи фиксатора. Проверить состояние стеклянных деталей и соединительных трубок, расположенных на дверке прибора. Присоединить к сливной трубке распылителя резиновый шланг и опустить его в установленный под столом фарфоровый стакан с запорным слоем воды высотой 20—25 см. Убедиться, что шланг не может самопроизвольно выскользнуть из стакана, а спускные резиновые трубки смесителя и каплеуловителя хорошо закрыты зажимами.

Следует иметь в виду, что негерметичность прибора, вызванная этими причинами, может привести к взрыву в приборе. Поэтому надо внимательно проверить целостность резиновых трубок и надежность соединений.

3. Заполнить U-образный манометр подкрашенной перманганатом водой до нулевой отметки. Закрыть диафрагмы фотометрических ячеек и установить защитную плексигласовую крышку на дверке.

4. Подставить под всасывающую трубку распылителя на столик 14 чашку или стаканчик с дистиллированной водой, чтобы отрегулировать «чистое» пламя, когда аэрозоль не содержит расщепленных веществ. Медленно вращая рукоятку «воздух» против часовой стрелки, установить по манометру давление в пределах 0,4—0,8 атм. Указанная величина давления достаточна для превращения засасываемой в распылитель воды в тонкий высокодисперсионный аэрозоль. Хороший распылитель быстро засасывает

воду и образует аэрозоль без крупных капель. Выбранное давление воздуха должно оставаться неизменным до конца работы.

5. Медленно вращая рукоятку «газ» против часовой стрелки, открыть доступ горючего газа в смеситель и горелку; спустя 10—20 сек после того, как давление газа достигнет 8—10 мм водяного столба (контролируется по U-образному манометру), поднести зажженную спичку к насадке горелки. Если пламя сдувается, увеличить давление газа. Если пламя не сдувается, а внутренние конуса его имеют вид белых или желтых нитей, давление газа уменьшают, пока внутренние конуса не примут ярко-зеленой окраски, а внешний конус пламени не начнет светиться голубовато-синеватым сиянием. Регулируя пламя, нельзя слишком сильно уменьшать давление воздуха, иначе распылитель перестанет засасывать раствор. Необходимо, чтобы пламя было устойчиво.

6. Отрегулировать пламя при введении в него раствора исследуемого вещества. Для этого ввести в пламя раствор одного из определяемых элементов, содержащий примерно 8—10 мг/л натрия, калия или другого элемента⁵⁹. Разарретировать микроамперметр, поставив ручку переключателя чувствительности на 0,1 мка. Раскрыть диафрагму соответствующей фотометрической ячейки полностью и поставить рукоятку переключателя фототоков (6 на рис. 33) в положение, соответствующее определяемому элементу, подключив таким образом тот или иной фотоэлемент к микроамперметру.

Осторожным регулированием давления газа (при помощи микророкрана) следует добиться максимального смещения вправо указателя микроамперметра.

Выбранное таким путем оптимальное давление газа, как и найденное до этого оптимальное давление воздуха, необходимо сохранять неизменным до конца измерений. При оптимальных условиях показания микроамперметра оказываются максимальными, т. е. указатель микроамперметра («зайчик») имеет наибольшее отклонение в пределах шкалы (120—130 делений).

7. Ручкой 10 установить положение горелки так, чтобы свет от внутренних зеленых конусов пламени не попадал прямо на светочувствительный слой фотоэлемента. Вершины внутренних конусов пламени должны быть опущены на 5—6 мм ниже кромки входного отверстия диафрагмы, регулирующей освещенность фотоэлементов. Горелка должна быть установлена в таком положении, при котором наблюдается максимальный отсчет микроамперметра.

8. Приготовить фотометрические ячейки и микроамперметр к работе. Фотометрические измерения следует начинать после 20 мин прогрева фотометрических ячеек, причем это прогревание надо вести при полностью открытых диафрагмах. Микроамперметр должен быть включен на низкую чувствительность (1,0 мка), а в

⁵⁹ Для этого используют какой-либо эталонный раствор.

пламя следует ввести раствор, содержащий 15—20 мг/л определяемого элемента.

Затем диафрагмы закрывают, распылитель хорошо промывают дистиллированной водой, а ручку микроамперметра переключают на высшую чувствительность (0,1 мка) и настраивают указатель микроамперметра на «нуль» (вращая головку корректора, находящуюся на его правой боковой стороне). В комнате, где установлен прибор, освещение должно быть рассеянным и слабым. Изменяя освещение комнаты шторой, находят условия, при которых влияние посторонних источников света на показание прибора минимально (0,1—0,2 мка).

9. Необходимо калибровать шкалу микроамперметра. Для этого ввести в распылитель эталонный раствор натрия или калия с максимальным для данной серии содержанием элемента. Вращая ручку диафрагмы, соответствующей фотометрической ячейки, устанавливают стрелку микроамперметра на максимальном делении шкалы. Заменить раствор в распылителе дистиллированной водой и установить стрелку микроамперметра на нуль; пользуются методом фотоэлектрической компенсации в случае, если в исследуемом растворе присутствует «третий» мешающий элемент. При отсутствии мешающего элемента установку производят обычным путем — вращением корректора прибора.

Метод фотоэлектрической компенсации, используемый для установки «нулевой» точки микроамперметра в случае присутствия мешающего элемента, например кальция, состоит в том, что поворотом ручки переключателя фототоков подключают к микроамперметру компенсационный фотоэлемент, воспринимающий эмиссию одного лишь мешающего элемента (кальция). Для этого следует раскрыть диафрагму компенсационной фотоэлектрической ячейки, поочередно ввести в пламя анализируемые растворы и отметить величину максимального показания микроамперметра.

Подобрать опытным путем (разбавлением) нулевой раствор соли мешающего элемента (нитрата или хлорида кальция), который при введении в пламя вызывает примерно такое же отклонение стрелки, какое было раньше отмечено для анализируемого раствора с наибольшим содержанием кальция. Продолжая подавать в распылитель нулевой раствор чистой соли, поворотом ручки переключателя фототоков подключают к микроамперметру соответствующую пару фотоэлементов, соединенных по дифференциальной схеме. В этом случае фототок, возбуждаемый эмиссией мешающего элемента (в данном случае кальция), отклоняет стрелку микроамперметра влево.

Диафрагмированием компенсационного фотоэлемента устанавливают стрелку на нуле, прекращая подачу нулевого раствора и подставляют под всасывающую трубку распылителя чашечку или стаканчик с дистиллированной водой. При этом положение стрелки не должно изменяться. Если же стрелка смещается, следует повторить настройку нуля с помощью диафрагмы и корректора микро-

амперметра, добиваясь того, чтобы стрелка микроамперметра оставалась на нуле при введении в пламя как дистиллированной воды, так и раствора мешающего элемента.

В дальнейшем необходимо строго контролировать постоянство исходного положения нулевой точки микроамперметра по дистиллированной воде и «нулевому» раствору мешающего элемента. При большом количестве кальция метод фотоэлектрической компенсации не дает возможности полностью устранить его мешающее действие при определении натрия⁶⁰. В таком случае кальций предварительно удаляют из раствора осаждением в виде оксалата.

При фотометрировании растворов, свободных от «третьего», мешающего элемента, диафрагма компенсационной фотометрической ячейки (ячейки мешающего элемента, в данном случае кальция) должна быть полностью закрыта и тогда на микроамперметр идет не разностный, а прямой ток от ячейки определяемого элемента.

10. Произвести фотометрические измерения заранее приготовленных эталонных растворов для построения калибровочного графика. Эталонные растворы должны содержать кроме определяемого элемента и другие вещества в количествах, примерно соответствующих содержанию их в исследуемых растворах (например, $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ при определении обменного калия, если вытеснение проводилось уксуснокислым аммонием). Эталонные растворы, содержащие точно известные весовые количества определяемого катиона (в мг/л), вводят поочередно в пламя, переходя от меньшей концентрации к большей.

По каждому раствору записывают показания прибора после того, как стрелка микроамперметра остановится. При переходе от одного раствора к другому промывать распылитель дистиллированной водой следует до тех пор, пока указатель микроамперметра не вернется в «нулевое» положение.

По окончании измерений построить калибровочный график, выражающий зависимость между показаниями микроамперметра в делениях шкалы и концентрацией (C) определяемого элемента в эталонных растворах в мг/л , откладывая по оси ординат показания

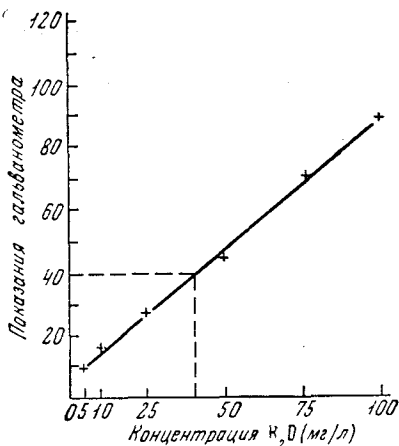


Рис. 35. Калибровочный график для пламеннофотометрических измерений

⁶⁰ При определении калия компенсацию по кальцию не проводят, поскольку длина волны его значительно отличается от кальция.

прибора, а по оси абсцисс — содержание определяемого элемента (рис. 35).

При анализе исследуемых растворов их вводят в пламя, делают отсчет по микроамперметру и по графику находят концентрацию определяемого элемента⁶¹.

Проверку калибровочного графика или отдельных его точек следует производить тем чаще, чем менее устойчивы условия возбуждения пламени (давление воздуха и газа, скорость поступления аэрозоля в пламя и т. д.), но не реже, чем через каждые 8—10 мин.

11. После каждого часа непрерывной работы следует продуть воздухом газо-воздушную систему прибора, чтобы удалить отдельные капли конденсата, могущие образоваться на стенках сосудов⁶². Для этого микрокран газовой коммуникации поворачивают вправо до упора и прекращают подачу раствора в распылитель. Закончив продувание, вновь зажигают горелку и регулируют ее пламя так, чтобы показания микроамперметра при введении одного образцового раствора (с максимальной концентрацией) или нескольких совпадали с теми отсчетами, по которым был построен калибровочный график (различия не должны превышать 5% измеряемой величины).

Рекомендуется всегда иметь под рукой эталонные растворы и время от времени контролировать по ним настройку прибора.

12. По окончании работы промывают систему дистиллированной водой, сливают конденсат из каплеуловителей и распылителя. Продувают систему воздухом и выключают прибор следующим образом: сначала следует прекратить доступ газа из баллона к прибору, затем закрывают по часовой стрелке до упора ручку правого микрокрана (с обозначением «газ»); при этом пламя гаснет. Лишь после этого следует завернуть по часовой стрелке ручку левого микрокрана (с обозначением «воздух»), закрыть все диафрагмы, заарретировать микроамперметр, отключить прибор от электросети, объединить газовую и воздушную коммуникации и закрыть дверку прибора.

Расчеты формулы пламеннофотометрических определений приведены на стр. 250, 313, 415.

⁶¹ Вычислить концентрацию анализируемого раствора можно без калибровочного графика по формуле

$$C_x = C_1 + \frac{a_x - a_1}{a_2 - a_1} \cdot (C_2 - C_1),$$

где C_x — концентрация анализируемого раствора; C_1 и C_2 — концентрации близких к анализируемому раствору эталонов, но таких, когда $C_1 < C_x < C_2$; a_x , a_1 и a_2 — показания гальванометра для анализируемого (a_x) и эталонных (a_1 и a_2) растворов. Расчет по формуле дает несколько большую точность, но требует больше времени, чем расчет по графику. Поэтому им пользуются при методических исследованиях и других точных работах.

⁶² Если в камере распылителя накопился конденсат, его можно выпустить, приподняв слегка шланг из стакана с запорным столбом воды. Вынимать совсем шланг из воды нельзя!

Техника безопасности при работе с пламенным фотометром

1. Нельзя приступать к работе с прибором без его изучения.
2. Обязательно должно быть установлено защитное устройство.
3. Не оставлять без присмотра прибор с действующей горелкой. Пользоваться только той насадкой для горелки, которая соответствует применяемому пламени газо-воздушной смеси.
4. При включении прибора строго соблюдать следующую последовательность:
 - а) установить защитное устройство,
 - б) включить воздух,
 - в) включить газ,
 - г) зажечь газо-воздушную смесь.
5. При обнаружении неисправности в работе прибора, утечки газа через неплотно соединенные части или повреждения газопроводов немедленно прекратить доступ газа в прибор, продуть систему воздухом и в случае необходимости проветрить помещение, после чего приступить к устранению повреждения.
6. Строго следить за состоянием газовых коммуникаций перед прибором и в приборе. Тщательно проверять работу зажимов на каплеуловителе и смесителе.
7. При выключении прибора нужно соблюдать такую последовательность:
 - а) выключить газ,
 - б) выключить воздух,
 - в) закрыть диафрагмы фотометрических ячеек;заарретировать микроамперметр и выключить питание осветительной сети.

СПЕЦИАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ПОДГОТОВКА ПОЧВЫ К ХИМИЧЕСКОМУ АНАЛИЗУ

Задачей химического анализа почв является получение данных для их химической характеристики. Эти данные нужны для решения теоретических и практических вопросов народнохозяйственного значения, для выявления генезиса и свойств почв, а также для установления агротехнических мероприятий по повышению плодородия почв.

Поскольку почвы различны по составу и свойствам, методы химического анализа их весьма разнообразны. Применение многочисленных методов химического исследования почв обусловлено не только особенностями почв, но и целями их исследования. Например, при изучении генезиса почв требуется знать общее содержание в них химических элементов — эти данные получают при выполнении валового анализа.

Валовое, или общее, содержание химических элементов в почве (богатство почвы) не служит, однако, показателем ее плодородия. К. Маркс писал: «...два земельных участка с одинаковым химическим составом почвы: и в этом смысле одинакового естественного плодородия могут быть различны по своему действительному, эффективному плодородию в зависимости от того, находятся ли эти питательные вещества в форме, в которой они лучше или хуже усваиваются, более или менее непосредственно пригодны для питания растений»⁶³.

При изучении обеспеченности почв питательными веществами пользуются методами, позволяющими определить в почве содержание таких форм соединений азота, фосфора и калия, которые доступны растениям и используются ими для питания.

Для химической характеристики почв при крупномасштабных

⁶³ К. Маркс. Капитал, т. III. М., Госполитиздат, 1955, стр. 664.

почвенных исследованиях рекомендуются следующие методы анализа⁶⁴.

В кислых почвах (подзолистые, серые лесные, бурые лесные, болотно-подзолистые и др.) определяют:

- 1) гигроскопическую воду;
- 2) содержание гумуса по методу Тюрина;
- 3) валовое содержание азота по Кьельдалю;
- 4) рН водной и солевой суспензии рН-метром или колориметрически;

5) обменный кальций и магний при вытеснении 1 н. раствором уксуснокислого аммония (метод Шолленбергер) и определении Ca^{2+} и Mg^{2+} комплексом III (трилон Б);

- 6) обменный водород по Гедройцу;
- 7) гидролитическую кислотность по Каппену;
- 8) обменную кислотность по Соколову (Дайкухара);
- 9) сумму обменных катионов по Каппену—Гильковицу.

В нейтральных почвах (черноземы, каштановые, коричневые и др.) определяют:

- 1) гигроскопическую воду;
- 2) содержание гумуса по методу Тюрина;
- 3) валовое содержание азота по Кьельдалю;
- 4) рН водной суспензии рН-метром или колориметрически; в некарбонатных почвах определяют также и рН солевой суспензии;
- 5) обменный кальций и магний по Шолленбергеру с определением кальция и магния комплексом III (в некарбонатных почвах).

В карбонатных почвах обменный кальций и магний часто рекомендуют определять методом Шмука, хотя этот метод, как и другие для таких почв, не дает вполне удовлетворительных результатов.

6) в карбонатных почвах определяют емкость поглощения по Бобко-Аскинази в модификации Грабарова и Уваровой;

7) при предположении солонцеватости почв определяют поглощенный натрий, вытесняя его по Гедройцу, или уксуснокислым аммонием (совместно с кальцием и магнием). Конечное определение натрия проводят пламеннофотометрическим методом;

8) в карбонатных почвах определяют CO_2 карбонатов;

9) в случае предположения о засоленности почв проводят предварительное качественное испытание на засоленность. В засоленных почвах проводят сокращенный анализ водной вытяжки — определяют: плотный остаток, HCO_3^- , CO_3^{2-} , SO_4^{2-} , Cl^- , Ca^{2+} и Mg^{2+} .

В солонцах и солончаках определяют:

- 1) гигроскопическую воду;
- 2) содержание гумуса по Тюрину;

⁶⁴ Руководство по составлению почвенных и агрохимических карт. М., «Колос», 1964.

- 3) рН водной суспензии рН-метром;
- 4) в засоленных почвах (качественная проба на засоленность!!) в водной вытяжке определяют: плотный остаток, HCO_3^- , CO_3^{2-} , SO_4^{2-} , Cl^- , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ , K^+ ;
- 5) в случае предположения солонцеватости почв определяют обменный натрий, вытесняя его по Гедройцу или уксуснокислым аммонием с конечным определением натрия пламенным фотометром;
- 6) емкость поглощения по Бобко-Аскинази в модификации Грабарова и Уваровой;
- 7) содержание гипса;
- 8) в карбонатных солонцах и солончаках, кроме того, определяют CO_2 карбонатов одним из существующих методов. При изучении генезиса почв основным методом для всех почв является валовый анализ.

Во всех указанных почвах наряду с химическими анализами определяют также механический состав по Н. А. Качинскому.

В торфяных и перегнойно-торфяных почвах, а также торфяных горизонтах других почв определяют:

- 1) гигроскопическую воду;
- 2) валовое содержание азота по Кьельдалю;
- 3) рН водной и солевой суспензии рН-метром;
- 4) гидролитическую кислотность по Каппену;
- 5) обменную кислотность по Соколову (Дайкухара);
- 6) потерю при прокаливании и анализ золы на содержание кальция, калия и фосфора.

Во всех почвах по профилю в пределах корнеобитаемого слоя (и особенно в пахотном и подпахотном горизонте окультуренных почв) определяют «условно усвояемые» растениями формы питательных веществ — азота, фосфора и калия, а также микроэлементов, если есть предположение об их недостатке или опыты с удобрением показали положительное действие этих элементов.

Образцы почв сдают для анализа в лабораторию по ведомости в воздушно-сухом состоянии. Лишь в исключительных случаях лаборатория может принять влажный или сырой образец, но его следует тотчас же высушить в хорошо проветриваемом и свободном от лабораторных газов (NH_3 , HCl и др.) помещении. В этом случае образцы распределяют по листу плотной оберточной бумаги слоем толщиной не больше 2 см, измельчая крупные комья почвы. Сверху образец прикрывают бумагой и оставляют в таком состоянии несколько дней, время от времени перемешивая.

Цель высушивания — прекращение в ней микробиологических процессов и связанного с ними биохимического изменения образца. К тому же воздушно-сухую почву легко просеивать через сито при подготовке ее к анализу. Такую почву можно хорошо перемешать при взятии средней пробы.

Поскольку при высушивании изменяется величина рН, гидролитическая кислотность, содержание некоторых обменных оснований и доступных растениям форм соединения азота и фосфора⁶⁵, при исследовании динамики питательных веществ, а также в некоторых других случаях, например при определении содержания в почве закисного железа, анализируют свежую, только что взятую в поле почву, что всегда указывается в описании методики.

Извлечение определяемых соединений из почвы проводят или разными вытяжками (водными, солевыми, кислотными или щелочными), или же почву разлагают сплавлением небольших навесок с углекислыми щелочами, обработкой фтористоводородной (плавиковой) кислотой или мокрым сжиганием другими кислотами ($\text{HCl} + \text{HNO}_3$, $\text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4$).

Подготовка почвы к химическому анализу. Образец почвы весом 600—750 г размещают на листе чистой оберточной или пергаментной бумаги и удаляют из него корни, включения⁶⁶ и новообразования⁶⁷. Дернину тщательно отряхивают от комочков почвы.

Крупные комки почвы разламывают руками или раздробляют в фарфоровой ступке пестиком с резиновым наконечником до небольших комков, диаметром 5—7 мм. Цель такого измельчения — получить более однородный образец и иметь возможность тщательно перемешать его при взятии средней пробы.

В производственных лабораториях измельчение почвенных образцов производят растирочной машиной.

Поскольку средняя проба должна характеризовать все свойства исследуемой почвы, на подготовку образца к взятию этой пробы следует обращать особое внимание.

Среднюю пробу лучше брать квартованием. Для этого измельченный дроблением образец после перемешивания располагают на бумаге в виде квадрата или прямоугольника и делят диагоналями (шпателем или линейкой) на четыре равные части (рис. 36а).

Две противоположные части (1 и 3) высыпают в картонную коробку для хранения на случай повторных или дополнительных определений. В коробку следует положить также этикетку образца и, кроме того, наклеить вторую этикетку на стенке коробки.

Из оставшейся на бумаге почвы в первую очередь берут лабораторную пробу для подготовки к определению перегноя и азота. Пробу берут до растирания почвы в ступке, так

⁶⁵ П. Г. Адерихин. Влияние высушивания почвы на подвижность ее составных частей. Сб. «Пробл. советск. почвовед.», № 6, 1938, стр. 107—116.

⁶⁶ Включениями называют тела, которые встречаются в почве, но не связаны с ней своим происхождением, например, галька, раковины, угли, кости животных и т. п.

⁶⁷ Новообразованиями называют скопления различных веществ, происхождение которых обусловлено генезисом почвы, например марганцевожелезистые конкреции, известковые журавчики, друзы гипса и т. д. Новообразования анализируют отдельно.

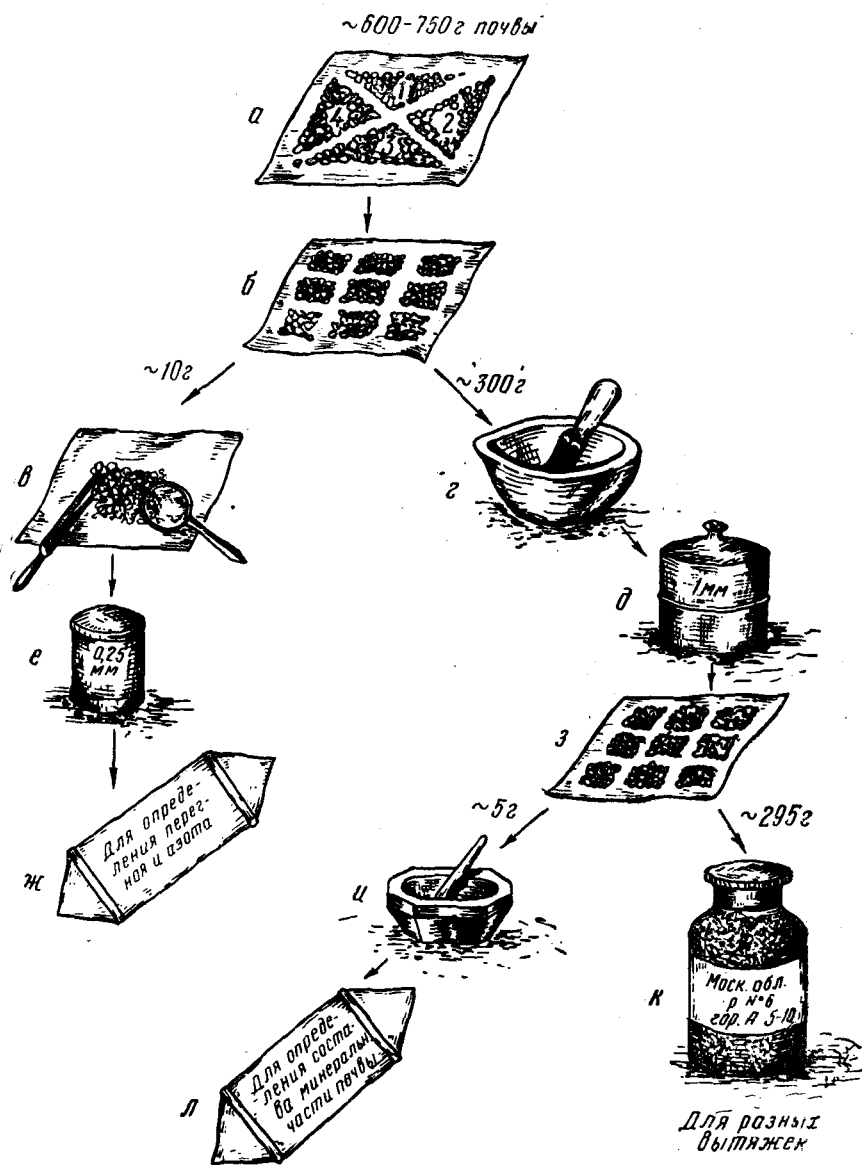


Рис. 36. Схема подготовки почвы к химическому анализу: а — квартование почвенного образца; б — взятие лабораторной пробы для определения углерода и азота; в — отбор корешков; г — просеивание через сито с отверстиями диам. 0,25 мм; ж — хранение пробы, подготовленной для определения углерода и азота; з — измельчение образца почвы в фарфоровой ступке; д — просеивание через сито с отверстиями диам. 1 мм; з — взятие лабораторной пробы на разложение почвы; и — растирание пробы в халцедоновой или агатовой ступке до пудры; л — хранение подготовленной для разложения почвы; к — хранение образца почвы, просеянного через сито с отверстиями диам. 1 мм

как при растирании остатки корней измельчаются настолько, что удалить их невозможно, поэтому результаты анализа получаются завышенными.

Лабораторная проба на определение углерода перегноя и азота. Наиболее крупные комки почвы раздавливают в фарфоровой ступке (рис. 37) до агрегатов не больше 3—5 мм в диаметре и смешивают на листе бумаги с более мелкими частицами почвы. Почву тщательно перемешивают и распределяют по листу ровным слоем толщиной 0,5 см в виде квадрата или прямоугольника.

Квадрат или прямоугольник делят горизонтальными и вертикальными линиями (шпателем или линейкой) на небольшие квадраты или прямоугольники площадью 3×3 см или 3×4 см.

Из каждого квадрата или через один берут ложкой или шпателем небольшое количество почвы, захватывая ее на всю глубину слоя.

Для определения углерода перегноя и азота требуется 5—10 г или немного меньше почвы. Если за один прием не удастся набрать это количество, почву перемешивают, снова делят на квадраты и опять берут пробу. Взятую пробу помещают на стекло с подложенной под него бумагой (для фона), тщательно отбирают корешки (под лупой), раздавливая комочки почвы пинцетом. При анализе почвы, взятой из дернового горизонта, где корешков особенно много, при отборе их иногда пользуются наэлектризованной стеклянной палочкой⁶⁸. Во многих лабораториях для отбора корешков пользуются специальными приборами.

После отбора корешков почву просеивают через сито с отверстиями диаметром 0,25 мм, что позволяет получить однородный



Рис. 37. Раздавливание крупных комков почвы в фарфоровой ступке

⁶⁸ Сухую стеклянную палочку натирают кусочком шерстяной или суконной ткани и быстро проводят палочкой над почвой, распределенной тонким слоем на стекле или бумаге. Мелкие корешки притягиваются к палочке. Необходимо следить, чтобы вместе с корешками к палочке не притягивались илстые частицы, что может происходить в том случае, если палочку держать слишком близко к почве.

образец почвы, обеспечивающий воспроизводимость повторных определений. Минеральные частицы почвы, остающиеся на сите (если диаметр их меньше 1 мм), растирают в ступке и присоединяют к той части почвы, которая прошла через сито. Пробу тщательно перемешивают и хранят в пакетике из бумажной кальки или пергамента с обозначением номера разреза и глубины горизонта.

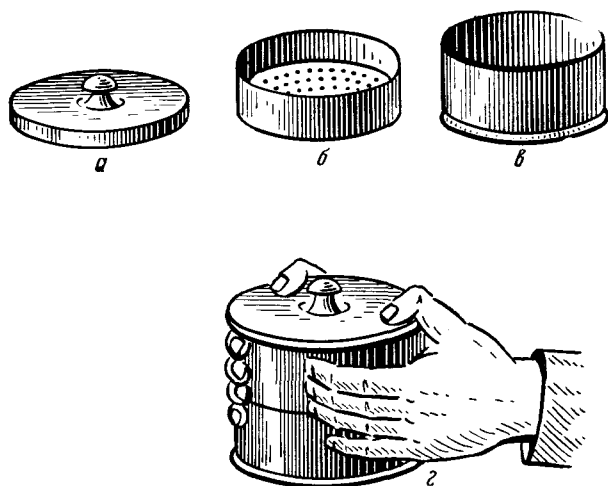


Рис. 38. Сито для просеивания почвы: а — крышка; б — ситовая часть; в — поддонье

Оставшуюся часть средней пробы (после взятия из нее лабораторной пробы на определение углерода перегноя и азота) по частям растирают в фарфоровой ступке пестиком с каучуковым наконечником. Пользоваться фарфоровым пестиком без такого наконечника не полагается, так как им можно растереть обломки пород и минералов и загрязнить почву осколками фарфора.

Почву в ступке растирают по возможности раздавливанием. Измельченный образец просеивают через почвенное сито. Почвенное сито состоит из крышки, которая защищает почву от распыления в момент просеивания, ситовой части, содержащей сетку с отверстиями диаметром в 1 мм и поддонья, служащего приемником просеянной почвы (рис. 38). Просеивание следует проводить, когда все части сита собраны. Открыть сито полагается спустя 1—2 мин после просеивания, чтобы дать пыли осесть и не потерять самую активную часть почвы — илстую фракцию.

Цель просеивания — отделение мелкозема от скелета почвы⁶⁹.

⁶⁹ Скелетом почвы называют обломки минералов и горных пород, остающиеся на сите с отверстиями диаметром 1 мм. Все, что проходит через это сито, называют мелкоземом. Для химического анализа почвы используют только мелкозем.

То, что остается на сите (если это не хрящ или гравий, а агрегаты почвы), снова высыпает в фарфоровую ступку, измельчают, как указано выше, и снова просеивают. Попеременное измельчение и просеивание проводят до тех пор, пока на сите останутся лишь частицы скелета, которые после промывания водой и высушивания взвешивают, если требуется узнать процентное содержание скелета почвы (что обычно делают при определении механического состава почвы). В агрохимических лабораториях, где анализируются тысячи образцов, просеивание и растирание почвы производят машинами.

Подготовка почв для вытяжек ограничивается просеиванием образца через сито с отверстиями диаметром в 1 мм. Если предполагается определить состав минеральной части почвы, т. е. провести ее валовый анализ, из просеянной почвы следует взять лабораторную пробу для растирания в агатовой, халцедоновой или яшмовой ступке. Могут быть использованы также ступки из фторопласта-4 (тефлона).

Взятие лабораторной пробы для определения состава минеральной части почвы. Просеянную через почвенное сито почву помещают на лист чистой бумаги, тщательно перемешивают, распределяют ровным слоем толщиной ~0,5 см, делят на мелкие квадратики или прямоугольники и набирают ~5 г почвы приемом, описанным выше.

Остаток почвы помещают в банку с притертой пробкой, коробку или пакет, где хранится просеянная почва. Кладут этикетку образца внутрь банки или коробки и снаружи делают соответствующую наклейку. Взятую пробу растирают в агатовой, халцедоновой или яшмовой ступке «до пудры», т. е. до частиц диаметром 0,2 мк.

С агатовыми и яшмовыми ступками следует бережно обращаться, особенно если ступка сделана из агата. Агат отличается большой твердостью и в то же время очень хрупок. При ударе пестика по краям ступки (с целью очистки пестика) кусочки агата откалываются, загрязняют почву и портят ступку. Поэтому ни в коем случае не разрешается очищать пестик постукиванием о края ступки.

По окончании растирания образца агатовые и яшмовые ступки, как и фарфоровые, не моют, а только вытирают полотенцем. Ступки выпускают разных размеров. Самая удобная для ручного растирания почвы — ступка диаметром 13 см. Агат меньше загрязняет образец, чем яшма и в некоторых случаях (например, при определении меди) растирание почвы ведут только в агатовой или халцедоновой ступке.

Количество почвы, растираемое за один прием, зависит от размера ступки. Обычно в ступку помещают 1—2 г. Излишняя загрузка ступки ведет к потере почвы (высыпается через край) или к ее загрязнению.

Растирание считается окончанным, если растертая почва не царапает кожу. Другой показатель полноты измельчения — образо-

важные пластинчатых агрегатов, поскольку у частиц диаметром меньше 0,2 мк силы сцепления весьма значительны. Почву, растертую в пудру, хранят в пакетиках из кальки или пергаменты с обозначением номера разреза и глубины горизонта. Эту почву используют для сплавления с углекислыми щелочами и разложения плавленой кислотой.

Другие определения, например определение степени обеспеченности почв питательными веществами, определение состава и содержания обменных катионов, кислотности почв, подвижных форм элементов, содержания водорастворимых солей и т. д., выполняют в образце почвы, пропущенном через сито с отверстиями диаметром в 1 мм. Поэтому во многих случаях подготовка почвы к анализу ограничивается просеиванием образца через почвенное сито с такими отверстиями.

Просеянную почву хранят в банках с притертой пробкой, в картонной коробке или в бумажном пакете. Следует иметь в виду, что при высыпании почвы из поддона происходит разделение частиц по их удельному весу. Вследствие этого на дно банки или коробки падает больше тяжелых частиц, а легкие располагаются сверху. Поэтому перед взятием навески образец необходимо хорошо перемешать.

ВАЛОВОЙ АНАЛИЗ ПОЧВ

Валовым анализом называют комплекс определений, позволяющих установить валовой, или элементный, состав почв, т. е. получить представление об общем содержании в почве химических элементов.

Данные валового анализа дают возможность проследить изменения в содержании химических элементов по почвенному профилю (по сравнению с почвообразующей породой) и выявить направление почвообразовательного процесса, т. е. установить генезис почв. Кроме того, результаты анализа позволяют установить запасы тех или иных элементов в генетических горизонтах почвенного профиля.

Валовой анализ включает определение гигроскопической воды, потери при прокаливании, содержания органического углерода и азота, а также содержания элементов, входящих в состав минеральной части почв. Результаты определения SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , TiO_2 , MnO , CaO , MgO , SO_3 , P_2O_5 , K_2O и Na_2O выражают количеством окислов. В карбонатных почвах, кроме того, определяют CO_2 карбонатов.

Результаты всех определений в валовом анализе представляют в процентном содержании окислов на сухую почву. Полученную величину пересчитывают затем на прокаленную почву. В некоторых случаях делают пересчет на бесперегонную (безгумусную) навеску. В карбонатных почвах результаты пересчитывают, кроме того, на бескарбонатную почву⁷⁰.

Определение гигроскопической воды, потери при прокаливании углерода и азота перегоя, а также CO_2 карбонатов проводят из отдельных навесок.

В зависимости от целей и задач исследования валовой анализ может быть полным, т. е. состоять из определений всех указанных выше окислов, или сокращенным. Большое число определений обуславливает длительность и трудоемкость валового анализа. Вы-

⁷⁰ Примеры всех пересчетов приведены на стр. 253—257.

полнение этого анализа требует максимального уплотнения рабочего времени, что достигается проведением нескольких аналитических операций одновременно, например во время выпаривания раствора для одного определения проводят фильтрование или титрование другого раствора.

Валовой состав почв зависит от состава почвообразующей породы и направления почвообразовательного процесса. Указанный анализ в настоящее время часто дополняют анализом растений. Такой сопряженный элементный анализ почв и растений имеет большое значение при изучении биологического круговорота веществ.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ГИГРОСКОПИЧЕСКОЙ ВОДЫ

Гигроскопической называют ту воду, которая поглощена почвой из воздуха и выделяется из нее в процессе высушивания при температуре 100—105°. Гигроскопическая вода находится в равновесии с парообразной водой атмосферы и характеризует влажность воздушно-сухой почвы⁷¹.

Содержание гигроскопической воды в почве зависит от количества перегноя и глинистых частиц в ней и служит косвенным показателем ее механического состава. Чем больше удельная поверхность частиц почвы, т. е. больше в ней глинистых частиц, тем выше содержание гигроскопической воды. Органоминеральные коллоиды адсорбируют на поверхности своих частиц воду из воздуха и потому присутствие коллоидов почвы увеличивает содержание гигроскопической воды.

Гигроскопическую воду определяют для характеристики почвы по содержанию этой воды, а также для пересчета результатов анализа воздушно-сухой почвы на «сухую» навеску.

При высушивании при температуре 100—105° почва теряет кроме гигроскопической воды адсорбированные газы (CO_2 , NH_3 и др.) и часть гидратной воды. Например, гипс $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ начинает выделять гидратную воду при температуре ниже 100°. Эта вода входит в величину потери в весе при высушивании, поэтому результаты определения гигроскопической воды в гипсоносных горючках оказываются несколько завышенными.

В заболоченных и болотных почвах количество гигроскопической воды может быть заниженным за счет окисления закисного железа и других недоокисленных соединений.

Выполнение определения. В предварительно высушенном⁷² и взвешенном сушильном стаканчике с притертой пробкой на анали-

⁷¹ Подробные сведения о формах воды в почве приведены в кн.: А. А. Роде. «Основы учения о почвенной влаге». Л., Гидрометеонздат, т. I, 1965; т. II, 1969.

⁷² Сушильные стаканчики (бюксы) перед определением гигроскопической воды не моют, а лишь вытирают сухим чистым полотенцем. На шлифованной части стаканчика и крышке графитовым карандашом ставят порядковый номер.

тических весах отвешивают 1—2 г воздушно-сухой почвы, пропущенной через сито с отверстиями диаметром 0,25 мм.

Стаканчики с почвой ставят *открытыми* в сушильный шкаф, нагретый до температуры 100—105°. При массовых определениях ста-

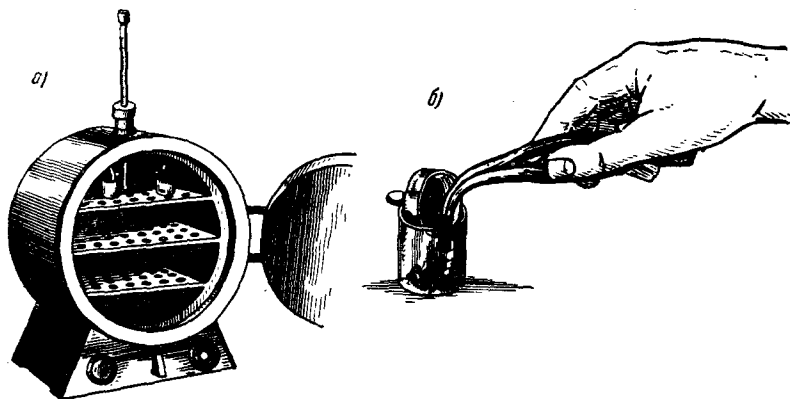


Рис. 39. Размещение сушильных стаканчиков в сушильном шкафу (а) и способ переноса их (б)



Рис. 40. Положение рук при переносе эксикатора

анчики с почвой ставят в шкаф в железных коробках, чтобы за дин прием вынуть их по окончании высушивания.

Почву высушивают в сушильном шкафу при указанной температуре в течение 5 час, все время следя за тем, чтобы температура не поднималась выше 105°. В процессе сушки нельзя накрывать шкаф и ставить в него новые стаканчики с почвой.

По окончании высушивания стаканчики вынимают из сушильного

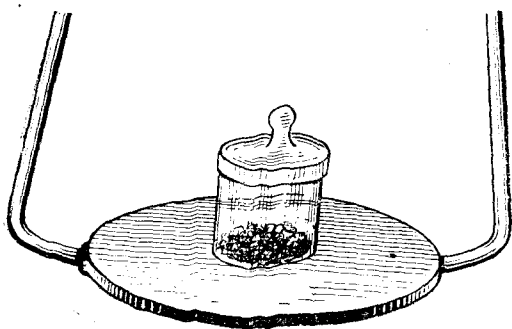


Рис. 41. Положение сушильного стаканчика на чашке весов при взвешивании

ного шкафа щипцами с каучуковыми наконечниками (рис. 39), закрывают крышками и ставят в эксикатор для охлаждения. Эксикатор переносят в весовую комнату, придерживая крышку большим пальцем, как показано на рис. 40. По охлаждении в течение 20—30 мин (продолжительность охлаждения зависит от загруженности эксикатора) стаканчики взвешивают на аналитических весах закрытыми (рис. 41) и по потере в

весе вычисляют содержание гигроскопической воды в почве. Если необходимо проверить полноту удаления воды, стаканчики с почвой вновь помещают в сушильный шкаф на 30 мин, охлаждают в эксикаторе и взвешивают.

Если второе взвешивание покажет уменьшение веса, почву еще раз высушивают 1,5—3 час. Высушивание прекращают, когда вес равен или больше предыдущего за счет окисления органических веществ в процессе высушивания. Истинным весом в этом случае считают наименьший предыдущий вес.

Высушивание до постоянного веса занимает много времени и потому определение гигроскопической воды во многих случаях ограничивается 5-часовым нагреванием при температуре 100—105°.

Определение гигроскопической воды проводят в 2-кратной повторности и вычисляют среднее из этих определений. Форма записи в журнале приведена на стр. 11.

Разница в весе до и после высушивания дает количество гигроскопической воды во взятой навеске. Содержание гигроскопической воды в почве вычисляют по формуле

$$\frac{a \cdot 100}{g} = \% \text{ гигроскопической воды,}$$

где a — потеря в весе; g — вес сухой, т. е. высушенной при 100—105° почвы.

Пример вычисления. Навеска воздушно-сухой почвы — 1,5167 г. Вес почвы после высушивания, т. е. сухой почвы, — 1,4890 г. Потеря в весе — 0,0277 г. Содержание гигроскопической воды равно $\frac{0,0277 \cdot 100}{1,4890} = 1,86\%$.

ПЕРЕСЧЕТ РЕЗУЛЬТАТОВ АНАЛИЗА ВОЗДУШНО-СУХОЙ ПОЧВЫ НА ПОЧВУ, ВЫСУШЕННУЮ ПРИ 100—105°

Результаты химического анализа почв во многих случаях вычисляют по отношению к сухой почве, т. е. к почве, высушенной при 100—105°. Такую почву неправильно называют иногда «абсолютно» сухой, так как в ней содержится вода, выделяемая высушиванием при более высокой температуре.

Необходимость пересчета вызывается тем, что количество гигроскопической воды в разных почвах и даже в разных горизонтах одной почвы разное, и потому результаты, вычисленные на воздушно-сухую навеску, несравнимы между собой. Надо исключить содержание гигроскопической воды, т. е. сделать пересчет на сухую почву.

Если результаты анализа вычислены на воздушно-сухую навеску, их пересчитывают на сухую почву умножением полученных данных на коэффициент $K = \frac{100}{100 - H_2O}$, или же $K = \frac{100 + H_2O}{100}$,

где H_2O — содержание гигроскопической воды в почве.

В том случае, когда в одной навеске определяют ряд элементов, например в валовом анализе минеральной части почв, удобнее сначала вычислить величину сухой почвы, взятой для сплавления, путем умножения воздушно-сухой навески на коэффициент $\frac{100 - H_2O}{100}$, а затем вычислять процентное содержание определяемых элементов непосредственно на сухую почву.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПОТЕРИ ПРИ ПРОКАЛИВАНИИ

Потерей при прокаливании называют убыль в весе при нагревании почвы до 900°. При прокаливании почва теряет воду, гумус, CO_2 карбонатов, адсорбированные газы и частично хлориды. Величиной потери пользуются для вычисления общего содержания минеральных веществ в почве, для вычисления содержания химически связанной воды и для пересчета содержания элементов минеральной части почвы на прокаленную навеску.

Выполнение определения. В доведенном до постоянного веса фарфоровом тигле на аналитических весах отвешивают 1,0000 г почвы, пропущенной через сито с отверстиями диаметром 0,25 мм.

Тигель с навеской почвы ставят в холодную муфельную печь, агрегуют печь до 900° и прокаливают почву при этой температуре 1 час, считая время с момента установления требуемой температуры.

Вынимают тигель из муфельной печи, ставят в эксикатор, закрывают крышкой и переносят эксикатор в весовую комнату. После 20—30 мин охлаждения тигель взвешивают без крышки.

Прокаленная почва гигроскопична и энергично поглощает водяные пары из воздуха. Поэтому сначала взвешивают тигель с прокаленной почвой с точностью сотых долей грамма, а затем уточняют вес при взвешивании после повторного прокаливания.

Повторное прокаливание проводят 10—20 мин. Тигель для повторного прокаливания можно ставить в нагретый муфель. При повторном взвешивании сначала на чашку весов кладут разновески, соответствующие весу, установленному при предыдущем взвешивании и только после этого быстро ставят на весы тигель из эксикатора и устанавливают точный вес прокаленной почвы перемещением рейтера. При увеличении веса за окончательный вес принимают наименьший.

Величину потери при прокаливании вычисляют по формуле

$$\frac{a \cdot 100}{g} \cdot K - c = \% \text{ п. п. н.},$$

где a — потеря в весе; g — навеска воздушно-сухой почвы, K — коэффициент пересчета на сухую навеску; c — гигроскопическая вода.

Пример вычисления. Навеска воздушно-сухой почвы — 1,0000 г. Вес прокаленного остатка — 0,9255 г. Потеря в весе составляет 1,0000—0,9255=0,0745 г. Содержание гигроскопической воды в почве равно 1,85%. Величина потери при прокаливании будет равна $\frac{0,0745 \cdot 100 \cdot 1,02}{1,0000} - 1,85 = 5,75\% \text{ п. п. н.}$, где 1,02 — коэффициент пересчета на сухую почву.

В засоленных карбонатных почвах в величину п. п. н. вносят поправку на содержание хлора в водной вытяжке.

ВЫЧИСЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ ХИМИЧЕСКИ СВЯЗАННОЙ ВОДЫ

Поскольку при вычислении п. п. н. вычитают гигроскопическую воду, всю другую потерянную воду считают химически связанной. Химически связанной водой называют кристаллизационную и конституционную воду. Кристаллизационная вода удаляется из почвы при нагревании до 300°; конституционная начинает выделяться при нагревании выше 300° и полностью удаляется из почвенных минералов при температуре 800—850°⁷³.

⁷³ Н. И. Горбунов, И. Г. Цюрупа, Е. А. Шурыгина. Рентгенограммы, термограммы и кривые обезвоживания минералов, встречающихся в почвах и глинах. М., Изд-во АН СССР, 1952.

Содержание химически связанной воды используют для пересчета данных валового анализа на безводную почву. Максимальное содержание этой воды приурочено к горизонту накопления полуторных окислов, минимальное — к горизонту накопления кремнезема.

В бескарбонатных почвах содержание химически связанной воды вычисляют по разности между величиной потери и содержанием перегноя. Например, потеря при прокаливании бескарбонатной почвы составляет 13,33%: содержание перегноя — 8,55%. Содержание химически связанной воды равно $13,33\% - 8,55\% = 4,78\%$.

В карбонатных почвах содержание химически связанной воды в гумусовых горизонтах находят по разности между величиной потери и содержанием гумуса, а также CO_2 карбонатов. Например, в верхнем горизонте карбонатной почвы потеря при прокаливании составляет 4,69%. Содержание гумуса в данном горизонте — 1,43%, содержание CO_2 карбонатов — 0,27%. Содержание химически связанной воды равно $4,69\% - (1,43\% + 0,27\%) = 2,99\%$.

В безгумусных горизонтах содержание химически связанной воды равно разности между величиной потери и CO_2 карбонатов. Например, в нижнем горизонте карбонатной почвы потеря при прокаливании равна 9,24%. Содержание карбонатов в этой почве — 6,05%, гумус отсутствует. Содержание химически связанной воды в такой почве равно $9,24\% - 6,05\% = 3,19\%$.

ВЫЧИСЛЕНИЕ ОБЩЕГО СОДЕРЖАНИЯ МИНЕРАЛЬНЫХ ВЕЩЕСТВ В ПОЧВЕ

Общее содержание минеральных веществ в почве узнают по разности, вычитая из 100% общего содержания всех компонентов почвы процентное содержание потери при прокаливании.

Например, потеря при прокаливании составляет 5,71%. Вычитая эту величину из 100% общего содержания всех веществ в почве, получаем минеральных веществ

$$100\% - 5,71\% = 94,29\%.$$

Общее содержание минеральных веществ называют также минеральным, или прокаленным, остатком.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОРГАНИЧЕСКОГО УГЛЕРОДА

$$\text{Ат. в. С} = 12,01; \log = 1,07954$$

Валовое содержание органического углерода в поверхностном горизонте почв колеблется от 0,11 до 5,99%; вниз по почвенному профилю оно снижается.

Накопление органического углерода в почве в виде перегноя или гумуса обусловлено деятельностью низших и высших растений. Поскольку органический углерод является важным фактором пло-

доредия, определение содержания его в верхних корнеобитаемых горизонтах почвы проводят при всех почвенных исследованиях.

Точные результаты определения органического углерода перегнойной почвы можно получить лишь сухим сжиганием его, учитывая количество выделившейся углекислоты. Впервые метод сухого сжигания органического углерода почвы разработан Г. Г. Густавсоном (1842—1908). В настоящее время этот метод можно применить с использованием более совершенных приборов, как ГОУ-1.

Кроме сухого сжигания существуют способы мокрого сжигания органических веществ почвы — метод Тюрина и метод Кнопа—Сабанина. В основе этих методов лежит окисление органических веществ хромовой кислотой. Полнота окисления их по методу Тюрина составляет 85—90% от величины сухого сжигания. Тем не менее этот метод широко используют в анализе почв благодаря его простоте и доступности.

Метод Кнопа—Сабанина менее удобен для массовых определений и потому почти не применяется в современных лабораториях.

Содержание органического углерода в почве обычно принято пересчитывать на содержание гумуса (перегноя), т. е. на общее содержание органических веществ в почве.

Пересчет углерода на гумус почвы производят, умножая процентное содержание углерода на коэффициент 1,724. Этот коэффициент предложен Э. Вольфом в 1864 г. на основании данных Шпренгеля и других авторов, установивших содержание углерода в гуминовой кислоте, равное в среднем 58%. Такое же содержание углерода было принято и для гумуса почвы в целом. Поэтому указанным коэффициентом пересчета широко пользуются и он приобрел международное значение.

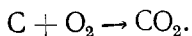
Однако допущение, что содержание углерода полностью соответствует содержанию гумуса в почве, вызвало и до сих пор вызывает сомнения ввиду сложного состава гумуса и неоднородности его в различных почвах. Следовательно, вычисление содержания гумуса на основании одного и того же коэффициента является условным приемом.

Исследования В. В. Пономаревой и Т. А. Плотниковой⁷⁴ показали, что содержание углерода в гумусе разных почв может колебаться от 45 до 55%, и потому указанный коэффициент следует признать заниженным для большинства типов почв СССР. Авторы предлагают при пересчете углерода на гумус пользоваться коэффициентом, равным 2, что к тому же и упрощает пересчет углерода на гумус.

⁷⁴ В. В. Пономарева, Т. А. Плотникова. Некоторые данные о степени внутримолекулярной окисленности гумуса разных типов почв (к вопросу о переводном коэффициенте с углерода на гумус). «Почвоведение», 1967, № 7.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ УГЛЕРОДА СУХИМ СЖИГАНИЕМ

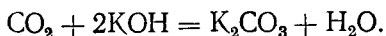
При сжигании навески почвы в токе кислорода при температуре 950° или выше углерод окисляется до двуокиси по уравнению:



Выделившийся углекислый газ количественно учитывают весовым или объемным методом и перечисляют на содержание углерода.

Газообъемное определение углерода

Газообъемное определение углерода проводят с помощью газоанализатора ГОУ-1, который используют при определении содержания углерода в стали и чугуне, а также может быть применено к анализу почв⁷⁵. С помощью этого аппарата сначала измеряют объем смеси $\text{CO}_2 + \text{O}_2$ после сжигания углерода, затем газовую смесь переводят в поглощающий сосуд с раствором КОН, который поглощает CO_2 :



Оставшийся кислород переводят в газоизмерительную бюретку (эвдиометр) и по разности между первоначальным объемом газов и объемом, полученным после поглощения CO_2 , находят по шкале бюретки процентное содержание углерода в навеске.

Установка для определения углерода газообъемным методом.

Газоанализатор ГОУ-1 является частью установки для определения углерода (рис. 42).

Установка состоит из газометра⁷⁶, наполненного кислородом 1, двух промывных склянок, одна из которых 2 наполнена 4%-ным раствором KMnO_4 в 40%-ном растворе КОН, другая 3 — концентрированной серной кислотой. Щелочной раствор с перманганатом служит для очистки кислорода от примеси CO_2 и органических соединений⁷⁷, серная кислота — для высушивания O_2 .

Очищенный и высушенный кислород поступает через кран 4 в фарфоровую трубку 5 для сжигания. Для этой цели используют неглазурованные и газонепроницаемые трубки № 7 или 8 длиной 750 мм с внутренним диаметром 18—20 мм. Концы трубки должны выступать из печи не менее чем на 160 мм с каждой

⁷⁵ Газоанализатор ГОУ-1 изготавливает завод Лаборприбор, г. Клин Московской области.

⁷⁶ Газометр наполняют кислородом из присоединенного к нему кислородного баллона (обязательно с редукционным вентилем!) или из кислородной подушки, наполненной кислородом в другом месте.

⁷⁷ Склянка с раствором перманганата одновременно служит счетчиком пузырьков кислорода, поступающего в трубку для сжигания.

стороны. Стеклянным краном 4 регулируют скорость поступления кислорода в трубку для сжигания.

Трубку помещают в электрическую печь 6, обеспечивающую температуру нагрева 950—1000°. Печь включают через трансформатор с терморегулятором 7 в сеть переменного тока.

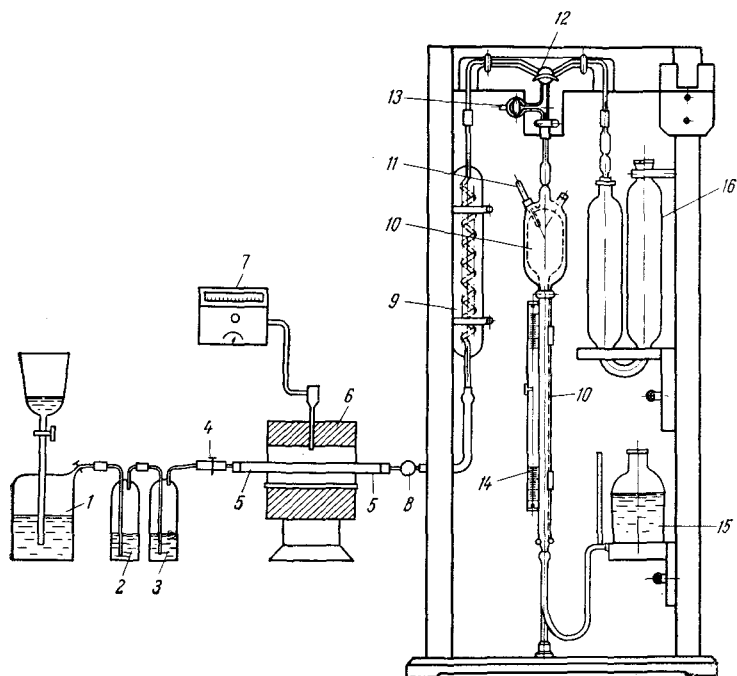


Рис. 42. Схема установки для определения углерода газообъемным методом (объяснение в тексте)

Газообразные продукты сгорания органических веществ почвы вместе с избытком кислорода поступают из трубки для сжигания, в которую помещают $PbCrO_4$ для поглощения окислов Cl и S , через хлоркальцевую трубку 8, заполненную стеклянной ватой для задержания пылеобразных продуктов сгорания, в змеевиковый холодильник 9 и после охлаждения в нем — в газоизмерительную бюретку 10.

Газоизмерительная бюретка (эвдиометр) представляет собой узкий цилиндрический сосуд с расширением в верхней части. Бюретка имеет двойные стенки, между которыми через специальное отверстие в верхней части наливают воду. Образующаяся водяная рубашка служит для поддержания постоянной температуры газа в

бюретке. Бюретка снабжена термометром 11 с пределом измерения 0—45°, помещенным в ее верхней расширенной части.

Верхняя часть бюретки соединена резиновой трубкой с крановой гребенкой, которая имеет центральный 3-ходовый 12 и боковой кран 13. С помощью 3-ходового крана бюретка может соединяться с холодильником 9, поглотительным сосудом 16 в и атмосферой. Одноходовый кран соединяет газоизмерительную бюретку лишь с атмосферой. Стекланный затвор (пустотелый поплавок) запирает верхнее выходное отверстие бюретки при ее заполнении жидкостью.

Узкая нижняя часть бюретки имеет шкалу 14, при помощи которой отсчитывают измеряемые объемы. Деления шкалы рассчитаны таким образом, что соответствуют непосредственно процентному содержанию углерода в определенной навеске вещества, равной 1 г. Шкала должна обязательно соответствовать бюретке, для которой она предназначена; перенос ее на другую бюретку не допускается⁷⁸.

При измерении объема газа вводят поправку на температуру и атмосферное давление по специальной табл. 10.

Уравнительная склянка 15 служит для перекачивания газовой смеси из газоизмерительной бюретки в поглотитель. Склянка заполняется окрашенным 2%-ным раствором H_2SO_4 в таком объеме, чтобы уровень жидкости в ней при нижнем положении склянки совпадал с нулевым делением шкалы и меткой на бюретке.

Поглотительный сосуд 16 заполнен 40%-ным раствором КОН. Поглотитель снабжен автоматическими затворами-поплавками, запирающими поглотительный сосуд при наполнении его жидкостью, благодаря чему исключается возможность попадания раствора щелочи в бюретку.

Все стеклянные части прибора должны быть плотно соединены между собой при помощи толстостенных эластичных отрезков резиновой трубки. Для измерения атмосферного давления служит ртутный барометр или барометр анероид.

Подготовка установки к определению углерода

Перед началом работы концы фарфоровой трубки закрывают резиновыми пробками со вставленными в них стеклянными трубками. Чтобы резиновые пробки при выходе газов из печи не обгорали, внутреннюю торцовую поверхность пробки закрывают асбестовой прокладкой, надетой на конец стеклянной трубки (рис. 43).

⁷⁸ По ГОСТу 10713—63 газоанализатор ГОУ-1 выпускается с измерительной бюреткой № 2 для измерения содержания углерода в пределах 0—1,5%. По требованию заказчика ГОУ-1 может быть изготовлен с бюреткой № 3 для измерения содержания углерода от 0 до 4,5%, что более пригодно для анализа почв.

Поправки на атмосферное давление и темпера

Температура в эвдиометре	18	19	20	21	22
Атмосф. давл., мм рт. ст.					
730	0,9507	0,9462	0,9415	0,9369	0,9322
732	0,9534	0,9488	0,9442	0,9395	0,9348
734	0,9561	0,9515	0,9468	0,9421	0,9374
736	0,9587	0,9541	0,9495	0,9448	0,9400
738	0,9614	0,9568	0,9521	0,9474	0,9427
740	0,9640	0,9594	0,9548	0,9500	0,9453
742	0,9667	0,9621	0,9574	0,9527	0,9479
744	0,9694	0,9647	0,9600	0,9553	0,9505
746	0,9720	0,9674	0,9627	0,9579	0,9532
748	0,9747	0,9700	0,9653	0,9606	0,9558
750	0,9774	0,9727	0,9680	0,9632	0,9584
752	0,9800	0,9753	0,9706	0,9659	0,9601
754	0,9827	0,9780	0,9733	0,9685	0,9637
756	0,9854	0,9806	0,9759	0,9711	0,9663
758	0,9880	0,9833	0,9785	0,9738	0,9689
760	0,9907	0,9860	0,9812	0,9764	0,9715
762	0,9933	0,9886	0,9838	0,9790	0,9742
764	0,9960	0,9913	0,9865	0,9817	0,9768
766	0,9987	0,9939	0,9891	0,9843	0,9794
768	1,0013	0,9966	0,9918	0,9869	0,9820
770	1,0040	0,9992	0,9944	0,9896	0,9847

Примечание. Таблица содержит поправочные коэффициенты для измерительной бюретки (эвдиометра), калиброванной при 16° С и давлении 760 мм рт. ст. с использованием в качестве запирающей жидкости 2%-ного раствора серной кислоты.

Проверяют герметичность всех кранов и соединений. Для этого конец фарфоровой трубки, направленной к газометру, соединяют с ним через очистительные склянки, а другой конец соединяют с газоанализатором.

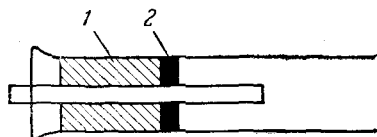


Рис. 43. Резиновая пробка со стеклянной трубкой и асбестовой прокладкой: 1 — пробка; 2 — асбестовая прокладка

Наполняют поглотительный сосуд 40%-ным раствором КОН, а в уравнительную склянку наливают 400—450 мл 2%-ного раствора H_2SO_4 , подкрашенного метиловым оранжевым. Если раствор изменит окраску (из красного станет желтым), значит в бюретку проникает щелочь из поглотительного сосуда. В этом случае жидкость в бюретке необходимо

заменить свежей и еще раз проверить работу поплавкозатворов.

После каждого наполнения уравнительной склянки свежей жидкостью следует произвести одно-два сжигания навески почвы

туру к газометрическому определению углерода

23	24	25	26	27	28	29	30
0,9274	0,9226	0,9177	0,9127	0,9077	0,9026	0,8975	0,8922
0,9300	0,9252	0,9203	0,9153	0,9108	0,9052	0,9000	0,8948
0,9326	0,9278	0,9229	0,9179	0,9129	0,9078	0,9026	0,8974
0,9352	0,9304	0,9255	0,9205	0,9155	0,9103	0,9052	0,8999
0,9379	0,9330	0,9281	0,9231	0,9180	0,9129	0,9077	0,9025
0,9405	0,9356	0,9307	0,9257	0,9206	0,9155	0,9103	0,9050
0,9431	0,9382	0,9333	0,9288	0,9232	0,9181	0,9129	0,9076
0,9457	0,9408	0,9359	0,9309	0,9258	0,9206	0,9154	0,9101
0,9483	0,9434	0,9385	0,9334	0,9284	0,9232	0,9180	0,9127
0,9509	0,9460	0,9411	0,9360	0,9309	0,9258	0,9206	0,9152
0,9535	0,9486	0,9437	0,9386	0,9335	0,9284	0,9231	0,9178
0,9562	0,9502	0,9463	0,9412	0,9361	0,9309	0,9254	0,9204
0,9588	0,9538	0,9489	0,9438	0,9387	0,9335	0,9282	0,9229
0,9614	0,9564	0,9515	0,9464	0,9413	0,9361	0,9308	0,9255
0,9640	0,9591	0,9541	0,9490	0,9439	0,9387	0,9334	0,9280
0,9666	0,9617	0,9567	0,9516	0,9464	0,9412	0,9359	0,9306
0,9692	0,9643	0,9593	0,9542	0,9490	0,9438	0,9385	0,9331
0,9719	0,9669	0,9619	0,9568	0,9516	0,9464	0,9411	0,9357
0,9745	0,9695	0,9645	0,9594	0,9542	0,9489	0,9436	0,9382
0,9771	0,9721	0,9670	0,9619	0,9568	0,9515	0,9462	0,9408
0,9797	0,9747	0,9696	0,9645	0,9593	0,9541	0,9488	0,9434

Для других условий проведения измерений (давление ниже 730 и выше 770 мм рт. ст.) следует брать поправочные коэффициенты из табл. 1 прилагаемой к прибору ГОУ-1.

для насыщения этой жидкости углекислотой. В противном случае первые определения углерода могут оказаться заниженными.

После этого центральный 3-ходовый кран гребенки 12 ставят в такое положение, при котором бюретка, поглотительный сосуд и холодильник разобщены между собой. Открыв кран 13, соединяющий бюретку с атмосферой, поднимают уравнительную склянку 15. Бюретка при этом наполняется окрашенной жидкостью, пока выходное отверстие ее не закроется автоматически поплавком. Как только жидкость заполнит бюретку, кран 13 закрывают, а центральный 3-ходовый кран 12 ставят в положение, при котором бюретка соединяется с поглотительным сосудом.

Опустив уравнительную склянку вниз, дают окрашенной жидкости стечь из бюретки обратно в уравнительную склянку. При этом уровень раствора щелочи в поглотительном сосуде повышается, поднимая поплавок. Как только поплавок закроет выход из поглотителя, центральный 3-ходовый кран 12 ставят в положение соединения бюретки с атмосферой. Поднимая уравнительную склянку, наполняют бюретку жидкостью до верхнего предела.

Когда бюретку заполняют жидкостью, кран 13, соединяющий ее

α атмосферой, закрывают, а уравнительную склянку 15 опускают. Если аппарат герметичен, т. е. все краны хорошо притерты, поглотитель остается заполненным, а уровень жидкости в газоизмерительной бюретке 2—3 мин остается без изменения. Если же уровень раствора в бюретке опускается, аппарат не герметичен. В этом случае краны смазывают вазелином и снова проверяют аппарат на герметичность.

При герметичности прибор готов для проведения анализа. Перед сжиганием навески измерительная бюретка должна быть заполнена жидкостью до такого уровня, чтобы поплавок закрыл бюретку. Поглотительный сосуд также должен быть заполнен раствором щелочи. Кран, соединяющий бюретку с атмосферой, должен быть закрыт!

Для проверки правильности работы установки производят несколько контрольных определений углерода в образцах почв с известным его содержанием.

Выполнение определения. Проверяют почву в отдельной пробе на вскипание с 10%-ным раствором HCl. В случае карбонатности определяют CO₂ карбонатов для внесения поправки в результаты определения органического углерода.

Навеску растертой и просеянной через сито с отверстиями диаметром 0,25 мм некарбонатной почвы, с отобранными корешками, в количестве 1 г при содержании углерода 0,2—1% и 0,5 г при содержании углерода от 1 до 2,5%, а при большем содержании углерода 0,25 г и меньше, помещают в предварительно прокаленную в токе O₂ при 950—1000° фарфоровую лодочку.

Открывают резиновую пробку печи со стороны поступления кислорода, берут лодочку с навеской пинцетом, ставят в трубку и вводят ее при помощи металлического крючка в самую накалившую часть предварительно нагретой электрической печи.

Закрывают пробку, соединяющую печь с газометром, и поворотом 3-ходового крана 12 соединяют другой конец фарфоровой трубки через холодильник с измерительной бюреткой. Открывают кран 4 и пропускают ток кислорода со скоростью 4—5 пузырьков в секунду.

Предварительно приводят газоанализатор в рабочее состояние: заполняют бюретку раствором H₂SO₄, поглотительный сосуд заполняют 40%-ной щелочью и закрывают кран, соединяющий бюретку с атмосферой.

Уравнительную склянку ставят на подставку в верхней части газоанализатора и оставляют в таком положении до тех пор, пока кислород и продукты горения не вытеснят жидкость из верхней широкой части газоизмерительной бюретки, чтобы процесс сгорания навески проходил при повышенном давлении. Сгорание продолжается около 3 мин.

Затем уравнительную склянку ставят на нижнюю подставку и

оставляют в таком положении до тех пор, пока уровень жидкости в измерительной бюретке не опустится до 0,2 деления шкалы. После этого вынимают из трубки пробку, через которую поступал кислород. Извлекают лодочку особым металлическим крючком.

Поворотом центрального 3-ходового крана 12 соединяют бюретку с поглотителем и, поднимая и опуская уравнительную склянку, газовую смесь ($\text{CO}_2 + \text{O}_2$) переводят из газонизмерительной бюретки в поглотитель, наблюдая за тем, чтобы в верхней части бюретки не оставалось пузырьков газа.

Остаток газа из поглотителя снова перекачивают в бюретку. Эту операцию повторяют еще раз. После второго перекачивания поворотом 3-ходового крана разобщают бюретку с поглотителем и устанавливают уровни жидкости в бюретке и уравнительной склянке на одном уровне. Дают выдержку 20—25 сек, чтобы жидкость стекла со стенок, уравнивают мениск по шкале измерительной бюретки и отмечают объем поглощенного углекислого газа, т. е. находят содержание углерода в процентах.

Записывают соответствующие деления шкалы, отмечая при этом температуру газа в бюретке и атмосферное давление по барометру. Поскольку эти величины быстро изменяются, регистрация их должна производиться в течение рабочего дня не менее 4—5 раз. При массовых определениях проверку температуры и давления рекомендуют производить каждые 1,5 час.

Освобождают бюретку от газа, открывая кран 13, соединяющий бюретку с атмосферой. Подготавливают установку для следующего сжигания, заполняя бюретку окрашенной жидкостью из уравнительной склянки, после чего кран 13 закрывают.

Сжигание почвы проводят в 2—3 навесках. Процентное содержание углерода вычисляют по формуле:

$$\frac{a \cdot p}{g} = \%C,$$

где a — показания шкалы эвдиометра (измерительной бюретки) после поглощения CO_2 в % (процентах!);

p — поправочный коэффициент на температуру и давление, найденный по табл. 10;

g — навеска почвы в граммах.

Пример вычисления. Определение содержания углерода произведено при температуре газовой смеси в измерительной бюретке 20° и атмосферном давлении 750 мм рт. ст. Навеска почвы — 0,5 г. Отсчет по бюретке — 1,24. Поправочный коэффициент для данных условий (из табл. 10) равен 0,9680:

$$\frac{1,24 \cdot 0,9680}{0,5} = 2,50 \%C.$$

Реактивы. 1. 4%-ный раствор KMnO_4 в 40%-ном растворе KOH .

2. H_2SO_4 пл. 1,84.

3. 40%-ный раствор KOH (400 г на 1 л).

4. 2%-ный раствор H_2SO_4 (11,5 мл H_2SO_4 пл. 1,84 на 1 л).

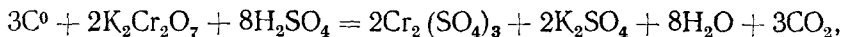
5. 0,1%-ный водный раствор индикатора метилового оранжевого.

6. Хромовокислый свинец PbCrO_4 ч. д. а. гранулированный.

Примечание. Крючок для вынимания лодочек из раскаленной трубки должен быть из безуглеродистой стали или хромоникелевой проволоки.

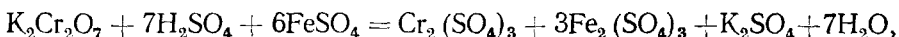
ОПРЕДЕЛЕНИЕ УГЛЕРОДА МОКРЫМ СЖИГАНИЕМ ПО ТЮРИНУ⁷⁹

Метод основан на окислении углерода перегной почвы избытком бихромата по уравнению:



где $3\text{C}^0 + 4\text{Cr}^{\text{VI}} \rightarrow 4\text{Cr}^{\text{III}} + 3\text{C}^{\text{IV}}$.

Окисление происходит в сильноокислой среде и сопровождается восстановлением шестивалентного хрома в трехвалентный. Избыток бихромата в растворе после окисления перегной титруют раствором соли Мора:



где $2\text{Cr}^{\text{VI}} + 6\text{Fe}^{2+} \rightarrow 2\text{Cr}^{\text{III}} + 6\text{Fe}^{3+}$.

По разности *мг-экв* бихромата до и после окисления находят содержание органического углерода в почве. Метод неприменим при содержании перегной свыше 15%, поскольку в этом случае не достигается полнота его окисления.

Выполнение определения. Навеску почвы, подготовленную путем тщательного отбора корешков и растирания в ступке до полного просеивания через сито с отверстиями диаметром 0,25 мм, отвешивают в маленькой пробирочке в количестве 0,05—0,5 г в зависимости от предполагаемого содержания перегной⁸⁰.

⁷⁹ И. В. Тюрин. Новое видоизменение объемного определения гумуса с помощью хромовой кислоты. «Почвоведение», 1931, № 5—6, стр. 36—46. Н. П. Бельчикова. Определение гумуса почвы по методу И. В. Тюрина. Сб. «Агрохимические методы исследования почв». М., Изд-во АН СССР, 1965.

⁸⁰ О приблизительном содержании перегной судят по окраске почвы:

Окраска почвы	Содержание перегной, %	Величина на- вески, г
Очень черная . . .	10—15	~0,05
Черная	7—10	~0,1
Темно-серая . . .	4—7	~0,2
Серая	2—4	~0,3
Светло-серая . . .	1—2	~0,4
Белесая	0,5—1	~0,5

В песчаных почвах с малым содержанием перегноя навеску увеличивают до 1 г. При массовых анализах навески удобно брать на торзионных весах⁸¹ (рис. 44).

Почву переносят в сухую узкогорлую коническую колбочку емкостью 100 мл и по разности в весе пробирки с почвой и без нее находят точную величину взятой навески.

При малых навесках, какими пользуются в данном методе, предварительное растирание почвы в ступке (халцедоновой, яшмовой или агатовой) обеспечивает большую однородность средней пробы и лучшую воспроизводимость повторных определений. Для повышения точности результатов анализа определение повторяют не менее трех раз.

Приливают к навеске бюреткой 10 мл 0,4 н. раствора $K_2Cr_2O_7$ в разбавленной (1:1) серной кислоте. Каждый раз спускают раствор от нулевого деления бюретки по каплям, чтобы вязкая жидкость, какой является раствор бихромата в серной кислоте, полностью стекла со стенок бюретки.

Медленное и одинаковое по времени приливание раствора бихромата в колбочку с навесками почвы — одно из условий получения воспроизводимых результатов!!

Содержимое колбочек осторожно перемешивают круговым движением, следя за тем, чтобы частицы почвы не остались на их

⁸¹ Для упрощения вычисления результатов определения рекомендуется брать навески почвы, равные точно 0,1—0,2—0,3 г и т. д.

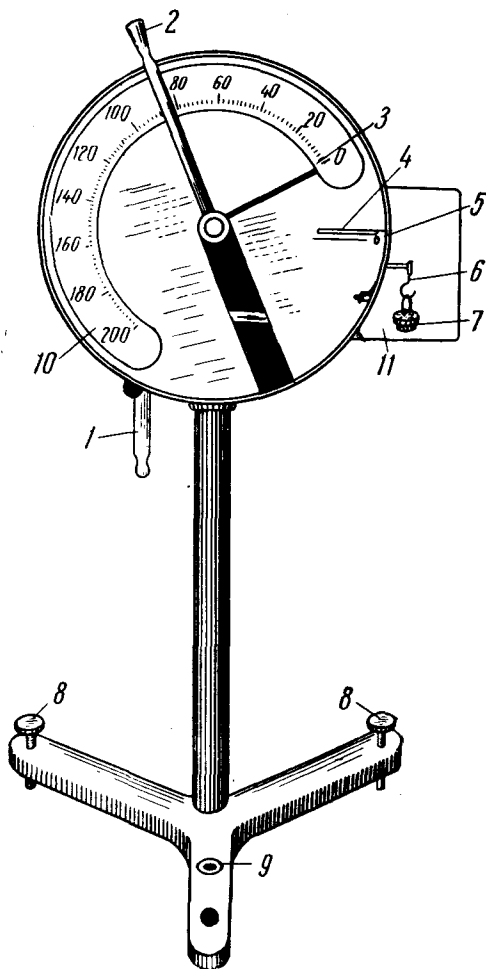


Рис. 44. Торзионные весы

стенках. Колбочки закрывают маленькими вороночками (диаметр 3,5 см) для охлаждения водяных паров и ставят на горячую электроплитку с закрытой спиралью или на песочную баню. Плитки с открытой спиралью следует покрыть достаточно толстым слоем асбеста, чтобы избежать бурного кипения, т. е. нагревание выше указанной температуры.

При нагревании сначала выделяются мелкие пузырьки поглощенного почвой воздуха и поглощенной CO_2 , а затем начинается кипение. Кипение раствора должно быть еле заметным, т. е. выделение пузырьков CO_2 , образующихся от окисления органических веществ почвы, должно быть хотя и обильным, но сами пузырьки должны быть немного больше, чем маковое зернышко.

Кипение раствора должно продолжаться точно 5 мин (следить по песочным часам). Отсчет времени производят с момента появления первого относительно крупного пузырька газа. Кипение не должно сопровождаться выделением пара из воронки.

Кипячение раствора — самая ответственная операция. Спокойное и слабое кипение протекает при температуре 140—180°, когда хромовая кислота еще не разлагается. Если происходит испарение воды, кислотность раствора увеличивается и часть хромовой кислоты разрушается. Это отражается на точности определения.

В процессе кипячения окраска раствора изменяется из оранжевой в буровато-коричневую. Если окраска зеленая, это говорит о полном израсходовании хромовой кислоты и возможном недостатке ее на окисление перегноя. В таком случае определение повторяют, уменьшив навеску почвы или увеличив объем раствора бихромата.

По окончании кипячения колбу снимают с плитки, дают ей охладиться до комнатной температуры и проводят титрование в присутствии окислительно-восстановительного индикатора.

Титрование хромовой кислоты в присутствии фенилантраниловой кислоты⁸²

Обмывают горло колбы из промывалки минимальным количеством дистиллированной воды (10—20 мл), прибавляют 5—6 капель 0,2%-ного раствора фенилантраниловой кислоты и титруют 0,2 н. раствором соли Мора⁸³ до перехода окраски в зеленую.

При избытке восстановителя индикатор переходит из окисленной (красно-фиолетовой) в восстановленную (бесцветную) форму, вследствие чего становится заметной зеленая окраска трехвалентного хрома.

⁸² В. Н. Симakov. Применение фенилантраниловой кислоты при определении гумуса по методу Тюрина. «Почвоведение», 1957, № 8, стр. 72—73.

⁸³ В работах И. В. Тюрина и Н. П. Бельчиковой титрование остатка хромовой кислоты рекомендуется проводить 0,1 н. раствором соли Мора.

Поскольку окраска индикатора изменяется резко, соль Мора под конец титрования приливают медленно (по каплям!), все время перемешивая раствор энергичным взбалтыванием. Раствор соли Мора хранят в особой установке, защищающей Fe^{2+} от окисления (рис. 45). Надежные результаты определения получаются в том случае, когда на титрование остатка бихромата идет не менее 10 мл 0,2 н. раствора соли Мора, если для сжигания взято 10 мл 0,4 н. хромовой смеси.

Фенилантраниловая кислота обладает высоким окислительно-восстановительным потенциалом, равным +1,08 в. Она не реагирует с Fe^{3+} , поскольку ее потенциал значительно превышает потенциал системы $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$, равный +0,77 в. Большая разность потенциалов, равная $1,08 - 0,77 = 0,31$ в, обеспечивает резкое изменение окраски индикатора в растворе, содержащем железо⁸⁴.

При титровании по ферроину в титруемый раствор добавляют 3 капли индикатора. Раствор окрашивается сначала в бурый

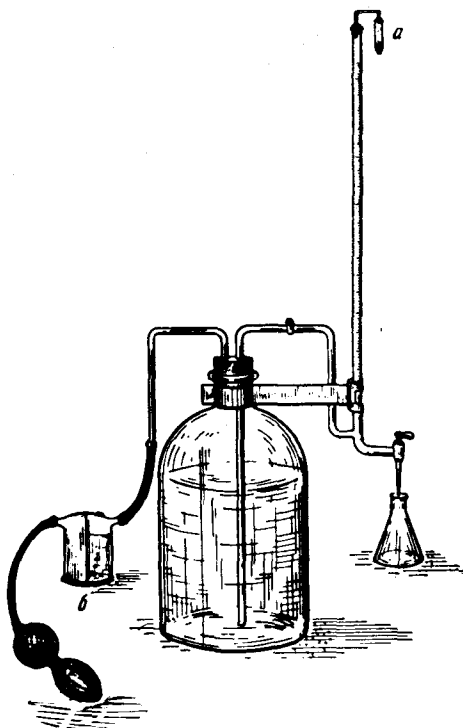


Рис. 45. Установка для хранения титрованного раствора соли Мора: а — предохранительная трубка с кристаллами FeSO_4 ; б — склянка Тищенко со щелочным раствором пирогаллола

⁸⁴ Окислительно-восстановительные индикаторы, используемые при определении углерода сжиганием хромовой смеси, обладают следующими свойствами:

Индикатор	Окраска		E_0 при $[\text{H}^+] = 1$ в
	окисленной формы	восстановленной формы	
Дифениламин	сине-фиолетовая	бесцветная	+0,76
Фенилантраниловая кислота	красно-фиолетовая	бесцветная	+1,08
Ферроин	бледно-голубая	красная	+1,14

цвет, затем по мере добавления соли Мора переходит в слабо-зеленоватый и в точке эквивалентности становится буро-коричневым. Изменение окраски резкое — от одной лишней капли соли Мора!

Установление нормальности раствора бихромата в условиях опыта

Раствор бихромата в разбавленной 1 : 1 серной кислоте весьма устойчив, но все же в какой-то мере он разлагается при кипячении. Поэтому каждый раз перед началом или в конце работы определяют нормальность бихромата в тех же условиях, в каких проводят окисление гумусовых веществ почвы. Такое определение (обычно его называют холостым опытом) позволяет получить правильное представление о количестве бихромата, взаимодействующего с почвой, выразить это количество в $мг \cdot экв$ и вычислить содержание углерода в почве.

При проведении холостого опыта берут $\sim 0,2$ г растертой в порошок прокаленной пемзы или прокаленной суглинистой почвы, чтобы предохранить раствор от перегрева⁸⁵ и обеспечить ровное умеренное кипение, помещают в коническую колбочку емкостью в 100 мл, приливают из бюретки 10 мл $\sim 0,4$ н. раствора $K_2Cr_2O_7$, закрывают маленькой воронкой, ставят на горячую электроплитку с закрытой спиралью или на песочную баню, нагревают до кипения и слабо кипятят ровно 5 мин. Дальше поступают так, как описано выше. Опыт повторяют три раза и по среднему значению вычисляют нормальность раствора бихромата по формуле

$$N_1 = \frac{N_2 \cdot V_2}{V_1},$$

где V_1 и N_1 — объем и нормальность устанавливаемого раствора бихромата, а V_2 и N_2 — объем и нормальность титрованного раствора соли Мора.

Поскольку титр раствора соли Мора неустойчив вследствие окисления закисного железа, его нормальность проверяют перед началом определения по 0,1 н. раствору $KMnO_4$ (стр. 136).

Процентное содержание углерода вычисляют по формуле

$$\frac{[(a \cdot n_1 - v \cdot n_2)] \cdot 0,003 \cdot 100}{g} = \%C,$$

где a — количество мл раствора $K_2Cr_2O_7$, взятое для окисления органических веществ почвы; n_1 — нормальность раствора $K_2Cr_2O_7$; v — количество мл раствора соли Мора, затраченное на титрование избытка хромовой кислоты; n_2 — нормальность раствора со-

⁸⁵ Нагревать без пемзы или прокаленной почвы нельзя: такое нагревание сопровождается перегревом, вследствие чего раствор становится тотчас же зеленым, т. е. непригодным для титрования. В этом случае опыт следует выполнить заново, добавив в раствор прокаленную пемзу или почву.

ли Мора; 0,003 — величина *мг-экв* углерода⁸⁶; *г* — навеска воздушно-сухой почвы в *г*.

Пример вычисления. Для определения содержания углерода перегной взята навеска 0,2006 *г* воздушно-сухой почвы. Для окисления органических веществ к ней прилито 10 *мл* раствора $K_2Cr_2O_7$ 0,4086 н. На титрование избытка хромовой кислоты после окисления затрачено 12,2 *мл* 0,2034 н. раствора соли Мора

$$\gamma \frac{[(10 \cdot 0,4086 - 12,2 \cdot 0,2034)] \cdot 0,003 \cdot 100}{0,2006} = 2,40\%C.$$

Реактивы. 1. ~0,4 н. раствор $K_2Cr_2O_7$ в разбавленной (1:1) серной кислоте. Берут 40 *г* тонко измельченного в фарфоровой ступке кристаллического $K_2Cr_2O_7$, растворяют примерно в 500—600 *мл* дистиллированной воды (можно с подогреванием) и фильтруют через бумажный фильтр в мерную колбу емкостью 1 л. Раствор доводят до метки дистиллированной водой и переливают в большую колбу (емкостью 2,5—5 л) из термостойкого стекла⁸⁷. К этому раствору приливают (под тягой!) небольшими порциями (примерно по 100 *мл*) 1 л H_2SO_4 (пл. 1,84) при осторожном и многократном помешивании. Раствор закрывают воронкой или стеклом, оставляют стоять для полного охлаждения до следующего дня, еще раз перемешивают и переливают в бутылъ или склянку с притертой пробкой. Хранят раствор в темном месте.

2. ~0,2 н. раствор соли Мора. Берут 80 *г* соли $(NH_4)_2SO_4 \cdot FeSO_4 \cdot 6H_2O$ (используют только голубые кристаллы, побуревшие отбрасывают), помещают в колбу и заливают 1 н. раствором H_2SO_4 примерно на $\frac{2}{3}$ объема колбы⁸⁸. Раствор взбалтывают до полного растворения соли, фильтруют через складчатый фильтр с двойным вкладышем, добавляют дистиллированную воду до метки и хорошо перемешивают. Раствор хранят в бутылки, изолированной от воздуха. Щелочной раствор пирогаллола для склянки Тищенко готовят смешиванием раствора пирогаллола (12 *г* пирогаллола в 50 *мл* воды) с раствором щелочи (180 *г* КОН в 300 *мл* воды).

⁸⁶ Грамм-эквивалент углерода равен $\frac{12,01}{4} = 3$, откуда 1 *мг-экв* углерода $C = 3 : 1000 = 0,003$ *г*.

⁸⁷ При смешивании раствора с серной кислотой происходит сильное разогревание жидкости. В толстостенной посуде (в бутылках или склянках) такое смешивание нельзя проводить, так как она не выдерживает резкого повышения температуры.

⁸⁸ Для повышения устойчивости и предотвращения образования основных солей железа раствор соли Мора должен быть сильно подкислен — не менее 20 *мл* H_2SO_4 (пл. 1,84) на 1 л раствора. Если растворить $FeSO_4$ в дистиллированной воде без добавления H_2SO_4 раствор получится мутным (от основных солей).

Нормальность раствора соли Мора устанавливают и проверяют по 0,1 н. раствору KMnO_4 . В коническую колбу емкостью 250 мл мерным цилиндром вливают 1 мл H_2SO_4 (пл. 1,84), отмеряют бюреткой 10 мл раствора соли Мора, прибавляют 50 мл дистиллированной воды и, в отличие от щавелевой кислоты, титруют 0,1 н. раствором KMnO_4 на холоду до слабо-розовой окраски, не исчезающей в течение 1 мин. Титрование повторяют три раза. Нормальность вычисляют по формуле $N_1 = \frac{N_2 \cdot V_2}{V_1}$, где V_2 — объем, N_2 — нормальность раствора KMnO_4 .

3. *Раствор фенилантраниловой кислоты* $\text{C}_{13}\text{H}_{11}\text{O}_2\text{N}$. Кислота представляет собой бесцветные или слегка окрашенные в сероватый или желтый цвет кристаллы, не растворимые в воде, поэтому индикатор готовят в растворе соды, чтобы перевести кислоту в растворимую натриевую соль.

Отвешивают 0,2 г фенилантраниловой кислоты и растворяют в 100 мл 0,2%-ного раствора Na_2CO_3 . Для лучшего смачивания порошка индикатора В. Н. Симачов рекомендует взятую навеску предварительно перемешивать в фарфоровой чашечке стеклянной палочкой с несколькими мл 0,2%-ного раствора NaCO_3 до пастообразного состояния, а затем добавить остальное количество раствора Na_2CO_3 при тщательном перемешивании.

Раствор фенилантраниловой кислоты может сохраняться долгое время. Прозрачный раствор постепенно темнеет, но это не мешает использованию индикатора. Следует иметь в виду, что при больших количествах индикатора, вводимых в титруемый раствор, часть фенилантраниловой кислоты выпадает в виде осадка.

4. *Ферроин* $[\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2]_3 \cdot \text{FeSO}_4$ имеется в продаже в готовом виде (раствор красного цвета), но может быть приготовлен в лабораторных условиях следующим образом: 0,8 г о-фенантролина помещают в мерную колбочку со стеклянной пробкой емкостью 50 мл, растворяют в 20—25 мл дистиллированной воды, после чего прибавляют 0,35 г $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, доводят раствор водой до метки и перемешивают. Раствор индикатора хранится без изменения больше года.

Примечания 1. Карбонаты в небольших количествах не мешают определению углерода по Тюрину, так как навески очень малы. В сильнокарбонатных почвах необходимо удалить карбонаты, разлагая их небольшим избытком разбавленной серной кислоты. В случае таких почв необходимо особо осторожно кипятить раствор во избежание разбрызгивания и выброса кипящей жидкости от перегрева.

2. По исследованию П. Г. Грабарова (1939) содержание хлоридов в почве менее 0,2% не мешает определению углерода методом Тюрина. При большем содержании их (по Н. Б. Мякиной, 1966, — свыше 0,6%, по В. В. Пономаревой, 1956, — свыше 1%) следует учитывать расход бихромата на окисление хлоридов, внося соответствующую поправку.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОРГАНИЧЕСКОГО АЗОТА

Ат. в. = 14,00; $\log = 1,14613$

Валовое содержание азота в поверхностном горизонте почв колеблется в пределах 0,10—0,85% (табл. 13, стр. 260). Вниз по почвенному профилю количество его, как и углерода, снижается.

Азот входит в состав органических веществ почвы. Накопление его так же, как и накопление углерода, характеризует почвообразовательный процесс, обусловленный биологическим круговоротом веществ.

Азот — важнейший элемент питания растений, поэтому общий запас его в почве считают показателем ее потенциального плодородия.

Содержание азота в гумусе (перегное) для всех почв, кроме каштановых, сероземов и красноземов, равно примерно 5% (т. е. составляет $\frac{1}{20}$ часть) гумуса. В каштановых почвах и сероземах содержание азота в гумусе повышается до 6—8%, в красноземах понижается до 3% (Н. И. Болотина). В почвах наблюдается определенное отношение C:N, которое служит показателем обогащенности гумуса азотом. Оно колеблется в сравнительно узких пределах⁸⁹.

Поскольку содержание в почве минерального азота, т. е. азота аммонийных солей, нитратов и нитритов, незначительно, количество азота органических веществ почвы принимают за общее его содержание.

Разложение органических веществ для перевода азота в аммонийную форму проводят мокрым сжиганием кипящей серной кислотой (метод Кьельдаля, предложенный им в 1883 г.) или сжиганием серной кислотой в присутствии дополнительного сильного окислителя (метод Тюрина, 1933).

При определении азота по Кьельдалю азот нитратов, нитритов, азо- и диазосоединений, а также азот пиррола, пиридина, хинолина и многих других гетероциклических соединений не учитывается.

При большом количестве нитратов в почве, что имеет место в первое время после внесения азотнокислых удобрений, азот определяют методом Иодльбауэра (1886), т. е. после сжигания органических веществ серной кислотой в присутствии фенола (стр. 160).

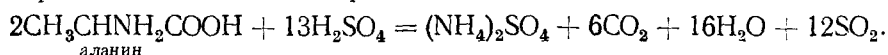
После разложения органических веществ почвы азот количественно определяют в виде соли аммония объемным или колориметрическим методом.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ АЗОТА МЕТОДОМ КЬЕЛЬДАЛЯ

Метод основан на разложении органических веществ почвы концентрированной серной кислотой при кипячении, в результате чего

⁸⁹ Данные по запасу органического азота и отношению C/N в почвах СССР имеются в ст.: И. В. Тюрин. Почвообразовательный процесс, плодородие почв и проблема азота в почвоведении и земледелии. «Почвоведение», 1956, № 3, стр. 1—17.

аминный азот⁹⁰ переходит в аммиачную форму и задерживается серной кислотой в виде сернокислого аммония:



Переносят затем раствор в отгонную колбу и нейтрализуют кислоту щелочью, отгоняют аммиак в приемник с титрованной кислотой, где он поглощается: $2\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4 = (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$.

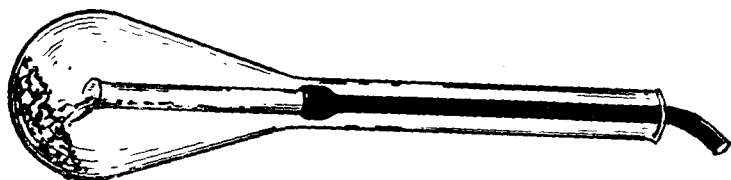


Рис. 46. Высыпание навески в колбу Кельдаля

Избыток серной кислоты определяют титрованием раствором щелочи: $\text{H}_2\text{SO}_4 + 2\text{NaOH} = \text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$.

По количеству оставшейся свободной серной кислоты узнают количество поглощенного аммиака.

Выполнение определения. Почву, подготовленную для определения азота, отвешивают на аналитических весах в сухой чистой пробирочке в количестве 0,8—2,5 г. Величина навески зависит от содержания азота в почве.

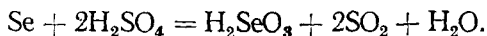
На запаянный конец пробирки надевают отрезок каучуковой трубки и с помощью его вводят пробирку в сухую чистую колбу Кельдаля (рис. 46) емкостью 100 мл или больше (объем колбы зависит от величины навески и количества взятой H_2SO_4 для сжигания органических веществ почвы). Пробирку опускают возможно глубже, почти до дна колбы, и осторожно высыпает почву так, чтобы она не расплылась.

Пробирку вынимают из каучуковой трубки и взвешивают. По разности между весом пробирки с почвой и без нее находят величину взятой навески почвы для определения общего азота.

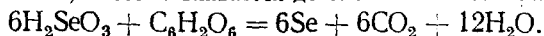
Сжигание навески серной кислотой. В колбу с почвой бросают 1—2 крупинки металлического селена (~0,05 г) как катализатора⁹¹, после чего измерительным цилиндром прили-

⁹⁰ Аминным называют азот аминногруппы NH_2 , входящей в состав аминокислот и амидов.

⁹¹ Селен как катализатор значительно ускоряет процесс разложения органических веществ почвы по следующим причинам: концентрированная серная кислота окисляет селен до селенистой кислоты:



Селенистая кислота в кислом растворе под действием восстановителей (органических веществ почвы) восстанавливается до элементарного селена:



вают 10 мл H_2SO_4 пл. 1,84, проверенной на отсутствие аммиачного азота.

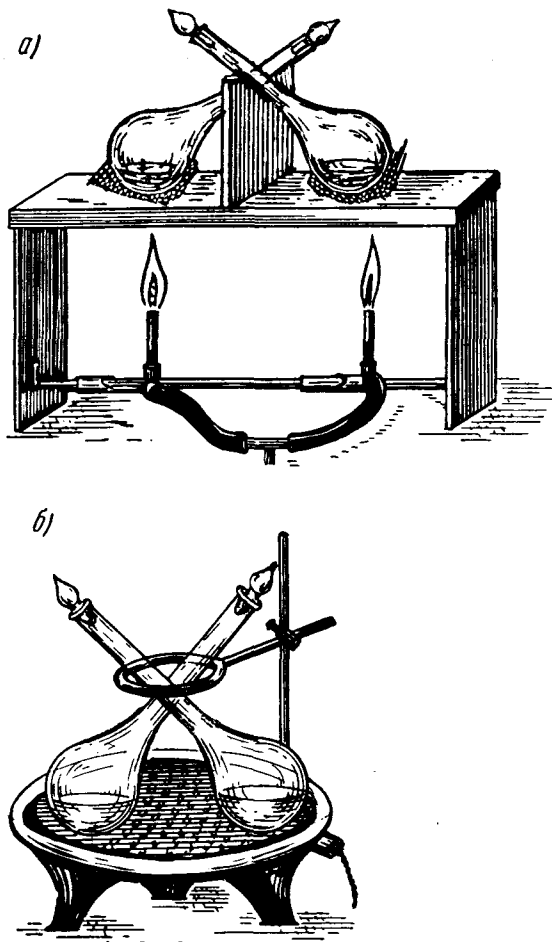


Рис. 47. Мокрое сжигание почвы для определения общего азота: а) на газовой горелке; б) на электроплитке

Приведенный цикл окисления и восстановления селена повторяется до тех пор, пока все органические вещества почвы не будут полностью разрушены. Таким же каталитическим действием обладает селенистый ангидрид SeO и селенистая кислота H_2SeO_3 .

Селена требуется малое количество. При излишнем количестве красно-фиолетовые пары селена (улетучиваются при температуре 220°) оседают в верхней части колбы Кьельдаля в виде бурого налета. Поскольку пары селена ядовиты, работу с ним следует проводить обязательно в вытяжном шкафу.

Содержимое колбы перемешивают круговым движением, стараясь не размазать суспензию по всему грушевидному расширению колбы. Почва должна быть смочена кислотой полностью, чтобы не осталось сухих пятен на дне колбы, иначе сухая почва при нагревании пригорает и происходит частичная потеря азота. Колба в этом месте может также лопнуть от перегрева.

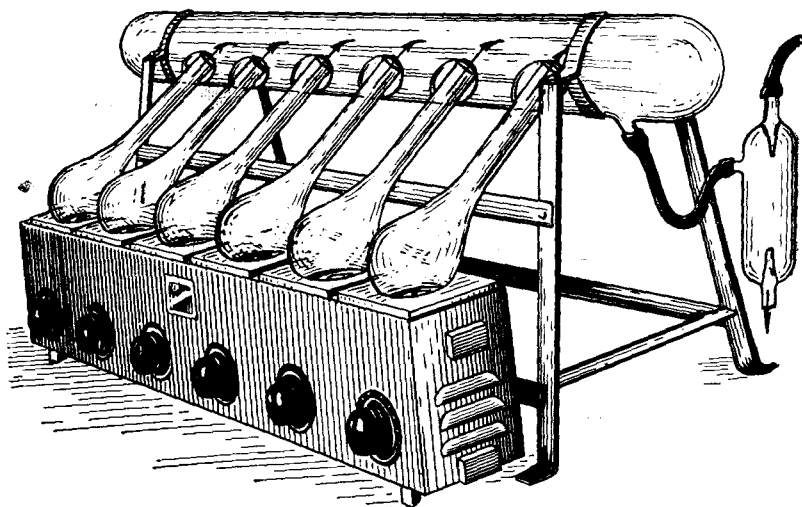


Рис. 48. Установка для мокрого сжигания почвы с отводом сернистого газа

Закрывают колбу особой стеклянной пробкой или маленькой вороночкой и ставят в вытяжном шкафу на газовую установку или электроплитку (рис. 47). Если вытяжного шкафа нет, удобно пользоваться установкой с отводом сернистого газа (рис. 48). Колбу помещают в наклонном положении, чтобы защитить содержимое ее от выбрасывания при толчках в процессе сжигания.

Поскольку концентрированная серная кислота кипит при 338° , колбы Кьельдаля изготавливают из термостойкого стекла. Нагревание ведут на голом огне, но нужно следить, чтобы пламя не касалось той части колбы, которая не смочена кислотой. Поэтому под колбу подкладывают асбестовый картон с вырезом, равным диаметру части колбы, занятой кислотой.

Нагревать начинают на слабом огне. Когда начнется обильное выделение белого «дымка»⁹², нагрев увеличивают и содержимое

⁹² При температуре выше 160° происходит сильное испарение H_2SO_4 . Пары серной кислоты при дальнейшем нагревании разлагаются по схеме $\text{H}_2\text{SO}_4 \rightleftharpoons \text{SO}_3 + \text{H}_2\text{O}$. Охлаждаясь, SO_3 и H_2O конденсируются и образуют белый «дымок», заполняющий колбу.

колбы доводят до слабого кипения. Верхняя часть длинного горла колбы, служащего холодильником, должна оставаться холодной, чтобы обеспечить конденсацию паров кислоты. В случае сильного вспенивания, колбу снимают с огня, дают ей немного охладиться, помешивают содержимое так, чтобы пена не поднималась выше половины ее грушевидного расширения, после чего колбу снова ставят на огонь⁹³.

Кипение серной кислоты все время должно быть слабым! Сильное кипение ведет к потере азота вследствие частичного разложения сульфата аммония.

Продолжительность сжигания зависит от состава органических веществ почвы. Сжигание считается законченным, когда раствор над минеральным остатком делается бесцветным, а остаток на дне колбы станет белым. После этого нагревание продолжают еще 20—30 мин. Одновременно ставят холостой опыт на чистоту реактивов.

По окончании сжигания колбу снимают с огня и оставляют стоять для охлаждения до комнатной температуры. После охлаждения снимают пробку и обмывают ее безаммиачной дистиллированной водой⁹⁴ над чистым стаканчиком. Затем водой из этого стаканчика осторожно обмывают горло колбы. Поскольку в колбе содержится некоторое количество концентрированной серной кислоты, взаимодействие ее с водой в первый момент проходит бурно, поэтому разбавление кислоты в колбе Кьельдаля следует вести осторожно, приливая воду по стенке колбы небольшими порциями. Содержимое колбы разбавляют водой примерно до половины грушевидного расширения.

Если отгонку аммиака в тот же день нельзя провести, верхнюю часть горла колбы обмывают водой из промывалки, закрывают каучуковой пробкой и сохраняют раствор до следующего дня.

Отгонка аммиака. Разбавленный раствор переливают из колбы Кьельдаля в плоскодонную отгонную колбу емкостью 750 мл. Отгонная колба должна быть изготовлена из термостойкого стекла.

Горло и расширенную часть колбы Кьельдаля многократно обмывают из промывалки небольшими порциями дистиллированной воды. Промывную жидкость сливают в отгонную колбу⁹⁵. Обмывание ведут до тех пор, пока в отгонной колбе не наберется 300—400 мл раствора, т. е. примерно около половины емкости колбы.

⁹³ При очень сильном вспенивании в колбу бросают кусочек парафина (не больше 0,5 г).

⁹⁴ Приготовление дистиллированной воды без аммиака кипячением с содой (при слабощелочной реакции) описано на стр. 156. Проще и надежнее освободить дистиллированную воду от следов аммиака, пропуская ее через Н-катионитовый фильтр.

⁹⁵ При небольших навесках минеральный остаток бывает настолько мал, что его можно перенести в перегонную колбу. В случае больших навесок (песчаные почвы) остаток следует по возможности задержать в колбе Кьельдаля, так как в его присутствии кипение раствора в отгонной колбе сопровождается сильными толчками.

Измерительным цилиндром отмеривают 40%-ный раствор щелочи (NaOH или KOH) в количестве, в 4 раза большем, чем было взято концентрированной серной кислоты для сжигания⁹⁶. Наклоняют отгонную колбу (рис. 49) и осторожно, не перемешивая ее содержимого, приливают по стенке колбы раствор щело-

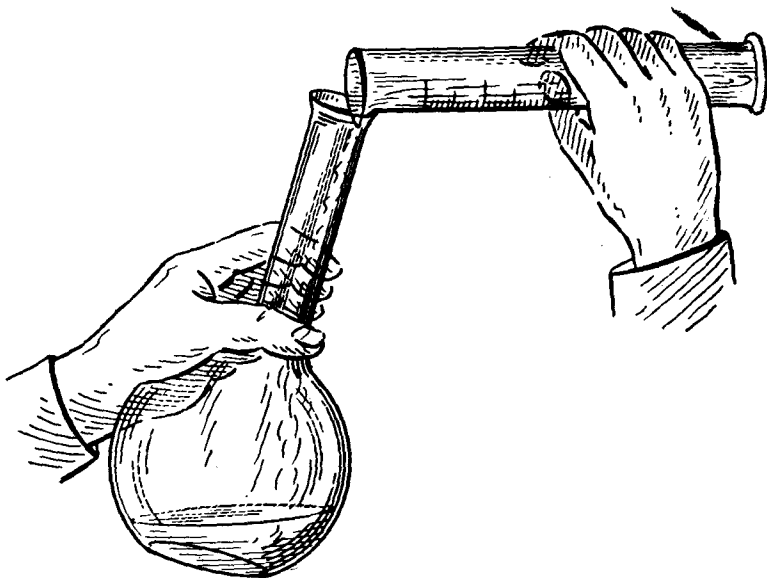


Рис. 49. Приливание щелочи в отгонную колбу

чи. Щелочь как тяжелая жидкость опускается на дно под слой кислоты.

Прибавляют 2—3 капли фенолфталеина и маленький кусочек гранулированного цинка для спокойного кипения раствора при перегонке, после чего ставят колбу на штатив прибора для отгонки аммиака (рис. 50). Пробку с каплеуловителем смачивают водой для герметичности, закрывают колбу пробкой и слегка закрепляют горло колбы держателем. При плотном закреплении стекло горла может дать трещину вследствие расширения от нагревания.

Для обеспечения полной герметичности прибора пробку у края колбы и около трубки каплеуловителя смачивают водой из капельницы, следя за тем, чтобы вода не текла по стеклу и не смачивала дно колбы.

Приемник содержит титрованный раствор кислоты или же раствор борной кислоты приблизительной концентрации⁹⁷. Приемник

⁹⁶ Отмеривание щелочи и кипячение щелочного раствора в отгонной колбе следует проводить в защитных очках.

⁹⁷ Использование раствора борной кислоты для поглощения аммиака описано на стр. 147.

подготавливают следующим образом. Берут чистую коническую колбу емкостью 250—500 мл и отмеривают в нее бюреткой 20—25 мл серной или соляной кислоты 0,1—0,05—0,02 н. в зависимости от

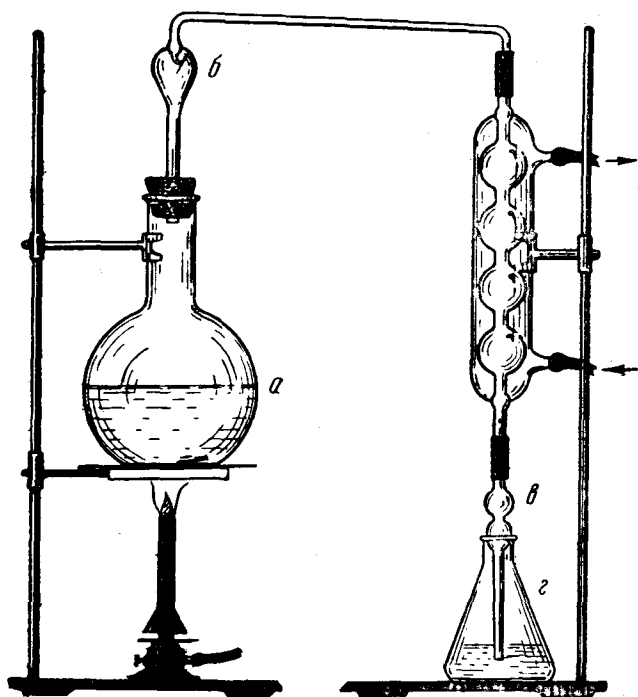


Рис. 50. Прибор для отгона аммиака: *а* — отгонная колба; *б* — каплеуловитель; *в* — дистилляционная трубка; *г* — приемник с титрованным раствором серной кислоты или процентным раствором борной кислоты

содержания азота. Чаще всего в качестве приемной жидкости используют титрованный раствор серной кислоты.

Прибавляют в приемник 1—2 капли смешанного индикатора Гроака, окрашивающего раствор кислоты в красно-фиолетовый цвет. Подставляют приемник под трубку холодильника так, чтобы конец этой трубки был погружен в кислоту на глубину 5 мм. Приемник ставят на подставку, чтобы, вынимая ее, можно было опустить приемник вниз и освободить трубку от кислоты тогда, когда жидкость в перегонной колбе начнет кипеть и первые капли конденсата попадут в приемник⁹⁸.

⁹⁸ Приемник можно поставить наклонно и конец трубки опустить в кислоту. При сильном засасывании приемной жидкости при кипячении раствора приемник ставят прямо и тем освобождают дистилляционную трубку от жидкости.

Пускают воду в холодильник, держат наготове в стороне зажженную горелку и энергично перемешивают круговым движением по сетке штатива содержимое отгонной колбы с целью нейтрализации кислоты и создания щелочной среды, необходимой для вытеснения аммиака из сульфата аммония. Малиновая окраска от фенолфталеина показывает щелочную среду раствора в отгонной колбе.

Тотчас же после перемешивания ⁹⁹ под отгонную колбу ставят горелку (пламя не должно быть сильным!) и доводят раствор до кипения. Нагревание регулируют так, чтобы кипение было спокойным.

Уже в процессе перемешивания содержимого отгонной колбы перед нагреванием аммиак выделяется в газообразном виде, так как раствор при нейтрализации кислоты щелочью разогревается. По мере нагревания выделение аммиака усиливается. Поскольку аммиак поглощается кислотой, давление внутри отгонной колбы снижается, и происходит засасывание жидкости из приемника в трубку холодильника.

Как бы сильно не было засасывание ¹⁰⁰, вынимать дистилляционную трубку из титрованной кислоты нельзя до тех пор, пока раствор не закипит. В противном случае часть аммиака будет потеряна. При кипении раствора помимо аммиака выделяются пары воды, которые конденсируются в холодильнике и поглощают газообразный аммиак. Вследствии этого аммиак поступает в приемник в виде водного раствора NH_4OH .

Спустя 6—8 мин после начала кипения раствора подставку изпод приемника вынимают и приемник опускают вниз. С этого момента дистилляционную трубку держат вне приемной жидкости с тем, чтобы предохранить эту жидкость от перебрасывания в отгонную колбу. Перебрасывание приемной жидкости в отгонную колбу сопровождается опасным взрывом. Поэтому кипячение раствора до момента освобождения дистилляционной трубки от приемной жидкости следует вести в предохранительных очках и не оставлять раствор без наблюдения!

Раствор кипятят в отгонной колбе до тех пор, пока не отгонится примерно половина ее содержимого (~150—200 мл). Полноту отгонки проверяют реактивом Несслера. Для этого конец дистилляционной трубки тщательно обмывают снаружи над приемником, чтобы смыть с него остаток титрованной кислоты с поглощенным аммиаком. После обмывания собирают 2—3 капли дистиллята в фарфоровую чашечку и прибавляют каплю реактива Нес-

⁹⁹ При перемешивании тяжелая жидкость (раствор NaOH или KOH) на дне колбы должна полностью прореагировать с кислотой, иначе возможен перегрев жидкости, сопровождаемый бурным вскипанием и иногда взрывом колбы.

¹⁰⁰ Неглубокое погружение дистилляционной трубки в приемную жидкость предохраняет жидкость от слишком сильного засасывания.

слера. Раствор должен остаться бесцветным или окрашенным в слабо-желтоватый цвет, какой имеет сам реактив Несслера.

Определение содержания аммиака в приемной жидкости. По окончании отгонки прекращают нагревание раствора и выключают холодильник. Обмывают дистиллированной водой стенки приемника, чтобы собрать с них капли титрованной кислоты. Оттитровывают избыток кислоты в приемнике раствором щелочи примерно такой же нормальности, как кислота, взятая для поглощения аммиака.

Титрование ведут до перехода красно-фиолетовой окраски смешанного индикатора Гроака в зеленую. Изменение окраски индикатора зависит от изменения окраски метилового красного, входящего в состав индикатора Гроака. Метиленовый голубой, являющийся вторым компонентом этого смешанного индикатора, является индифферентным веществом (светофильтром), синий цвет которого дополняет окраску метилового красного.

Сочетание красной окраски метилового красного в кислой среде с синим цветом красителя дает красно-фиолетовую окраску, а сочетание желтой окраски метилового красного в щелочной среде с синей окраской красителя дает зеленую окраску.

По количеству оставшейся кислоты находят количество кислоты, связанной с аммиаком, и вычисляют содержание азота в почве, учитывая данные холостого опыта.

Вычисление процентного содержания азота ведут по формуле

$$\frac{[(a \cdot n_1 - b \cdot n_2)] \cdot 0,014 \cdot 100}{g} = \% N,$$

где a — количество $мл$ H_2SO_4 , взятое в приемник; n_1 — нормальность H_2SO_4 , взятой в приемник; b — количество $мл$ $NaOH$, затраченное на титрование избытка кислоты в приемнике; n_2 — нормальность раствора $NaOH$, используемого для титрования; $0,014$ — величина $мг \cdot экв$ азота в $г$; g — навеска почвы, высушенной при $100-105^\circ$.

Пример вычисления. Навеска воздушно-сухой почвы в пересчете на высушенную при $100-105^\circ$ равна $2,4265$ г. В приемник внесено $20,0$ $мл$ $0,05048$ н. раствора H_2SO_4 . На титрование избытка серной кислоты в приемнике затрачено $14,20$ $мл$ $0,05175$ н. раствора $NaOH$:

$$\frac{[(0,05048 \cdot 20,0) - (0,05175 \cdot 14,2)] \cdot 0,014 \cdot 100}{2,4265} = 0,16 \% N.$$

Для упрощения расчетов можно пользоваться множителем $1,4 = 0,014 \cdot 100$. Из полученной величины содержания азота в почве вычитают то количество азота, которое найдено при проведении холостого или контрольного опыта на чистоту реактивов.

Реактивы. 1. H_2SO_4 п.л. 1,84. Кислота не должна содержать аммонийных солей. Испытание на отсутствие аммонийных солей про-

добавляют следующим образом: берут 2 мл H_2SO_4 и вливают кислоту в 30 мл дистиллированной воды, после чего прибавляют 10%-ный раствор NaOH или KOH до щелочной реакции, а затем вносят 10—15 капель реактива Несслера. Допустима лишь очень слабо-желтая, но ни в коем случае не буро-красная окраска. Не должно быть также осадка, который выпадает при очень большом содержании NH_4^+ .

2. *Металлический селен*, измельченный до мелкозернистого порошка. Можно использовать также селенистый ангидрид или селенистую кислоту.

3. *40%-ный раствор щелочи NaOH или KOH* . Твердую щелочь берут щипцами или сложенным в несколько раз кусочком фильтровальной бумаги и отвешивают на технических весах в фарфоровой чашке в количестве 400 г. Щелочь сильно разъедает кожу и обращаться с ней следует осторожно. Измельчение щелочи необходимо проводить обязательно в защитных очках и резиновых перчатках.

Отвешанную щелочь помещают в большую фарфоровую чашку или фарфоровый стакан и приливают 600 мл дистиллированной воды при помешивании стеклянной палочкой. Растворение щелочи сопровождается сильным разогреванием. Толстостенная стеклянная посуда может лопнуть от такого нагрева, а тонкостенная — не настолько прочна, чтобы выдержать длительное перемешивание кусков щелочи. Перемешивание производят до тех пор, пока все куски щелочи не растворятся полностью.

Раствор закрывают бумагой и оставляют стоять до следующего дня или на несколько дней. Отстоявшийся раствор сливают или отфильтровывают через стеклянную вату в бутылку и хранят закрытым каучуковой пробкой.

4. *Титрованный раствор H_2SO_4 или HCl* . Поскольку навески почвы для определения азота берут небольшие и содержание азота в почве невелико, используют 0,02—0,05—0,1 н. растворы указанных кислот.

5. *Титрованный раствор NaOH или KOH тех же нормальностей*.

6. *Смешанный индикатор Гроака*. Индикатор представляет собой смесь индикатора метилового красного и красителя метиленового голубого. Наиболее простой способ приготовления этого индикатора такой: 100 мл насыщенного спиртового раствора метилового красного смешивают с 4 мл 1%-ного водного раствора метиленового голубого. Метиловый красный должен быть в кислотной форме, но не в солевой, в какой выпускают водорастворимый индикатор.

По другому способу 1 объем 0,4%-ного спиртового раствора метилового красного смешивают с 1 объемом 0,2%-ного спиртового раствора метиленового голубого¹⁰¹. В том и другом случае раст-

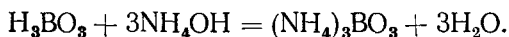
¹⁰¹ В нашем руководстве, изданном в 1961 г., вместо 0,2%-ного спиртового раствора метиленового голубого ошибочно напечатано 2%, на что следует обратить внимание.

вор смешанного индикатора хранят в темной склянке.

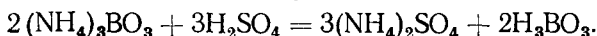
Окраска индикатора Гроака изменяется в интервале рН 5,2—5,6. В кислой среде индикатор окрашен в красно-фиолетовый цвет, в щелочной — в зеленый. Показатель титрования рТ-5,4. Изменение окраски очень резкое, и потому точность определения азота с этим индикатором высокая. Тем же индикатором, но с другим соотношением метилового красного и метиленового голубого является индикатор Таширо, а также индикатор Андерсена и Иенсена.

Поглощение аммиака раствором борной кислоты

Выделяющийся при перегонке аммиак более удобно поглощать раствором борной кислоты. Аммиак образует с борной кислотой борат аммония по реакции



Полученный борат аммония титруют раствором серной кислоты в присутствии смешанного индикатора Гроака до изменения зеленой окраски в красно-фиолетовую:



Поскольку в этом случае проводится прямое титрование аммиака, техника определения и вычисления результатов упрощается.

Выполнение определения. В коническую колбу емкостью 250 мл вливают 10 мл 4%-ного раствора борной кислоты дозатором или измерительным цилиндром (точность учета объема H_3BO_3 не имеет значения) и разбавляют раствор дистиллированной водой в два раза или больше. Приливают 4 капли смешанного индикатора Гроака, подставляют приемник под трубку холодильника в установке для отгонки аммиака и отгоняют NH_3 до тех пор, пока объем раствора в приемнике не увеличится примерно до 150 мл. Титруют раствор в приемнике раствором H_2SO_4 или HCl до изменения зеленой окраски в красно-фиолетовую. Содержание азота в почве вычисляют по формуле

$$\frac{(\text{мл} \cdot \text{н.}) \cdot 0,014 \cdot 100}{2}, \text{ или } \frac{(\text{мл} \cdot \text{н.}) \cdot 1,4}{2} = \% \text{N},$$

где мл — количество кислоты, затраченной на титрование, н. — нормальность кислоты; 0,014 — величина мг-экв азота.

Из полученной величины процентного содержания азота следует вычесть количество азота, найденное в холостом, т. е. контрольном на чистоту реактивов опыте.

Примечания. 1. При определении азота в сильнокарбонатных почвах количество H_2SO_4 (пл. 1,84) для сжигания органических веществ должно быть увеличено, учитывая, что часть кислоты расходуется на разложение карбонатов.

Кислоту в этом случае следует приливать небольшими порциями, перемешивая каждую порцию круговым движением колбы. Следующую порцию кислоты приливают лишь после прекращения бурной реакции разложения карбонатов. Чтобы избежать выплывания содержимого колбы от остаточного выделения CO_2 разлагаемых карбонатов (в процессе нагревания), колбу после добавления серной кислоты следует оставить на ночь или на 2—3 час, чтобы кислота пропитала почву и разрушение карбонатов было полным, но не бурным.

2. При поглощении аммиака титрованным раствором серной или соляной кислоты может быть такой случай, что в процессе поглощения фиолетовая окраска индикатора Гроака изменится в зеленую. Это получается в том случае, когда в почве много азота или же для поглощения аммиака взят раствор кислоты слишком малой концентрации, т. е. вся кислота в приемнике оказывается нейтрализованной полностью и избыток NH_3 растворяется в приемной жидкости в виде NH_4OH .

В этом случае титрование проводят таким же раствором кислоты, какой был взят в приемник, и титрование ведут до изменения зеленой окраски в фиолетовую, приплюсовывая количество кислоты, затраченное на титрование, к тому количеству кислоты, которое было взято в приемник для поглощения.

3. Определять аммоний после отгонки можно колориметрическим методом как описано И. Ф. Голубевым (1937).

Полумикромодификация метода Кьельдаля¹⁰²

Почву после тщательного отбора корешков и растирания в агатовой (яшмовой) ступке отвешивают на аналитических весах в количестве 0,2—1 г. Помещают в колбочку Кьельдаля емкостью 100 мл, прибавляют крупинку (~0,05 г) металлического селена как катализатора и приливают 4 мл H_2SO_4 пл. 1,84.

Сжигание проводят в вытяжном шкафу на электроплитке с открытой спиралью или пользуются особой установкой с отводом сернистого газа (рис. 48) и нагревают до полного обесцвечивания раствора. По окончании сжигания колбочку охлаждают, содержимое ее осторожно разбавляют безаммиачной дистиллированной водой, стараясь смыть все капли кислоты, имеющиеся на стенках колбы. Объем жидкости после разбавления не должен превышать 40—50 мл.

Колбочку присоединяют к прибору для отгонки аммиака из колбы для сжигания (рис. 51). Прибор состоит из: 1) парообразователя с воздушным холодильником; 2) 3-ходового крана; 3) изогнутой трубки с воронкой; 4) колбочки Кьельдаля указанной выше емкости¹⁰³; 5) каплеуловителя; 6) холодильника; 7) приемника. Герметичность прибора должна быть проверена отгонкой аммиака из раствора чистой соли аммония.

Для равномерного кипения воды в колбу парообразователя следует положить кусочки прокаленной пемзы или стеклянные капилляры. Как только опре-

¹⁰² Е. В. Аринушкина и Т. П. Болтенко. Методика определения общего азота в малых навесках почвы. «Вестн. Моск. ун-та», сер. физико-математич. и естеств. наук, вып. 2, 1950, № 3, стр. 117.

¹⁰³ При массовых определениях таких колбочек к каждому прибору должно быть не менее 10 шт. Колба парообразователя и колбочки Кьельдаля должны быть из термостойкого стекла.

деление закончено, трубку и кран воронки следует промыть дистиллированной водой — в противном случае в присутствии щелочи может произойти «заедание» крана.

Перед тем как приступить к отгонке аммиака, необходимо нагреть воду в парообразователе до кипения и, включив холодильник, пропарить прибор 15—

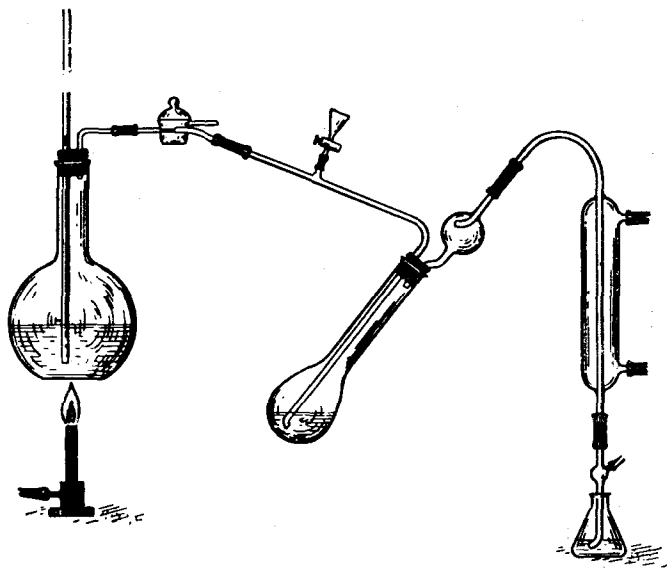


Рис. 51. Прибор для отгона аммиака из колбы для сжигания почвы

20 мин. После пропарки пар 3-ходовым краном переключают во второй прибор, а в первом проводят отгонку аммиака.

Для этого имеющуюся в приборе колбу заменяют той колбой, в которой проводилось сжигание навески почвы. Под холодильник ставят приемник — коническую колбу емкостью 100 мл, в которую приливают бюреткой 10—15 мл 0.02 н. раствора H_2SO_4 и добавляют 2 капли смешанного индикатора Гроака. Через воронку осторожно небольшими порциями приливают в колбу 20 мл 30%-ного раствора NaOH или KOH , оставляя в воронке под конец 1—2 капли щелочи в качестве гидравлического затвора.

Открывают 3-ходовой кран и, пропуская пар через колбу с навеской, отгоняют аммиак 7—10 мин. В конце перегонки дистилляционную трубку вынимают из приемной жидкости и пропаривают еще несколько минут, чтобы полностью собрать аммиак.

В течение отгонки аммиака вода в парообразователе должна кипеть умеренно и равномерно, чтобы поступление пара в отгонную колбу было также равномерным. Неравномерное поступление пара (быстрое или замедленное) отражается на результатах определения. При слабом поступлении пара происходит засасывание кислоты из приемника в трубку холодильника. Одновременно происходит засысывание содержимого перегонной колбы в трубку с воронкой. При быстром токе пара наблюдается проскок его без достаточного охлаждения в холодильнике, вследствие чего часть азота будет потеряна.

По окончании отгонки пар переключают в другой прибор. Для выравнивания давления внутри колбы, из которой отогнан аммиак, открывают кран воронки. Обе операции: переключение пара и выравнивание давления — следует

делать одновременно. Если опоздать вовремя открыть кран воронки и переключить пар, содержимое перегонной колбы заполнит трубку с воронкой. Если же открыть кран воронки, не выключив пар, брызги щелочи могут попасть в приемник и тогда анализ будет испорчен. Поэтому необходимо приобрести навык в выполнении этой операции.

Когда давление внутри прибора будет равно атмосферному, пробку снимают с отрезка в шарике дистилляционной трубки, промывают часть трубки ниже шарика внутри и снаружи ее дистиллированной водой без аммиака и оттитровывают избыток кислоты в приемнике 0,02 н. раствором щелочи до перехода фиолетовой окраски смешанного индикатора Гроака в зеленую.

Титрование следует вести из микробюретки (рис. 52) с автоматически устанавливающимся нулем¹⁰⁴. Из израсходованного объема следует вычесть средние показания двух контрольных опытов на чистоту реактивов и воды, поставленные с прокаленной пемзой или прокаленной почвой. Результаты определения вычисляют, как описано на стр. 145.

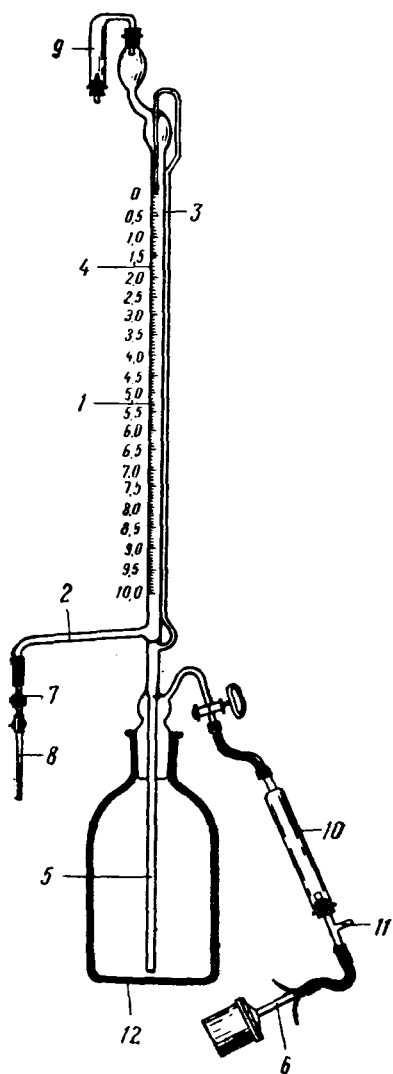


Рис. 52. Микробюретка с автоматически устанавливающимся нулем: 1 — вертикальная трубка; 2 — спускная трубка; 3 — наполнительная трубка; 4 — градуированная часть вертикальной трубки с ценой деления 0,02 мл; 5 — нагнетательная трубка; 6 — нагнетательная груша; 7 — спускной кран; 8 — спускной капилляр; 9—10 — предохранительные трубки; 11 — тройник для снижения давления при наполнении бюретки; 12 — склянка для титрованного раствора, прилифованная к бюретке

Реактивы. 1. H_2SO_4 (пл. 1,84).

2. Селен в порошке.

3. 30%-ный раствор $NaOH$ или KOH .

4. 0,02 н. раствор H_2SO_4 .

5. 0,02 н. раствор $NaOH$ или KOH .

6. Смешанный индикатор Гроака.

¹⁰⁴ Размеры частей микробюретки, показанной на рис. 52, приведены в кн.: М. О. Коршун и Н. Э. Гельман. Аппаратура для количественного элементарного микроанализа. М., Изд-во АН СССР, 1947, стр. 48.

После отбора корешков почву растирают в ступке и пропускают через сито с отверстиями 0,25 мм. Берут навеску 0,2—0,3 г. (при содержании перегноя около 10%), но не больше 1 г; помещают в сухую плоскодонную колбу емкостью 250 мл. Приливают 2,5 мл 25%-ного раствора CrO_3 или 10%-ного раствора $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, смачивают почву этим раствором осторожным взбалтыванием, стараясь не смачивать стенки колбы выше половины ее объема.

Прибавляют 5 мл H_2SO_4 пл. 1,84 и снова перемешивают содержимое колбы круговым движением. Вставляют в колбу маленькую воронку в качестве холодильника и ставят на заранее нагретую электрическую плитку с закрытой спиралью для сжигания. Нагревают содержимое колбы до кипения и умеренно кипятят до явно-го позеленения жидкости, но не менее 10 мин. Кипение не должно быть бурным.

Воронку ставят в колбу в слегка наклонном положении, чтобы скошенный конец ее прилегал к стенке колбы. При таком положении стекание жидкости идет по стенке колбы, без толчков кипящей жидкости.

Вследствие постепенного разложения хромового ангидрида в процессе окисления органических веществ к концу указанного времени происходит позеленение жидкости. Если позеленение наблюдается сразу после прибавления к навеске хромовой и серной кислоты, определение необходимо повторить, уменьшив навеску, или добавить в колбу 1—2 мл раствора хромового ангидрида и соответственно этому прибавить двойное количество серной кислоты.

В этом случае при отгонке аммиака необходимо увеличить объем приливаемой щелочи. Количество 50%-ного раствора NaOH должно быть в 4 раза больше, взятого для сжигания количества серной кислоты. По окончании окисления (жидкость должна быть интенсивно зеленая) колбу снимают с плитки и дают ей охладиться. Если же окраска жидкости зеленовато-бурая, кипячение продолжают до полного позеленения раствора.

Отгонку аммиака производят из той же колбы, в которой вели окисление. После охлаждения колбы воронку обмывают с внутренней и наружной стороны (держа воронку над колбой), содержимое колбы разбавляют водой примерно до 100 мл и тщательно перемешивают. Для равномерного кипения прибавляют немного прокаленной пемзы и, держа колбу в наклонном положении, приливают по стенке 20 мл 50%-ного раствора NaOH ; присоединяют колбу к аппарату для отгонки NH_3 с приемником для аммиака и после этого перемешивают содержимое колбы.

¹⁰⁵ И. В. Тюрин. Микрохромовый метод определения общего азота в почве. «Почвоведение», 1933, № 2, а также Н. П. Бельчикова. Определение общего азота в почве по Тюрину (микрометод). Сб. «Агрохимические методы исследования почв», изд. 4. М., «Наука», 1965, стр. 72—75.

Прибор для отгонки (рис. 53) состоит из небольшого каплеуловителя диаметром 5—6 см и стеклянной трубки с оттянутым концом и шариковым предохранителем. Трубку опускают в коническую колбочку емкостью 100 мл, в которую налито из бюретки

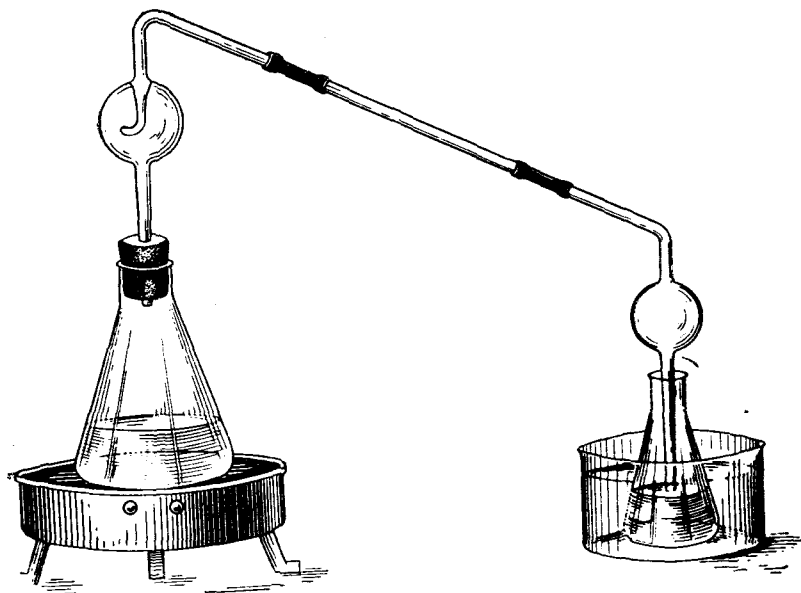


Рис. 53. Прибор для отгона аммиака по микрохромовому методу Тюрина

10—15 мл 0,02 н. раствора H_2SO_4 и 2 капли смешанного индикатора Гроака¹⁰⁶.

Горячий дистиллят титруют 0,02 н. раствором NaOH до изменения красно-фиолетовой окраски раствора в зеленую. Из результатов титрования вычитают среднее показание двух контрольных опытов.

В контрольном опыте вместо навески почвы в колбы помещают по 0,2 г прокаленной почвы или прокаленной пемзы и весь анализ ведут в той же последовательности и с теми же количествами реактивов, как и в случае почв: в приемник приливают столько же миллилитров 0,02 н. раствора серной кислоты, и титрование ведут в тех же условиях, как в случае анализа почв.

Содержание азота в анализируемой почве вычисляют по формуле, приведенной на стр. 145.

¹⁰⁶ Автор метода пользовался индикатором метиловым красным, но применение смешанного индикатора Гроака увеличивает точность определения азота объемным методом.

Реактивы. 1. 25%-ный раствор хромового ангидрида. Берут 25 г CrO_3 , растворяют в дистиллированной воде и доводят до объема 100 мл безаммиачной дистиллированной водой.

Вместо хромового ангидрида можно применять 10%-ный раствор бихромата калия $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, но следует иметь в виду, что раствор этой соли легко перегревается и кипит толчками, что затрудняет кипячение.

2. Серная кислота пл. 1,84. Кислоту следует проверить на содержание аммонийных солей стр. 146.

3. 50%-ный раствор NaOH готовят растворением щелочи так, как указано на стр. 146.

4. Прокаленная пемза. Пемзу растирают в ступке, просеивают через сито с отверстиями диаметром 1 мм и прокаливают 1—1,5 час в фарфоровой чашке при температуре красного каления. Вместо пемзы можно пользоваться прокаленной глинистой или сульфидной почвой.

5. Индикатор Гроака, приготовление описано на стр. 146.

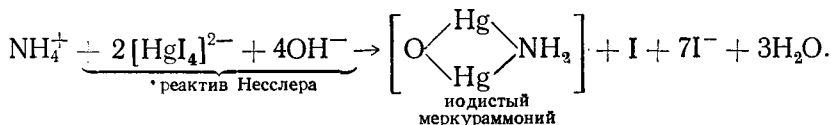
6. 0,02 н. раствор H_2SO_4 .

7. 0,02 н. раствор NaOH .

КОЛОРИМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОБЩЕГО АЗОТА

Метод Несслера

Из колориметрических методов определения азота наиболее распространен метод Несслера, предложенный им в 1856 г. В основу этого метода положено взаимодействие иона аммония с щелочным раствором ртутноиодистого калия $\text{K}_2[\text{HgI}_4] + \text{KOH}$ с образованием нерастворимого иодистого меркураммония по уравнению



Главная составная часть реактива Несслера — комплексный иодомеркуриат $[\text{HgI}_4]^{2-}$. Он устойчив только в щелочной среде. При действии кислоты разрушается с выделением осадка иодида ртути HgI_2 кирпично-красного цвета, поэтому данную реакцию можно выполнять только в нейтральных или щелочных растворах.

Образующийся иодистый меркураммоний в малых количествах дает коллоидный раствор желтого цвета. При большом содержании он выделяется из раствора в виде красно-бурого осадка. Поскольку интенсивность окраски зависит от величины частиц коллоидного раствора, необходимо соблюдать определенный порядок приливания реактивов. Чувствительность реакции по величине мо-

лярного коэффициента погашения $\epsilon=6200$ при $\lambda=400$ нм. Подчинения закону Бера до 1,25 мгN/л.

Определению мешают катионы, дающие в щелочной среде осадок. Для предотвращения образования осадка перед приливанием реактива Несслера в раствор вводят калийно-натриевую соль винной кислоты, называемую сегнетовой солью.

Выполнение определения. 0,2—0,5 г или несколько больше почвы (в зависимости от содержания в ней азота) помещают в колбу Кьельдаля емкостью 100 мл. Прибавляют маленькую крупинку металлического селена (около 0,025 г), приливают 10 мл H_2SO_4 п.л. 1,84 и размешивают содержимое колбы круговым движением до тех пор, пока вся почва не будет смочена кислотой, после чего проводят сжигание по методу Кьельдаля.

По окончании сжигания колбу оставляют стоять для охлаждения до комнатной температуры, затем содержимое колбы осторожно разбавляют водой, обмывая в первую очередь стеклянную пробку, которой была закрыта колба Кьельдаля во время сжигания.

Переносят содержимое этой колбы вместе с минеральным остатком¹⁰⁷ через воронку в мерную колбу емкостью 250—500 мл — в зависимости от величины навески и содержания азота в почве. Несколько раз тщательно обмывают колбу Кьельдаля безаммиачной дистиллированной водой, присоединяя промывные воды к раствору в мерной колбе. Доливают раствор в мерной колбе дистиллированной водой без аммиака до метки и перемешивают, после чего оставляют колбу стоять до полного осветления раствора (на 2—3 час, лучше на ночь).

Последующей операцией должно быть взятие аликвотной¹⁰⁸ части отстоявшегося над осадком раствора для колориметрического определения аммонийного азота по Несслеру. Содержание азота в аликвотной части не должно превышать 0,2 мг. Поэтому необходимо сделать предварительную пробу на содержание азота в испытуемом растворе.

Предварительное испытание выполняют следующим образом. Берут в пробирку 5 мл испытуемого раствора, прибавляют 2—3 капли сегнетовой соли, перемешивают, нейтрализуют раствор 10%-ным NaOH по универсальной индикаторной бумажке и вносят 2—3 капли реактива Несслера.

Если раствор станет желтым, но сохранит свою прозрачность, определение можно вести без разбавления. При более высоком содержании аммиачного азота (1 мг и больше) раствор опалесцирует и через 15—30 мин образуется муть. В этом случае требуется сравнительно большое разбавление. Если же аммония так много, что сразу выделяется осадок или раствор становится бурым, раз-

¹⁰⁷ Так как навески почвы для колориметрического определения азота берут небольшие, объем минерального остатка незначителен и его присутствие в мерной колбе не отразится на точности определений.

¹⁰⁸ Колориметрические определения проводят обычно в аликвотных частях раствора.

бавляют настолько сильно, чтобы окраска колориметрируемого раствора стала светло-желтой.

Не взмучивая осадка на дне мерной колбы, берут выверенной пипеткой (т. е. сверенной с объемом мерной колбы) 5—10 мл или больше прозрачного раствора и помещают в мерную колбочку емкостью 50 мл. Прибавляют 2 мл 50%-ного раствора сегнетовой соли, добавляют безаммиачную воду примерно до объема 40 мл и тщательно перемешивают. Сегнетову соль вводят в раствор для связывания мешающих ионов, главным образом кальция и магния¹⁰⁹.

Нейтрализуют кислый раствор 10%-ным раствором NaOH, прибавляя 2—2,5 мл этого раствора, тщательно перемешивают и проверяют pH универсальной индикаторной бумажкой. Если нужно, добавляют еще несколько капель щелочи, добиваясь того, чтобы раствор был нейтральным или слабощелочным.

Прибавляют 2 мл реактива Несслера, доводят объем раствора в мерной колбе безаммиачной дистиллированной водой до метки, хорошо перемешивают и через 10—15 мин колориметрируют с помощью фотоэлектроколориметра или визуальным методом по стандартной цветной шкале. При фотоэлектроколориметрировании пользуются синим светофильтром с максимумом светопоглощения при длине волны 400—425 нм. Контрольный опыт на чистоту реактивов обязателен при всех способах сравнения окраски.

При визуальном сравнении интенсивности окрасок часто пользуются постоянной окрашенной шкалой, приготовленной из хлороплатината калия и хлорида кобальта¹¹⁰, или из K_2CrO_4 и азотно-кислого кобальта¹¹¹.

Пример вычисления. Навеска почвы для определения общего азота в пересчете на высушенную при 100—105° равна 0,7513 г. После сжигания содержимое колбы Кьельдаля перенесено в мерную колбу емкостью 500 мл.

На определение азота колориметрическим методом взято 10 мл раствора из этой колбы, что соответствует 0,01503 г почвы. По калибровочному графику найдено, что оптическая плотность испытуемого раствора, равная 0,23, соответствует концентрации 0,025 мг. Следовательно, содержание азота в процентах равно

¹⁰⁹ Если сегнетова соль не предохранит раствор от помутнения, что может быть в карбонатных почвах, где кальция и магния много, эти ионы связывают щелочной смесью, которую готовят следующим образом: в конической колбе емкостью 750 мл растворяют по 40 г NaOH и Na_2CO_3 в 480 мл дистиллированной воды. Выпаривают раствор до объема 400 мл и по охлаждению вносят в аликвотную часть исследуемого раствора 0,5—1 мл приготовленной щелочной смеси. Перемешивают взбалтыванием и по выделении осадка отфильтровывают его через фильтр, промытый кислотой и безаммиачной водой. Дальше определение ведут, как описано в тексте.

¹¹⁰ Сб. «Колориметрические (фотометрические) методы определения неметаллов». М., ИЛ, 1963, стр. 90—91.

¹¹¹ А. А. Резников, Е. П. Муликовская, И. Ю. Соколов. Методы анализа природных вод. М., Госгеолтехиздат, 1963, стр. 118.

$$\frac{0,025 \cdot 100}{0,01503 \cdot 1000} = 0,17\% \text{ N.}$$

Реактивы. 1. *Дистиллированная вода без аммиака.* Дистиллированную воду освобождают от аммиака разными способами: пропускают воду через колонку с катионитами или же катиониты (в Н-форме) вносят в сосуд с водой, взбалтывают и берут отстоявшийся раствор. Иногда пользуются водой двойной перегонки, причем при второй перегонке воду подкисляют серной кислотой (1 мл H_2SO_4 пл. 1,84 на 1 л) и употребляют средний отгон.

Чаще всего пользуются следующим способом получения безаммиачной воды: к дистиллированной воде прибавляют х. ч. Na_2CO_3 до слабощелочной реакции по фенолфталеину и выпаривают раствор примерно на $\frac{1}{4}$ объема. Конец кипячения устанавливают пробой с реактивом Несслера.

Если воду хранят в бутылки с тубусом, в пробку вставляют хлоркальциевую трубку, заполненную кристаллами NaHSO_4 .

Все указанные ниже реактивы готовят на воде без аммиака, поскольку колориметрический метод отличается большой чувствительностью и примесь аммиака будет снижать точность его определения.

2. *50%-ный раствор сегнетовой соли.* 50 г виннокислого калия-натрия $\text{KNaC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ растворяют в 100 мл безаммиачной дистиллированной воды, проверяют раствор на содержание аммиака, так как соль часто загрязнена им. В случае присутствия NH_4^+ прибавляют КОН или NaOH до щелочной реакции, после чего кипятят и упаривают до объема 20 мл (или до полного удаления аммиака), проверяя раствор реактивом Несслера.

Охлаждают приготовленный раствор и разбавляют безаммиачной дистиллированной водой до начального объема. Для связывания следов аммиака рекомендуется в раствор сегнетовой соли прилить 5 мл реактива Несслера.

3. *Реактив Несслера.* Имеется в продаже готовый препарат или же его готовят следующим образом: в мерную колбу емкостью 1 л вносят 45,5 г иодной ртути HgI_2 (красной), 35 г иодистого калия KI и примерно 50 мл дистиллированной воды, чтобы растворить эти соли. Добавляют 112 г едкого калия и еще некоторое количество воды для полного растворения указанных солей. Оставляют стоять до полного растворения щелочи, добавляют воду примерно до объема 800 мл, после чего раствор хорошо перемешивают, охлаждают, доводят объем водой до 1 л и еще раз перемешивают.

Оставляют раствор стоять 3—5 дней, после чего сливают отстоявшийся раствор с осадка (декантацией) в темную склянку, плотно закрывают сухой каучуковой или корковой пробкой (ни в коем случае не притертой стеклянной пробкой!) и хранят в темноте. В светлой склянке и на свету реактив разлагается.

Реактив Несслера имеет желтоватый цвет. Небольшой осадок, который может выпасть на дно при хранении, не мешает определению, если его не взмучивать. Перед определением реактив следует проверить на его реакционную способность: к 10 мл дистиллированной воды прибавляют 0,5 мл эталонного раствора с содержанием 0,01 мг/мл NH_4^+ и 0,5 мл реактива Несслера. В случае пригодности реактива через минуту появляется бурая окраска.

4. *Эталонный раствор на азот.* 0,3820 г высушенного до постоянного веса при 100—105° х. ч. NH_4Cl или 0,4720 г $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ помещают в мерную колбу емкостью 1 л, растворяют в небольшом количестве безаммиачной воды, доводят раствор этой водой до метки, тщательно перемешивают и получают раствор с содержанием 0,1 мг азота в 1 мл. Рабочий эталонный раствор с содержанием 0,01 мг N в 1 мл получают разбавлением запасного раствора в 10 раз.

5. *Серия эталонных растворов.* Берут 10 мерных колбочек (или меньше) емкостью 50 мл и в каждую отмеривают бюреткой рабочий эталонный раствор в следующих количествах.

№ эталона	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Кол-во рабочего эталонного раствора, мл	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
N мг/50 мл	0,01	0,02	0,03	0,04	0,05	0,06	0,07	0,08	0,09	1,00

Феноловый метод

При взаимодействии аммиака с фенолом $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$ в присутствии гипохлорита NaOCl в щелочной среде образуется соединение, окрашенное в синий цвет. Молярный коэффициент погашения окрашенного соединения $\epsilon=3500$ при $\lambda=625$ нм. Подчинение закону Бера до концентрации 2 мг N/л. Метод позволяет определять аммиак в присутствии большого количества щелочноземельных элементов и полуторных окислов.

Выполнение определения. 0,2—0,5 г почвы помещают в колбу Кьельдаля емкостью 100 мл и сжигают, как описано на стр. 138—141. Переносят содержимое колбы Кьельдаля в мерную колбу емкостью 250—500 мл, доливают дистиллированной водой до метки, хорошо перемешивают и оставляют стоять до осветления. После отстаивания берут пипеткой 10 мл прозрачного раствора с содержанием 0,01—0,10 мг аммонийного азота, помещают в мерную колбочку емкостью 100 или 50 мл и дальше поступают следующим образом: ¹¹² разбавляют содержимое колбы до объема 20—30 мл дистиллированной безаммиачной водой и осторожно нейтрализуют по метиловому красному 1 н. раствором NaOH .

После нейтрализации сразу же приливают в колбу из бюретки 5 мл комбинированного реактива и несколько капель гипохлорита

¹¹² В. Н. Кудеяров. Колориметрическое определение аммонийного азота в почвах и растениях феноловым методом. «Агрохимия», 1965, № 6, стр. 146.

натрия. Количество капель гипохлорита устанавливают эмпирически, как указано ниже при описании приготовления этого реактива.

Содержимое колбы тщательно перемешивают и оставляют стоять в темном месте на 40 мин до полного развития окраски. Одновременно готовят серию эталонных растворов.

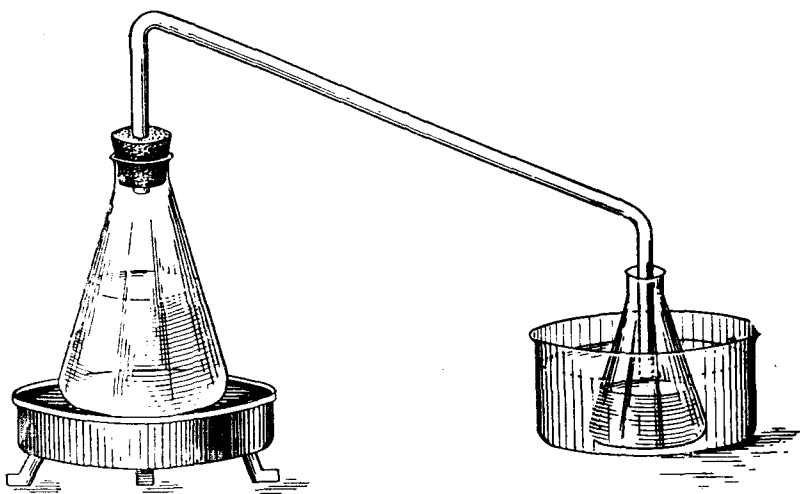


Рис. 54. Прибор для очистки фенола перегонкой

По истечении указанного времени окрашенные растворы доводят безаммиачной дистиллированной водой до метки, перемешивают и измеряют оптическую плотность. Для каждой партии образцов ставят контрольный опыт на чистоту реактивов.

Реактивы. 1. 1 н. раствор NaOH : 40 г NaOH растворяют в 1 л безаммиачной дистиллированной воды.

2. **Фенол** (карболовая кислота, оксибензол) $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$ ч. д. а. или ч. Препарат обычно окрашен продуктами разложения и потому для очистки его перегоняют. Перегонку проводят с помощью простой лабораторной установки (рис. 54). В качестве перегонной колбы можно использовать колбу Вюрца или реторту.

Фенол помещают в колбу и нагревают на электроплитке или на песочной бане. Фенол плавится при $40,5^\circ$ и кипит при 182° . Когда фенол закипит, колбу закрывают пробкой с изогнутой стеклянной трубкой диаметром 1—2 см и длиной примерно 25 см. Пары сгущаются в изогнутой трубке и жидкий фенол стекает в сухую чистую колбу, помещенную в кристаллизатор с холодной водой.

Перегнанный фенол бесцветен или имеет вид белой кристаллической массы. На воздухе и от действия света он окрашивается в розовый цвет. Чтобы расплавить очищенный фенол, колбу с ним

опускают в водяную баню, нагретую выше 40,5°, примерно до 50—60°.

Фенол обладает раздражающим и прижигающим действием, вызывает явления отравления и требует осторожного обращения. Противоядием служит взвесь окиси магния (15 г окиси магния на 100 мл воды) или сильно разбавленный раствор марганцовокислого калия (1 : 4000).

3. *Комбинированный реактив.* В стакан емкостью 600—800 мл помещают 18 г NaOH, приливают 20 мл расплавленного фенола, очищенного перегонкой. Растворяют всю смесь в 200—300 мл безаммиачной дистиллированной воды. Жидкость охлаждают до комнатной температуры. Затем в ней растворяют 280 мг нитропруссид натрия, после чего реактив переносят в мерную колбу емкостью 1 л и доводят водой до метки. Быть осторожным с нитропруссидом — он ядовит!!

Приготовленный реактив при комнатной температуре хранится в темной склянке не более месяца, в холодильнике — значительно дольше.

4. *Гипохлорит натрия NaOCl (хлорноватистокислый натрий).* Реактив известен только в водных растворах и его готовят пропусканием газообразного хлора¹¹³ через 1 н. раствор NaOH в течение 6 час со скоростью 2—3 пузырька в секунду. Образование гипохлорита натрия идет по уравнению:



Необходимо следить, чтобы температура раствора не поднималась выше 10° во избежание образования другого продукта — NaClO₃.

Гипохлорит хранят в склянке из темного стекла с хорошо подогнанной пробкой. Через 2—3 месяца (летом чаще) реактив проверяют следующим образом: в ряд колбочек наливают одинаковое количество эталонного раствора, приливают по 5 мл комбинированного реактива, добавляют гипохлорит в возрастающем количестве (1, 3, 5, 7, 10, 15 капель) и через 30—40 мин устанавливают, при каком количестве гипохлорита окраска наиболее интенсивна и это количество считают наилучшим для работы.

5. *Эталонный раствор на азот*, стр. 157.

6. *Серия эталонных растворов.* В 6 мерных колбочек емкостью 50 мл помещают такие количества эталонного раствора, чтобы содержание азота было равно 0,00—0,01—0,03—0,05—0,07—0,10 мг, разбавляют безаммиачной водой, окрашивают, как испытуемый

¹¹³ Газообразный хлор получают следующим образом: в вытяжном шкафу с хорошей тягой в плоскодонную колбу насыпают немного KMnO₄, закрывают хорошо пригнанной корковой пробкой (хлор разрушает каучук!!) с капельной воронкой и газостводной трубкой. Через воронку прибавляют по каплям х. ч. HCl пл. 1,19. Хлор выделяется на холоду по уравнению $2\text{KMnO}_4 + 18\text{HCl} = 2\text{KCl} + 2\text{MnCl}_2 + 8\text{H}_2\text{O} + 5\text{Cl}_2$. Для промывания хлор пропускают через промывные склянки с водой и H₂SO₄ пл. 1,84 и затем через 1 н. раствор NaOH для образования NaOCl.

раствор, и измеряют оптическую плотность каждого эталонного раствора.

Примечания. 1. Гипохлорит натрия можно приготовить более простым способом, если взять хлорную известь, которую называют также гипохлоритом кальция $\text{Ca}(\text{ClO})_2$. Берут 100 г $\text{Ca}(\text{ClO})_2$ и тщательно размешивают со 170 мл безаммиачной дистиллированной воды 15 мин. Добавляют к смеси раствор соды (70 г Na_2CO_3 в 170 мл воды). При прибавлении раствора соды сначала получается густая масса, а затем эта масса становится жидкой, так как образуются растворимые соли — гипохлорит натрия и хлористый натрий. Раствор отделяют от осадка CaCO_3 фильтрованием через воронку Бюхнера с полотняным фильтром. Полученный прозрачный фильтрат, содержащий гипохлорит натрия, используют для приготовления «комбинированного реактива».

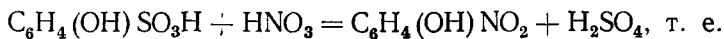
2. Для избежания осаждения гидроокисей металлов Г. Шарло (1965) рекомендует прибавлять в раствор щелочной очищенный раствор тартрата натрия¹¹⁴. Очистку проводят следующим образом: 150 г тартрата натрия растворяют в 175 мл воды, прибавляют 5 мл 20%-ного раствора NaOH и кипятят 15 мин. Пропускают через горячий раствор чистый воздух 5 мин, охлаждают и разбавляют водой до объема 250 мл. Такая обработка имеет целью удаление следов аммония из тартрата натрия. Если анализируемый раствор содержит много кальция, прибавляют цитрат¹¹⁵, очищенный тем же способом.

3. Отмерять объемы всех прибавляемых реактивов необходимо градуированными пипетками или бюретками. Следует также достаточно часто проводить контрольный опыт со всеми реактивами.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОБЩЕГО АЗОТА В ПОЧВЕ МЕТОДОМ ИОДЛЬБАУЭРА

При значительном содержании в почве нитратов, что имеет место при внесении азотнокислых удобрений, определение общего азота проводят методом Иодльбауэра.

Метод Иодльбауэра основан на сжигании органических веществ почвы серной кислотой в присутствии фенола. В этом случае азотная кислота нитрует фенолсерную кислоту до нитрофенола по уравнению



нитратный азот переходит в органическую форму.

При прибавлении цинка нитрофенол восстанавливается выде-

¹¹⁴ Тартратами называют соли винной кислоты $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6$. Эта кислота со многими металлами образует растворимые комплексные соединения и потому они не выпадают в осадок в щелочной среде.

¹¹⁵ Цитратами называют соли лимонной кислоты $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Комплексные соединения этой кислоты с металлами отличаются от тартратных тем, что они не разлагаются при нагревании.

ляющимся по реакции $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{Zn} = \text{ZnSO}_4 + \text{H}_2$ водородом до аминифенола $\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})\text{NO}_2 + 3\text{H}_2 = \text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})\text{NH}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$.

При дальнейшем сжигании аминогруппа полностью переходит в аммиак и связывается в сульфат аммония. Последующий отгон аммиака и его определение проводится по методу Кьельдаля.

Выполнение определения. 0,5—1,5 г почвы, подготовленной путем тщательного отбора корешков и пропуска через сито с отверстиями диаметром 0,25 мм, отвешивают в тарированной пробирочке на аналитических весах и высыпают в колбу Кьельдаля емкостью 250 мл. Колба Кьельдаля в этом случае должна быть большого объема по той причине, что почва при сжигании фенолсерной кислотой сильно вспучивается.

Приливают к почве измерительным цилиндром 10—15 мл фенолсерной кислоты и оставляют стоять при частом помешивании в помещении, свободном от паров аммиака, в течение 30 мин. После этого прибавляют в колбу Кьельдаля 1—2 г цинковой пыли и снова оставляют стоять примерно столько же времени.

После охлаждения вносят в колбу 1—2 крупинки металлического селена (около 0,025 г) и тщательно перемешивают смесь почвы с кислотой круговым движением. Закрывают колбу маленькой вороночкой и осторожно нагревают на слабом огне до прекращения вспучивания. Постепенно увеличивают нагрев и доводят жидкость до кипения.

Кипячение ведут до полного обесцвечивания жидкости и еще минут 30, чтобы обеспечить полноту сжигания навески.

После охлаждения проводят титриметрическое определение азота, как описано в методе Кьельдаля.

Реактивы. 1. *Химически чистая H_2SO_4 пл. 1,84.* Кислоту следует проверить на содержание ионов аммония.

2. *Фенол (оксибензол, или карболовая кислота) $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$,* очищенный перегонкой, как описано на стр. 158.

3. *Фенолсерная кислота $\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})\text{SO}_3\text{H}$.* Кислоту готовят растворением фенола в серной кислоте. Для этого отвешивают 40 г перегнанного фенола, помещают навеску в плоскодонную колбу емкостью 2 л из термостойкого стекла и приливают 1 л H_2SO_4 .

Закрывают колбу корковой пробкой с длинной стеклянной трубкой (~65 см), ставят на нагретую водяную баню и держат на ней при периодическом и осторожном перемешивании до полного растворения фенола.

4. *Цинковая пыль.* Цинковую пыль хорошо промывают водой и высушивают. Цинковая пыль легко окисляется и потому ее хранят в хорошо закрытой банке и в сухом помещении.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ УГЛЕКИСЛОТЫ ПОЧВЕННЫХ КАРБОНАТОВ

Мол. в. $\text{CO}_2 = 44,01$; $\log = 1,64355$

Содержание CO_2 карбонатов в верхних горизонтах почвы колеблется в пределах 0,09—6,67% (табл. 13). Вниз по почвенному

профилю количество CO_2 карбонатов увеличивается и доходит до 10% и выше. Накопление карбонатов в нижних горизонтах почвы связано с содержанием их в почвообразующей породе. В верхнем горизонте накопление CO_2 обусловлено не только карбонатностью материнской породы, но и жизнедеятельностью низших и высших растений.

Карбонаты почвы весьма разнообразны, но в основном они состоят из кальцита CaCO_3 , арагонита, имеющего тот же состав, как и кальцит, и доломита $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$. Магнезит (MgCO_3), сидерит (FeCO_3) и ряд других солей угольной кислоты встречаются значительно реже.

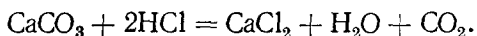
Для разрушения карбонатов пользуются соляной кислотой. Другие кислоты, например H_2SO_4 и H_3PO_4 , не пригодны для этой цели: с кальцием они дают малорастворимые соединения CaSO_4 и $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, обволакивающие почвенные карбонаты и затрудняющие их полный распад.

Определение углекислоты почвенных карбонатов позволяет установить степень карбонатности почв и по ней рассчитать содержание в почве карбонатного кальция.

При выполнении массовых анализов определение CO_2 карбонатов проводят используя приборы — кальциметры¹¹⁶. Наиболее широко известны кальциметр И. Ф. Голубева, а также кальциметр Гейслера—Максимюк. В других случаях применяют более сложные методы, как весовой, или более простой — ацидиметрический в различных его вариантах.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ CO_2 КАРБОНАТОВ ВЕСОВЫМ МЕТОДОМ

Метод основан на взвешивании CO_2 , выделяющейся при разложении карбонатов кислотой



Поскольку некоторые карбонаты (доломит CaCO_3 , MgCO_3 , сидерит FeCO_3) взаимодействуют с кислотой лишь при нагревании, навеску почвы разлагают при кипячении.

Метод дает правильные результаты при исследовании безгумусных горизонтов и горных пород. При анализе перегнойного горизонта почв результаты получаются завышенными за счет выделения CO_2 из уоновых кислот в процессе взаимодействия с кислотой при нагревании. При большом содержании гумуса определение следует проводить с кипячением при пониженном давлении¹¹⁷.

¹¹⁶ Сб. «Агрохимические методы исследования почв», изд. 4. М., «Наука», 1965, стр. 24—27.

¹¹⁷ Определение CO_2 почвенных карбонатов при пониженном давлении описано в кн.: К. К. Гедройц. Химический анализ почв, а также в ст.: И. В. Тюрин. Материалы по сравнительному изучению методов определения органического углерода в почвах. «Пробл. сов. почвоведения». Сб. 2, 1936, стр. 124.

Величину навески почвы для определения CO_2 карбонатов устанавливают по вскипанию пробы образца от прибавления 2—3 капель 10%-ного раствора HCl , руководствуясь следующими показателями:

Вскипание	Содержание CaCO_3	Величина навески
Очень сильное (бурное) .	$>10\%$	0,5—1 г
Сильное и продолжительное	5—10	1—1,5
Заметное, но кратковременное	4—3	1,5—2
Слабое и кратковременное	3—2	2—3
Очень слабое и малоаметное	2—1	3—5
Вскипание отсутствует .	<1	>5

В последнем случае дополнительно к пробе, произведенной при комнатной температуре, проводят еще пробу на вскипание при нагревании¹¹⁸.

Выполнение определения. Навеску почвы, подготовленную путем просеивания через сито с отверстиями диаметром 0,25 мм, отвешивают в небольшой пробирке на аналитических весах в количестве 1—5 г (в зависимости от результатов качественной пробы на вскипание).

Высыпают навеску в сухую колбу (рис. 55) и пробирку с ос-

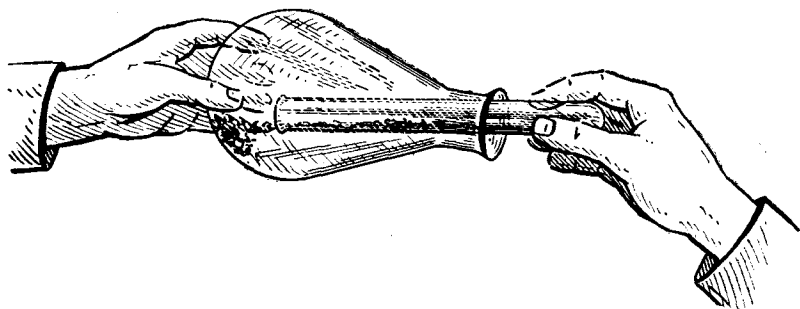


Рис. 55. Высыпание навески почвы в реактивную колбу

тавшимися на ее стенках частицами почвы, взвешивают на тех же весах. По разности находят точный вес навески.

¹¹⁸ Пробу при нагревании выполняют следующим образом: к 1 г почвы в пробирке приливают 5 мл 10%-ного раствора HCl , нагревают до кипения и кипятят 2—3 мин. Выделение пузырьков CO_2 указывает на присутствие доломита или сидерита.

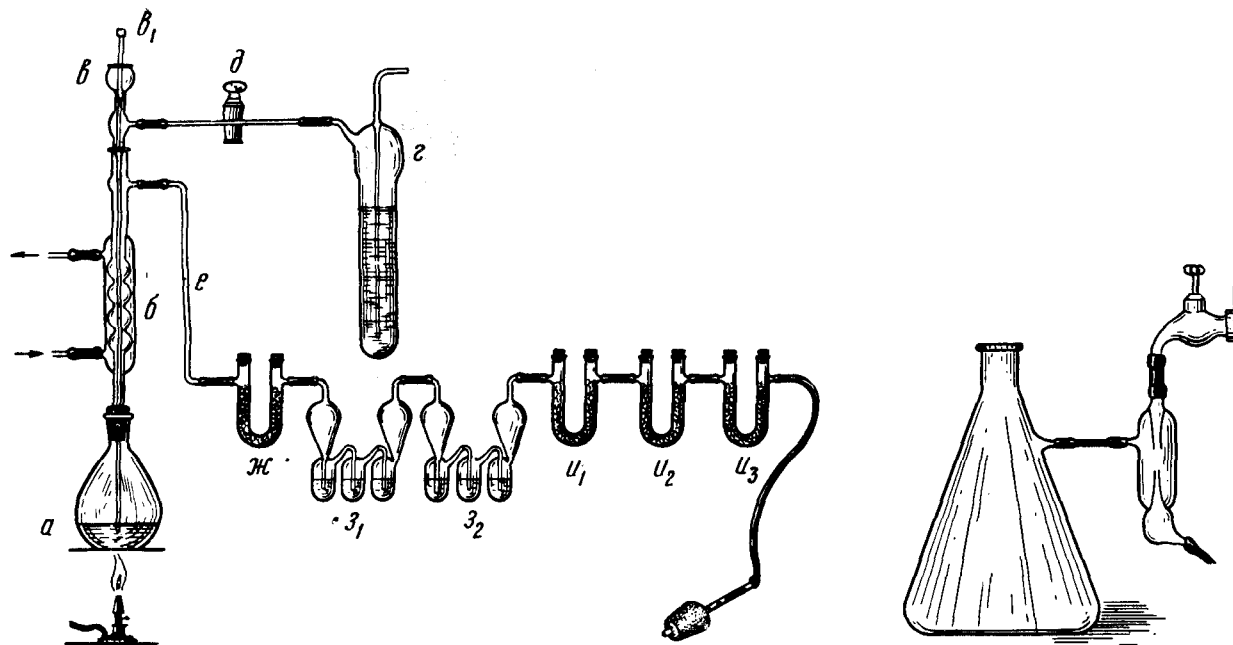


Рис. 56. Прибор для определения CO_2 весовым методом

В колбу приливают 100 мл дистиллированной воды, нагревают отдельно от прибора и раствор до легкого кипения. Кипятят содержимое колбы 5 мин, чтобы удалить из почвы адсорбированную углекислоту.

Колбу присоединяют к прибору (рис. 56), проверяют его герметичность и, открыв кран *д*, протягивают через прибор в течение 30 мин воздух, очищенный от CO_2 , с помощью водоструйного насоса или аспиратора.

Во время протягивания воздуха взвешивают на аналитических весах поглотительные трубки. Перед взвешиванием снимают каучуковые предохранители с боковых отростков. Положение рук при снятии и надевании предохранителей показано на рис. 57. Необходимо строго соблюдать следующее правило: трубку держат только за короткий боковой отросток, так как трубки очень хрупки на месте сгиба и всякое другое положение рук обычно ведет к поломке трубки.

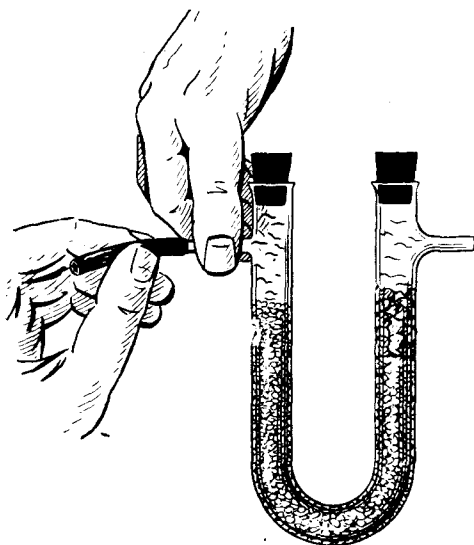


Рис. 57. Снятие и надевание каучуковых предохранителей на отростки поглотительной трубки

После протягивания воздуха к прибору присоединяют предварительно взвешенные поглотительные трубки, проверяют герметичность прибора и газопроницаемость трубок. Пускают воду в холодильник и осторожно через делительную воронку в колбу приливают 20 мл 10%-ного раствора HCl . Кислоту следует приливать небольшими порциями во избежание бурной реакции взаимодействия ее с карбонатами. При бурной реакции выделившаяся CO_2 может быть поглощена неполностью, что ведет к неточности анализа. Для полного поглощения CO_2 необходимо, чтобы скорость прохождения пузырьков через калнаппарат не превышала 2 пузырьков к секунду.

По окончании разложения карбонатов на холоду содержимое колбы нагревают на слабом огне и постепенно раствор доводят до кипения. Кипятят 3—5 мин до прекращения прохождения пузырьков газа через калнаппарат.

Прибор соединяют с водоструйным насосом (или аспиратором) и осторожно включают его сначала при закрытом кране *д*. Гасят

горелку и через 2—3 мин открывают кран, соединяющий колбу с очитистельным прибором g , содержащим 50%-ный раствор КОН.

Выключают холодильник и регулируют ток воздуха, чтобы скорость прохождения пузырьков газа через калиаппарат с H_2SO_4 была не больше 2 пузырьков в секунду. Затем протягивают воздух без CO_2 через весь прибор в течение 45 мин.

По окончании протягивания воздуха поглотительные трубки снимают, надевают на их боковые отростки каучуковые предохранители и выносят в весовую комнату.

Охлаждают трубки 15 мин у весов и после этого взвешивают. Перед взвешиванием снимают предохранители с боковых отростков, чтобы выравнивать давление внутри трубок с атмосферным, и протирают трубку и ее отростки чистым сухим полотенцем.

По привесу поглотительных трубок вычисляют процентное содержание CO_2 карбонатов по формуле $\frac{a \cdot 100}{g} = \%CO_2$, где a — привес поглотительных трубок; g — навеска почвы.

Пример вычисления. Навеска воздушно-сухой почвы в пересчете на сухую равна 1,0060 г. Вес CO_2 в первой трубке — 0,1032 г, во второй — 0,0016 г, всего $0,1032 + 0,0016 = 0,1048$ г (за вычетом показаний контрольного опыта). Содержание CO_2 равно:

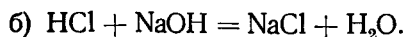
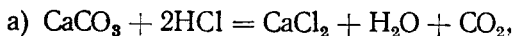
$$\frac{0,1048 \cdot 100}{1,0060} = 10,41\%CO_2.$$

Если требуется знать не только содержание CO_2 карбонатов, но и общее количество карбонатов, процентное содержание CO_2 умножают на коэффициент 2,274, представляющий отношение $\frac{CaCO_3}{CO_2}$.

Реактивы. 1. 10%-ный раствор HCl . Берут 236,8 мл HCl пл. 1,19, помещают в измерительный цилиндр емкостью 1 л, доводят раствор дистиллированной водой до метки и перемешивают.

АЦИДИМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ КАРБОНАТОВ ¹¹⁹

Метод основан на разрушении карбонатов титрованным раствором соляной кислоты при суточном настаивании (а) и последующем титровании избытка кислоты щелочью (б):



Метод не пригоден для исследования почв с малым содержанием карбонатов. При содержании CO_2 карбонатов в количестве 7—15% разрушение их проводят 0,02 н. HCl ; при содержании CO_2 , равным 16—18%, пользуются более крепким (0,1 н.) раствором HCl , а при очень высоких количествах CO_2 (более 18—20%) на-

¹¹⁹ Методы агрохимических, агрофизических и микробиологических исследований в поливных хлопковых районах. Ташкент, 1963.

веску почвы обрабатывают 250 мл 0,2 н. HCl ¹²⁰. Метод отличается простотой и пригоден для массовых анализов.

Выполнение определения. Навеску почвы, равную 2—5 г (в зависимости от содержания карбонатов), помещают в склянку или плоскодонную колбу емкостью 750—1500 мл, приливают 500—1000 мл 0,02 н. HCl и оставляют стоять в течение суток при периодическом взбалтывании. В процессе реакции склянки или колбы закрывать пробками не следует.

Через сутки после настаивания проверяют реакцию вытяжек лакмусовой бумагой; если реакция кислая, вытяжку отфильтровывают через складчатый фильтр.

Если лакмусовая бумага кислой реакции не показывает, к раствору добавляют еще 100—200 мл 0,02 н. HCl и при периодическом взбалтывании снова оставляют стоять на сутки.

Из отфильтрованной вытяжки берут 25 мл раствора, прибавляют 2—3 капли раствора метилового красного и титруют 0,02 н. NaOH до перехода красной окраски в бледно-желтую.

Титрование можно вести сначала до избытка щелочи, а затем провести обратное титрование соляной кислотой до перехода желтой окраски в красную.

Содержание CO_2 карбонатов вычисляют по формуле:

$$\frac{(a \cdot n_1 - v \cdot n_2) \cdot v \cdot 0,022 \cdot 100}{g} \cdot K = \% \text{CO}_2,$$

где a — объем аликвотной части раствора, взятый на титрование в мл; n_1 — нормальность раствора HCl ; v — количество мл щелочи, пошедшей на титрование аликвотной части; n_2 — нормальность раствора щелочи; v — объем всего раствора кислоты; 0,022 — величина мг·экв CO_2 ; g — воздушно-сухая навеска; K — коэффициент пересчета воздушно-сухой почвы на высушенную при 100—105°.

Если содержание CO_2 меньше 4—5%, то определение следует повторить описанным выше весовым методом¹²¹.

Реактивы. 1. 0,02 н. раствор HCl : 1,64 мл HCl (пл. 1,19) растворить в воде в мерной колбе емкостью 1 л, довести водой до метки и перемешать.

2. 0,02 н. раствор NaOH : 0,80 г NaOH растворяют в воде без CO_2 , доводят в мерной колбе емкостью 1 л такой же водой до метки и перемешивают.

Оба титрованных раствора (HCl и NaOH) удобно готовить для этих целей из фиксанала.

3. Лакмусовая бумага (вместо лакмусовой бумаги можно воспользоваться раствором метилроты).

4. Раствор метилрота: 0,02 г тонко растертого индикатора растворить в 100 мл горячей воды и по охлаждении отфильтровать.

¹²⁰ В этом случае титруют 0,2 н. раствором NaOH .

¹²¹ Содержание карбонатов CaCO_3 и MgCO_3 в анализируемой вытяжке можно определить комплексонометрическим титрованием в присутствии триэтанол-амин в случае мешающего действия железа (стр. 237).

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОСТАВА МИНЕРАЛЬНОЙ ЧАСТИ ПОЧВ

Наибольшая часть веса почвы приходится на долю соединений кремния. Характерной особенностью этих соединений является их практическая нерастворимость в воде и кислотах. Для перевода таких соединений в раствор почву сплавляют с разными плавнями, указанными в табл. 11.

Таблица 11

Наиболее употребительные плавни (по А. М. Дымову)

Наименование плавней	Кол-во плавня по отношению к кол-ву сплавляемого материала (по весу)	Материалы тигля					
		платина	железо	никель	фарфор	кварц	серебро
Углекислый натрий безводный	6—8-кратное	+	+	+	—	—	—
Двууглекислый натрий	12—14-кратное	+	+	+	—	—	—
Смесь 1 части углекислого натрия безводного, 1 части углекислого калия безводного	6—8-кратное	+	+	+	—	—	—
Смесь 6 частей углекислого натрия безводного, 0,5 части азотнокислого калия*	8—10-кратное	+	+	+	—	—	—
Смесь 2 частей углекислого натрия безводного, 1 части окиси цинка**	8—10-кратное	—	—	—	+	+	—
Кислый сернокислый калий или натрий	12—14-кратное	+	—	—	+	+	—
Пирокислый калий $K_2S_2O_7$ или натрий $Na_2S_2O_7$	8—12-кратное	+	—	—	+	+	—

* Щелочно-окислительный плавень для определения общей серы, хрома, ванадия, фосфора и мышьяка.

** Щелочно-окислительный плавень для определения серы в сульфидных рудах.

Плюс означает, что сплавление можно производить, а минус — во избежание порчи тигля сплавление производить нельзя.

Сплавление почвы обычно производят с углекислым калием и натрием в платиновых тиглях. Прежде чем приступить к сплавлению, необходимо ознакомиться с правилами пользования платиновой посудой.

Правила пользования платиновой посудой

Платина незаменима для изготовления лабораторной посуды — тиглей для сплавления с плавнями и для прокаливания осадков при особо точных работах, чашек для выпаривания водных и кислотных вытяжек в специальных целях, а также колб для разложения навески исследуемого вещества в токе CO_2 при определении закисного железа.

Платина отличается высокой температурой плавления (1773°), большой теплопроводностью, малой гигроскопичностью и значительной устойчивостью в отношении многих сильнодействующих химических реактивов. Платиновая посуда быстро нагревается и быстро остывает, хорошо сохраняет вес и сравнительно мало изменяется в процессе прокаливания.

Чистая металллическая платина слишком мягка для изготовления из нее лабораторной посуды, поэтому тигли, чашки и колбы изготовляют из сплава платины с родием или иридием. Указанные металлы отличаются более высокой температурой плавления, чем платина (родий 1966° , иридий 2440°); небольшое добавление их в платину (0,3—0,5%) делает ее более твердой и прочной. Вследствие значительной летучести иридия при высокой температуре потеря в весе при прокаливании выше 1000° у тиглей из иридиево-платинового сплава больше, чем у тиглей из чистой платины.

Платиновую посуду по окончании работы хранят в сейфе (несгораемом шкафу) и выдают для пользования лишь под расписку. Каждый работающий с изделиями из платины несет ответственность за их сохранность и поэтому должен знать и строго выполнять следующие правила пользования платиновой посудой.

1. Платиновой посудой можно пользоваться для сплавления только с такими плавнями, как K_2CO_3 и Na_2CO_3 , а также KHSO_4 , $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7$, $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ и B_2O_3 .

2. Нельзя пользоваться платиновой посудой для сплавления с КОН и NaOH, а также с перекисью натрия Na_2O_2 , поскольку эти вещества разрушают платину¹²². Не допускается прокаливание в платиновых тиглях в присутствии вос-

¹²² Сплавление с едкими щелочами и перекисью натрия производят в серебряных, никелевых или железных тиглях. Серебряные тигли и чашки нельзя нагревать выше 950° , так как серебро легко плавится. Изделия из никеля при нагревании выше 500° быстро изнашиваются.

становителей (углерода фильтра) осадков, содержащих P, S, Ag, Pb, Zn, Sn и пр.¹²³.

3. Не разрешается употреблять платиновую посуду для сплавления или обработки какими-либо реактивами веществ неизвестного состава.

4. Кислоты HCl и HNO₃ по отдельности на платину не действуют, но смесь их растворяет платину. При взаимодействии этих кислот образуется растворимая платинохлористоводородная кислота H₂PtCl₆H₂O.

Платина растворяется в присутствии свободных галоидов, например Cl₂. Поэтому нельзя прокаливать или подвергать обработке в платиновом тигле вещества, выделяющие Cl₂ или Br₂, т. е. нельзя обрабатывать в платиновом тигле нитраты соляной кислотой, а хлориды — азотной кислотой и растворять в HCl плав с большим содержанием марганца (см. стр. 176).

5. Нагревать и прокаливать платиновую посуду следует по возможности в печах с электрическим обогревом (в тигельных или муфельных печах). При пользовании газовыми горелками прокаливание платиновой посуды должно производиться только в бесцветном окислительном пламени.

Необходимо специально подобрать газовую горелку с таким пламенем, чтобы оно имело четко выраженный голубой внутренний конус восстановительных газов. Этот конус не должен соприкасаться с платиной. Вершина конуса восстановительных газов от дна платинового тигля должна быть на расстоянии не менее 1 см.

При нагревании в восстановительном пламени раскаленная платина соединяется с углеродом неокисленных газов и образуется хрупкая углеродистая платина (карбид платины), в результате чего в тигле получают мелкие отверстия и трещины, и он становится непригодным для сплавления. Поэтому необходимо внимательно следить, чтобы платиновый тигель или чашка при прокаливании находились только в бесцветной окислительной части пламени.

При нагревании на газовой горелке необходимо также следить, чтобы не весь тигель был охвачен пламенем. При температуре красного каления и выше платина становится легкопроницаемой для газов, особенно водорода, и внутри тигля создаются восстановительные условия.

Накаливаться добела должна только та часть тигля, которая занята расплавленной массой. Лишь при этом условии внутри тигля будут созданы необходимые окислительные условия.

При сильном накале всего тигля внутри его будут идти восстановительные процессы, и часть железа расплава восстановится

¹²³ Фосфор и сера образуют хрупкую фосфористую и сернистую платину, а легкоплавкие металлы дают с платиной сплав.

до закисной формы. Закисное железо дает темный налет на внутренних стенках тигля при извлечении из него плава.

В раскаленном состоянии платина легко сплавляется с металлическим железом, поэтому необходимо следить, чтобы накаленный платиновый тигель не соприкасался с железной проволокой фарфорового треугольника. По этой же причине нельзя брать раскаленный тигель железными щипцами¹²⁴. Щипцы должны иметь платиновые наконечники или же должны быть хорошо никелированы.

Чрезмерно сильное и длительное накаливание ведет к излишней потере платины. Вес платинового тигля среднего размера при прокаливании в течение 1 час уменьшается примерно на 0,1 мг. Поверхность платиновых тиглей при длительном прокаливании теряет блеск, становится матовой и серой вследствие перекристаллизации поверхностного слоя.

При извлечении плава следует аккуратно обращаться с тиглем. Недопустимо даже слабое сдавливание тигля с целью удаления из него застывшей массы¹²⁵. Платиновую посуду чаще всего очищают обработкой горячим 10%-ным раствором HCl , не содержащим азотной кислоты. Для этого платиновую чашку или тигель помещают в химический стакан и наливают в него столько 10%-ного раствора HCl , чтобы он покрыл тигель (чашку) полностью. Стакан ставят на сетку в вытяжном шкафу, доводят раствор до кипения и кипятят несколько минут (рис. 58).

Кислоту сливают в другой стакан, обмывают тигель несколько раз водопроводной водой, а затем 2—3 раза дистиллированной; дно

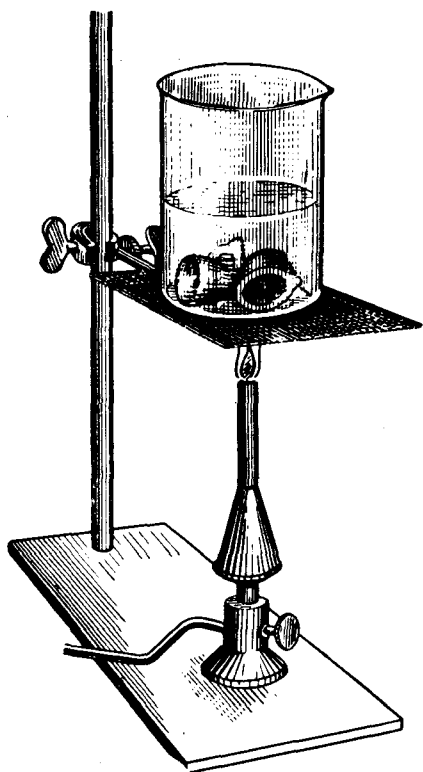


Рис. 58. Очистка платиновых тиглей кипячением в 10%-ном растворе соляной кислоты

¹²⁴ При температуре ниже красного каления сплава платины с железом не образуется, и тигель, охлажденный до этой температуры, можно брать железными щипцами, но лучше пользоваться чистыми никелированными щипцами.

¹²⁵ Следует помнить, что всякая деформация ведет к быстрому износу и порче платиновых тиглей.

и наружные стенки тигля вытирают сухим чистым полотенцем, ставят на фарфоровый треугольник и нагревают на горелке 2—3 мин, чтобы окончательно высушить его.

Если тигель после обработки соляной кислотой окажется недостаточно чистым, прибегают к действию плавней: бисульфата KHSO_4 или пиросульфата калия $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7$, безводной соды или смеси соды с бурой (тетраборатом натрия).

Очистку платиновой посуды путем плавления бисульфата или пиросульфата следует проводить обязательно в вытяжном шкафу, так как в процессе разложения названных солей выделяется большое количество белых удушливых паров.

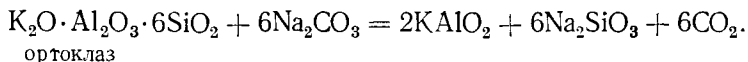
Когда выделение белых паров окончится, расплавленную массу выливают из тигля на сухую керамическую плитку или в сухую фарфоровую чашку. Ни в коем случае нельзя выливать расплавленную массу в водопроводную раковину или в мокрую чашку.

Охлаждают тигель, остаток солей в нем растворяют горячим 10%-ным раствором HCl , смывают кислоту водопроводной водой, обмывают тигель 1—2 раза дистиллированной водой, вытирают снаружи чистым полотенцем и слегка прокаливают, чтобы его высушить. После этого тигель используют для очередной аналитической работы или возвращают тому лицу, от которого он был получен.

Примечание. Температура плавления других металлов значительно ниже, чем у платины. Так, например, железо плавится при температуре 1535° , никель — 1455° , чугун — 1150° , медь — 1083° , золото — 1063° , серебро — 960° , алюминий — 658° , цинк — 419° , свинец — 327° , олово — 232° .

РАЗЛОЖЕНИЕ ПОЧВЫ СПЛАВЛЕНИЕМ С УГЛЕКИСЛЫМ КАЛИЕМ И НАТРИЕМ

Разложение почвы углекислым калием и натрием основано на образовании щелочных солей кремневой кислоты и других растворимых соединений:



Наиболее удобным плавнем считается безводная сода Na_2CO_3 . Она имеет сравнительно низкую температуру плавления. Кроме того, соли натрия меньше адсорбируются осадками, чем соли калия.

В качестве плавня часто используют также смесь безводных углекислых солей калия и натрия. В лабораторных условиях эту смесь готовят в весовом отношении 1:1. Смесь, выпускаемая в продажу под названием калий-натрий углекислый KNaCO_3 , содержит Na_2CO_3 — 47,5% и K_2CO_3 — 52,5%. Присутствие K_2CO_3

в смеси обуславливает большую гигроскопичность плавня. Поэтому необходимо следить, чтобы банки с плавнем не оставались открытыми, так как влажную соль нельзя хорошо смешать с почвой, вследствие чего разложение почвы будет неполным.

Смесь углекислых солей калия и натрия плавится при температуре 712° , что значительно ниже температуры плавления каждой соли в отдельности: Na_2CO_3 плавится при 850° , K_2CO_3 — 896° .

Отдельные минералы, в состав которых входит кремний, плавятся при очень высокой температуре: кварц — при 1700° , мусковит — 1280° , анортит — 1250° , ортоклаз — 1215° . Горные породы, состоящие из нескольких минералов, плавятся при более низкой температуре, а смесь горных пород и почвы с плавнем плавятся при еще более низкой температуре.

Способность плавня снижать температуру плавления силикатов используют для разложения почвы.

Выполнение определения. Почву, растертую в пудру в халцедоновой, агатовой или яшмовой ступке, отвешивают на аналитических весах в количестве $0,5$ — 1 г в чистом, предварительно взвешенном платиновом тигле ¹²⁶.

На технических весах отвешивают на глянцевої бумаге 5 г растертой безводной х. ч. соды или смеси углекислых солей калия и натрия. Плавень в количестве 5 г берут в случае глинистых почв. При сплавлении песчаных почв количество плавня можно снизить до 4 г. Для окисления закисного железа при сплавлении болотных и заболоченных почв в плавень добавляют $\sim 0,3$ г азотнокислого калия или натрия.

Одновременно такую же навеску плавня берут для контрольного опыта на чистоту реактивов, показания которого вычитают из результатов определения каждого элемента.

Часть плавня (~ 1 г) оставляют для покрытия смеси, а остальную массу тщательно смешивают с навеской почвы следующим образом. Небольшие порции плавня переносят стеклянной лопаточкой или маленьким платиновым шпателем в платиновый тигель с навеской почвы и каждую новую порцию плавня хорошо перемешивают с ней. Когда весь плавень, предназначенный для смешивания, будет использован, вытирают лопаточку плавнем, оставленным для крышки и покрывают им смесь в тигле, равномерно распределяя его по поверхности смеси почвы с углесолями. Смесь почвы с плавнем должна занимать не больше половины объема тигля. Для лучшего прогревания уплотняют содержимое тигля постукиванием по чистой поверхности стола. Тигель закрывают плати-

¹²⁶ Платиновый тигель очищают одним из способов, указанных выше, после чего тигель нагревают на газовой горелке 1 — 2 мин, охлаждают в эксикаторе 8 — 10 мин и взвешивают на аналитических весах без крышки. Для сплавления указанных навесок почвы рекомендуем пользоваться платиновыми тиглями № 8 емкостью 30 мл.

новой крышкой и помещают в холодную муфельную печь¹²⁷, на дно которой кладут асбест, чтобы не загрязнить муфель расплавленной массой в случае ее выброса из тигля.

Включают муфель в электросеть и нагревают смесь до полного плавления, на что требуется не менее 1,5—2 час с момента начала нагрева муфельной печи. При постепенном повышении температуры происходит выделение паров воды и CO_2 , поглощенных почвой и образующихся при сжигании ее органических веществ.

Плавление начинается около 800° , заканчивается при 1000° и сопровождается обильным выделением CO_2 , которая выделяется в результате взаимодействия углекислых щелочей с алюмосиликатами. Вследствие этого сплавляемая масса вспучивается и при заполнении тигля больше чем наполовину его объема, она может перелиться через край тигля.

Под конец плавления выделение пузырьков CO_2 прекращается и жидкая масса на дне тигля переливается слабыми струйками. Если температура печи недостаточна для плавления, его заканчивают (или проводят полностью) на паяльной горелке. По окончании плавления раскаленный тигель вынимают из печи длинными щипцами с платиновыми наконечниками и ставят на чистый лист асбеста около муфеля. Закрывают тигель крышкой и оставляют на 5—6 мин для охлаждения. Затем тигель снова ставят в печь, но держат в ней не больше 1 мин, чтобы расплавить застывшую массу только у стенок тигля. Такое кратковременное нагревание и охлаждение повторяют еще два раза, после чего приступают к извлечению плава из тигля.

Извлекают плав следующим образом. Вытирают полотенцем дно и наружные стенки тигля и ставят его в чистую фарфоровую чашку диаметром 120 мм. Обмывают крышку над тиглем горячей дистиллированной водой так, чтобы покрыть ею плав небольшим слоем. После 2—3-минутного стояния отделяют плав от стенок круговым движением стеклянного пестика. Наклоняют тигель над чашкой и осторожно выливают в нее по пестику содержимое тигля. Если плав не выпадет из тигля, его снова обрабатывают водой и отделяют от стенок пестиком, затрачивая на всю эту операцию примерно 20 мл дистиллированной воды. Приливать в тигель много воды нет смысла, так как потребуются больше времени на выпаривание.

Быстро охлаждения плава в тигле можно достичь другим способом: заполняют две большие фарфоровые чашки на $\frac{3}{4}$ их объема холодной водой, берут раскаленный тигель с расплавленной массой за край щипцами с платиновыми наконечниками, подводя щипцы под крышку тигля и делают несколько круговых движений, чтобы распределить жидкую массу по стенкам тигля.

Не выпуская тигель из рук и крепко держа его щипцами, осторожно погружают его в холодную воду не больше, как на $\frac{2}{3}$ высоты. После охлаждения

¹²⁷ Загруженный тигель можно поместить в слабонагретую, но не накалившую печь, иначе смесь будет выброшена из тигля парами воды и газами вследствие их бурного выделения. Поэтому начальная стадия сплавления является самым ответственным моментом.

в одной чашке (около 1—2 мин) таким же образом погружают его в другую чашку с холодной водой, где держат не выпуская из рук 3—4 мин, после чего ставят тигель в чистую фарфоровую чашку, куда должен быть помещен плав, и как только он охладится, обрабатывают его водой, как описано выше.

Реактивы. *Безводный х. ч.* Na_2CO_3 или смесь углекислого калия и натрия, растертых до пудры. Хранят в закрытой банке.

Выщелачивание плава водой и разложение карбонатов кислотой

После охлаждения плав обрабатывают водой, чтобы перевести в раствор избыток углекислого калия и натрия, а также растворимые соединения, которые образовались в результате плавления. Часто при выщелачивании плава приходится наблюдать, что внутренняя поверхность тигля выше плава покрыта темно-коричневым налетом. Темный налет на внутренних стенках тигля обычно образуется при плавлении почв, богатых закисным железом. Такой налет может получиться также при восстановлении окисного железа при плавлении, в случае излишне высокой температуры без доступа воздуха или если плав слишком долго держали в муфельной печи.

Если такой налет имеется на стенках тигля, следует после выщелачивания плава прокипятить тигель в HCl , разбавленной 1 : 1, и присоединить этот кислый раствор к плаву в чашке, прикрыв чашку стеклом во избежание потерь плава от разбрызгивания.

При обработке плава водой происходит разложение натриевой соли метакремневой кислоты с выделением белого геля кремневой кислоты по уравнению $\text{Na}_2\text{SiO}_3 + 2\text{H}_2\text{O} = \text{H}_2\text{SiO}_3 + 2\text{NaOH}$.

При выщелачивании плава воду в тигель приливают небольшими порциями, чтобы раствор в чашке занимал не больше половины ее объема, так как малый объем жидкости ускорит последующий процесс выпаривания. Остатки плава на стенках тигля отделяют стеклянным пестиком и присоединяют к раствору в фарфоровой чашке.

После того как плав полностью перенесен в фарфоровую чашку, приступают к разложению карбонатов соляной кислотой. Поскольку при взаимодействии углекислых солей с кислотой происходит бурное выделение CO_2 , сопровождаемое разбрызгиванием раствора, эту операцию необходимо проводить в чашке, закрытой стеклом (рис. 59).

Чашку закрывают покровным стеклом выпуклой стороной внутрь чашки и, слегка приподнимая стекло с одной стороны, осторожно приливают по стенке чашки 20 мл HCl п.л. 1,19, в результате чего в чашке получается разбавленная примерно 1 : 1 соляная кислота, наиболее полно разлагающая плав.

Размешивая раствор под стеклом пестиком, следят за изменением окраски содержимого чашки: по мере перехода карбонатов в хлориды раствор становится желтым от хлорида железа, что служит показателем его кислой реакции.

Чтобы освободить тигель от плава, его обмывают несколько раз разбавленным 1:1 раствором соляной кислоты, который сливают в ту же чашку. Следует, однако, иметь в виду, что нельзя приливать

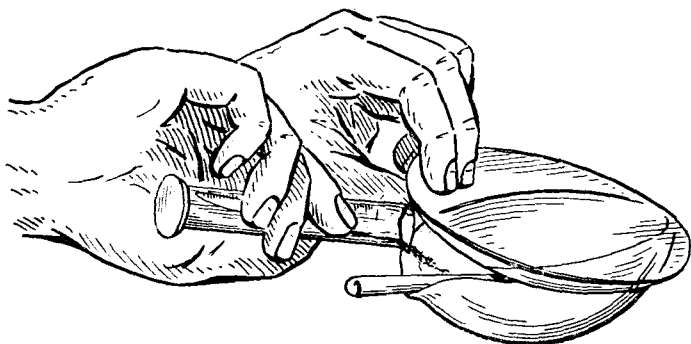
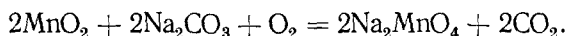
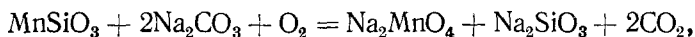


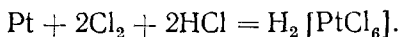
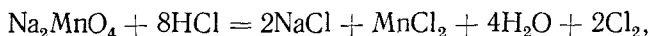
Рис. 59. Разложение карбонатов плава соляной кислотой

HCl в платиновый тигель в том случае, если плава сильно окрашен в зеленый цвет.

Зеленая окраска плава обусловлена содержанием в нем манганатов, т. е. солей марганцовистой кислоты, образующейся при окислении двух- и четырехвалентного марганца по уравнению



При взаимодействии манганатов с соляной кислотой выделяется свободный хлор, который растворяет платину вследствие образования растворимой платинохлористоводородной кислоты:



Поэтому растворять остатки интенсивно зеленого плава в платиновом тигле следует не соляной, а азотной кислотой. Азотной кислотой обмывают платиновый тигель также и в том случае, когда в пламень добавляют селитру.

Если разложение плава идет медленно, рекомендуется поставить чашку под стеклом на водяную баню и тем ускорить процесс растворения. Время от времени комочки плава следует раздавливать стеклянным пестиком, который с этого момента должен все время оставаться в чашке. Так как при раздавливании комочков плава выделяется CO_2 , чашка все время должна быть прикрыта стеклом для устранения потерь от разбрызгивания.

Изменение окраски раствора и прекращение выделения пузырьков газа служит признаком полного разложения углекислых солей. После этого снимают покрывное стекло, обмывают его над чашкой дистиллированной водой и выпаривают раствор на водяной бане открытым.

Реактивы. 1. HCl пл. 1,90 х. ч., проверенная на отсутствие железа. Испытание на содержание железа проводят следующим

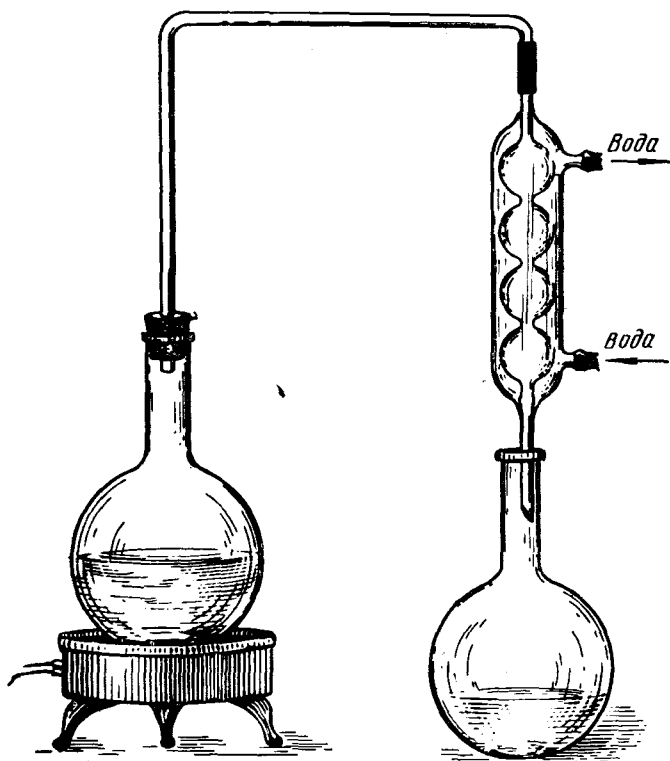


Рис. 60. Прибор для очистки соляной кислоты перегонкой

образом: берут 1—2 мл HCl пл. 1,19, разбавляют 5 мл дистиллированной воды и прибавляют 1 мл 10%-ного раствора роданида аммония или калия. Красная или розовая окраска раствора свидетельствует о присутствии в кислоте железа.

В случае загрязнения кислоты железом ее очищают перегонкой. Прибор для перегонки соляной кислоты (рис. 60) должен быть изготовлен с притертой стеклянной пробкой. При нагревании концентрированной соляной кислоты сначала отгоняется HCl с небольшим количеством воды, а при 110° перегоняется смесь, в которой преобладает вода. Так как концентрированная HCl при

перегонке сильно «дымит», предпочитают перегонять разбавленную HCl, приливая к концентрированной кислоте равный объем дистиллированной воды.

Разбавленную соляную кислоту можно перегонять в колбе с корковой (но не каучуковой!) пробкой, но и в этом случае лучше пользоваться прибором на шлифах. Колба должна быть из термостойкого стекла. Для равномерного кипения в нее бросают стеклянные капилляры, запаянные с одного конца. Колбу наполняют кислотой не больше, чем на $\frac{2}{3}$ ее объема. По мере отгонки в колбу приливают новые порции кислоты, следя за тем, чтобы в колбе не оставалось слишком мало жидкости. Для связывания серной кислоты, которая может быть в соляной, к перегоняемой кислоте прибавляют х.ч. NaCl в количестве 0,5 г/л.

Концентрация HCl в полученной перегонкой кислоте не превышает 20,23%. Содержание HCl определяют по ее плотности, пользуясь табл. VII (приложение). Приблизительное содержание HCl в растворе можно вычислить, умножая два первых десятичных знака величины плотности на 2. Например, плотность HCl 1,10; содержание соляной кислоты в этом растворе равно $10 \times 2 = 20\%$.

2. *Разбавленная HCl 1:1*, приготовленная из проверенной на отсутствие железа концентрированной HCl. Эта разбавленная кислота содержит 20% HCl.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ КРЕМНИЯ

Мол. в. $\text{SiO}_2 = 60,06$ ¹²⁸, $\log = 1,77859$

Валовое содержание SiO_2 в поверхностном горизонте почв колеблется в пределах 43—80% ¹²⁹. В песчаных подзолах содержание кремнезема может доходить до 97% ¹³⁰.

Распределение SiO_2 по профилю почв характерно для каждого почвенного типа и характеризует почвообразовательный процесс. Большое содержание кремнезема в почвах объясняется широким распространением в природе соединений кремния, который входит в состав простых и сложных силикатов, вторичных почвенных минералов и глин. Кремний накапливается в почве в виде кварца и аморфной кремнекислоты, содержащей переменное количество адсорбированной воды, а также в виде вторичных почвенных минералов. Накопление кремнезема связано с процессом выветривания горных пород и минералов и, кроме того, с жизнедеятельностью высших и низших растений.

Большие количества кремния определяют весовым методом (HCl-желатинным или солянокислым). Малые количества кремния

¹²⁸ Молекулярный вес SiO_2 и других окислов приведен по кн.: А. Н. Заварицкий. Введение в петрохимию изверженных горных пород, изд. 2. М., Изд-во АН СССР, 1950.

¹²⁹ Содержание SiO_2 и других окислов в поверхностном горизонте почв дано по материалам Музея землеведения МГУ (табл. 13).

¹³⁰ Н. П. Ремезов. Почвы, их свойства и распространение. М., Учпедгиз, 1952, стр. 160.

определяют колориметрическим методом, который широко используют при определении содержания SiO_2 в осадке гидроокисей железа и алюминия.

HCl — желатинный метод выделения кремневой кислоты

При взаимодействии силиката натрия с соляной кислотой происходит выделение в раствор свободной метакремневой кислоты: $\text{Na}_2\text{SiO}_3 + 2\text{HCl} = 2\text{NaCl} + \text{H}_2\text{SiO}_3$, которая переходит в раствор в

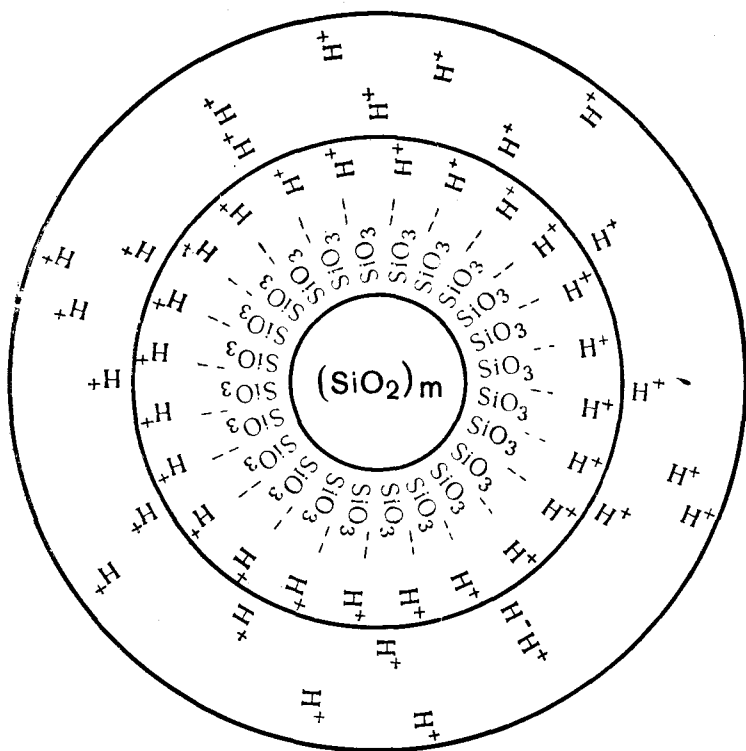


Рис. 61. Строение мицеллы кремневой кислоты

виде золя, состоящего из отрицательно заряженных мицелл кремневой кислоты (рис. 61).

Поскольку в двойном электрическом слое этой мицеллы в качестве противоионов находятся H^+ -ионы, прибавление соляной кислоты нарушает полное равновесие и вызывает коагуляцию коллоидных частиц с образованием геля кремневой кислоты $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, который выпадает на дно чашки в виде белого студенистого осадка. Коагуляция будет более полной в присутствии раствора желатины, состоящего из положительно заряженных коллоидных частиц этого вещества в условиях сильноокислой среды.

Желатина имеет кислые (карбоксильные) и основные (амино) группы и потому является амфотерным коллоидом. В кислой среде она приобретает положительный заряд. При взаимодействии положительно заряженных гидрофильных частиц желатины с отрицательно заряженными гидрофильными частицами кремневой кислоты происходит нейтрализация зарядов, что ведет к коагуляции и полному выделению геля кремневой кислоты из раствора.

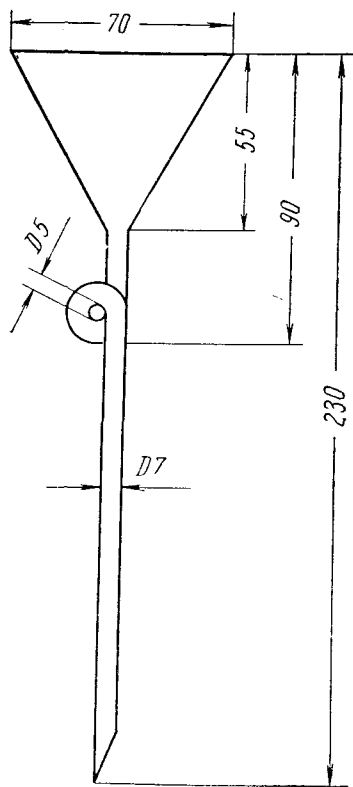


Рис. 62. Быстрофильтрующая воронка с жидкостным затвором

Желатину для выделения кремневой кислоты из раствора впервые применил К. М. Тимофеюк (1933), после чего ее действие было проверено при определении содержания кремневой кислоты в разных объектах. В настоящее время этот прием является основным методом выделения кремневой кислоты из раствора в валовом анализе почв.

Выполнение определения. Солянокислый раствор плава выпаривают в фарфоровой чашке на кипящей водяной бане до состояния влажных солей.

Приливают 25—30 мл HCl пл. 1,19 (проверенной на отсутствие Fe^{3+}), смачивая ею соли и края чашки. Тщательно размешивают содержимое чашки стеклянным пестиком, прикрывают чашку стеклом и ставят на горячую, но не кипящую! водяную баню минут на десять, чтобы подогреть раствор до температуры 60—70°.

Вливают в раствор из пипетки по каплям 5 мл свежеприготовленного 1%-ного раствора желатины, тщательно размешивая пестиком

энергичным круговым движением каждую прибавленную каплю этого раствора.

Снова ставят чашку под стеклом на горячую (не кипящую!) баню на 5—10 мин для полного взаимодействия желатины с кремневой кислотой. Затем приливают в чашку 25—30 мл горячей дистиллированной воды (т. е. количество, равное по объему внесенной для осаждения HCl пл. 1,19), чтобы снизить кислотность раствора перед фильтрованием.

Хорошо перемешивают содержимое чашки, чтобы растворить соли полностью, дают стоять на бане 5—8 мин для осаждения геля и

декантируют раствор через фильтр с белой лентой, пользуясь быстрофильтрующей воронкой (рис. 62).

При навеске 1,000 г почвы осадок $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ отделяют от раствора, используя фильтр диаметром 11 см. При меньшей навеске осадок отфильтровывают через фильтр диаметром 9 см.

Фильтрат и промывные воды собирают в мерную колбу емкостью 200—250 мл. Осадок переносят на фильтр 2—3-кратным обмы-

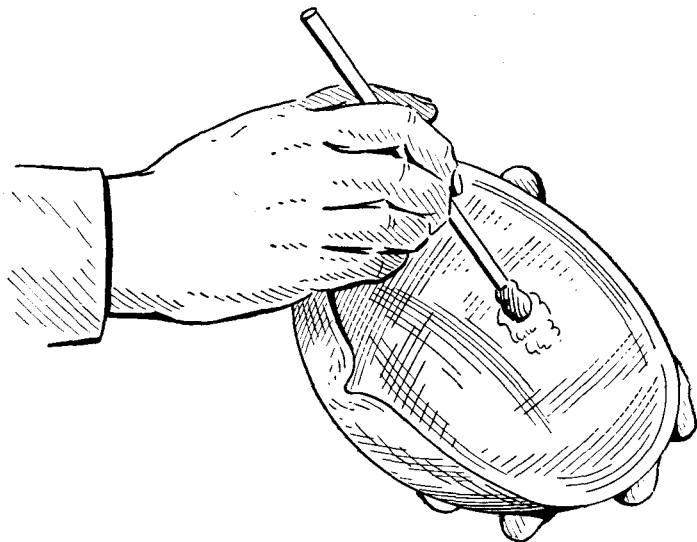


Рис. 63. Очистка стенок чашки кусочком фильтра

ванием чашки 1%-ным раствором HCl ¹³¹. Чашку тщательно очищают от частиц кремневой кислоты кусочками беззольного фильтра (рис. 63), присоединяя их к осадку, находящемуся в воронке.

Промывают осадок кремневой кислоты на фильтре 5—6 раз 1%-ным раствором HCl , после чего производят первую пробу на присутствие в стекающем с воронки фильтрате иона трехвалентного железа.

Пробу на Fe^{3+} выполняют следующим образом: подставляют под воронку пробирку и собирают ~2 мл фильтрата.

¹³¹ По исследованиям Е. Н. Егоровой (1959), растворимость осадка кремневой кислоты при промывании горячей водой и соляной кислотой разной концентрации выражается такими величинами (мг на 300 мл фильтрата):

Горячая дистиллированная вода	9,40 — 8,35
HCl , разбавленная 1:99	3,10 — 2,70
HCl » 5:95	7,40 — 6,65
HCl » 10:90	8,30 — 9,10

Приливают 2—3 капли 10%-ного раствора роданида (калия, натрия или аммония) и перемешивают содержимое пробирки круговым движением. В кислом растворе в присутствии Fe^{3+} получается красная окраска от образовавшегося роданида железа $[\text{Fe}(\text{SCN})_3]$ и других железороданидных комплексов.

Капельную пробу на роданид железа выполняют так, что собирают несколько капель стекающего с воронки фильтрата в фарфоровую чашечку и прибавляют каплю раствора роданида. Реакция Fe^{3+} с роданидом настолько чувствительна, что даже весьма малые количества окисного железа (0,0001 мг/мл, т. е. 10^{-7} г/мл) окрашивают раствор в слабо-слабо-розовый цвет.

Отсутствие окраски при условии кислой среды и избытка роданида показывает, что железо, а следовательно, и другие примеси удалены из осадка.

Промытый от примесей осадок промывают 2—3 раза горячей водой, чтобы удалить HCl , подсушивают на воздухе, помещают в доведенный до постоянного веса тигель, ставят в холодную муфельную печь в вытяжном шкафу¹³² и прокаливают при 1000—1200° до постоянного веса (табл. 12).

Таблица 12

Температура и продолжительность прокаливания некоторых осадков

Осадок	Температура прокаливания	Продолжительность прокаливания, мин		Свойства прокаленного осадка
		первое	повторное	
SiO_2	1000—1200	60—90	30—40	гигроскопичен
Al_2O_3	1000—1200	40—60	30—40	»
R_2O_3	900—1100	30—40	20—30	
Fe_2O_3	850—900	30—40	15—20	не гигроскопичен
$\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$	850—900	25—30	15—20	» »
BaSO_4	700—750	25—30	15—20	» »

Содержание кремния в виде кремнезема SiO_2 вычисляют по формуле $\frac{a \cdot 100}{g} = \% \text{SiO}_2$, где a — вес прокаленного осадка кремнезема; g — навеска почвы, взятая для сплавления, в пересчете на высушенную при 100—105°.

Пример вычисления. Для сплавления с углекислыми солями калия и натрия взято 1,0623 г воздушно-сухой почвы. Содержание гигроскопической воды в этой почве равно 3,05%. При таком количестве воды сухая навеска, т. е. навеска почвы, высушенная при 100—105°, будет равна 1,0308 г. Прокаленный осадок SiO_2

¹³² При отсутствии муфельной печи в вытяжном шкафу озоление фильтра проводят под тягой на газовой горелке или электроплитке, после чего тигель с осадком помещают в муфельную печь.

весит 0,7964 г (за вычетом показаний контрольного опыта). Следовательно, в данной почве содержится $\frac{0,7964 \cdot 100}{1,0308} = 77,26\% \text{ SiO}_2$.

Если требуется проверить прокаленный осадок SiO_2 на содержание примесей, прокаливание осадка проводят в платиновом тигле.

Реактивы. 1. HCl пл. 1,19, не содержащая железа. Испытание на примесь железа описано на стр. 177.

2. 1%-ный раствор желатины. К 100 мл дистиллированной воды, нагретой до 70° , прибавляют 1 г мелконарезанной желатины. Ставят на водяную баню и держат на ней до тех пор, пока желатина не растворится полностью. Время от времени раствор перемешивают легким взбалтыванием. Температура не должна подниматься выше 70° ; так как иначе желатина теряет свое коагулирующее действие. Раствор желатины пригоден для работы в течение 2—3 дней, но лучше пользоваться свежеприготовленным раствором. Если раствор загустеет, колбочку с ним опускают в воду, нагретую до 70° .

Для проверки раствора желатины на содержание кальция берут 10 мл этого раствора в коническую колбу емкостью 250 мл, прибавляют дистиллированной водой до 10 мл или больше и проводят определение кальция по флуорексону. Титрование проводят 0,01 М раствором комплексона III. Поправку на CaO желатины вычисляют по формуле

$$\text{CaO} = \text{мл комплексона III} \cdot T_{\text{CaO}}.$$

3. 1%-ный раствор HCl . Берут 22,6 мл HCl пл. 1,19, проверенной на отсутствие железа, и разбавляют дистиллированной водой до 1 л.

4. 10%-ный раствор роданида. Отвешивают 10 г KSCN или NH_4SCN и растворяют примерно в 50 мл дистиллированной воды, а затем доводят раствор до объема 100 мл. Хранят в темной склянке.

Солянокислый метод выделения кремневой кислоты

Перед выделением кремневой кислоты из раствора производят полимеризацию ее выпариванием кислого раствора досуха и последующую коагуляцию отрицательно заряженных коллоидных частиц этой кислоты проводят положительно заряженными H -ионами соляной кислоты.

Поскольку за один прием выделить из раствора кремнекислоту полностью не удастся, фильтрат после первого выделения $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ вторично выпаривают досуха и повторяют осаждение. Осадки после первого и второго осаждения кремневой кислоты помещают в один тигель и проводят прокаливание при высокой температуре. По содержанию двуокиси кремния в прокаленном осадке вычисляют содержание кремнезема в почве.

Двукратное выделение кремнекислоты с выпариванием раствора досуха делает метод весьма трудоемким. Поэтому солянокислый

Метод определения кремнезема следует рассматривать как контрольный и использовать лишь в особых случаях. При массовых определениях содержания кремневой кислоты в почве рекомендуется пользоваться HCl-желатиным методом.

Исследование Е. Н. Егоровой¹³³ показали, что при всех способах выделения кремневой кислоты из раствора часть ее проходит в фильтрат и осаждается вместе с полуторными окислами. Поэтому лишь проверка прокаленного осадка SiO_2 на чистоту и проверка осадка полуторных окислов на примесь кремнекислоты позволяет получить точные данные по содержанию кремнезема в почве.

Выполнение определения. Солянокислый раствор, полученный при разложении плава соляной кислотой, выпаривают в фарфоровой чашке на кипящей водяной бане досуха. Остаток растирают стеклянным пестиком, смачивают каплями HCl пл. 1,19 из капельницы для летучих жидкостей (рис. 64) и выпаривают. Такую обработку повторяют еще два раза, чтобы обезводить гель кремневой кислоты до такой степени, когда теряется ее способность перейти в золь, а следовательно, пройти через фильтр в фильтрат, собранный в мерной колбе.

В процессе выпаривания раствора необходимо следить, чтобы баня не оставалась без воды, так как высушивание сухого остатка на безводной бане ведет к образованию малорастворимых основных солей железа, магния и других катионов, загрязняющих осадок кремнекислоты. Влажный остаток в чашке окрашен хлоридом железа в оранжевый цвет. По мере высушивания окраска его изменяется в желтую, характерную для малогидратных форм этой соли. Высушивание занимает 4—6 час. Для ускорения высушивания остаток солей следует периодически растирать и перемешивать стеклянным пестиком.

Первое осаждение кремневой кислоты. К высушенному остатку приливают 10 мл HCl пл. 1,19, оставляют стоять 3—5 мин, чтобы соли пропитались кислотой, после чего приливают 100 мл горячей дистиллированной воды, перемешивают, закрывают стеклом (чтобы не было испарения раствора), ставят на водяную баню и держат на ней 10—20 мин для полного растворения солей.

Затем раствор фильтруют через фильтр с белой лентой диаметром 9—11 см, пользуясь быстофильтрующей воронкой (рис. 62). Фильтрат собирают в химический стакан емкостью 300 мл. Осадок в чашке промывают 2—3 раза горячим 1%-ным раствором HCl. Промывая осадок декантацией, его постепенно переносят на фильтр.

Промывание на фильтре продолжают до отсутствия реакции на железо. Первую пробу на Fe^{3+} следует делать не раньше как после 5—6 промываний¹³⁴. При промывании края фильтра необхо-

¹³³ Е. Н. Егорова. Методы выделения кремневой кислоты и аналитическое определение кремнезема. М., Изд-во АН СССР, 1959.

¹³⁴ Пробы на Fe^{3+} присоединять к фильтрату нельзя, иначе SCN^- окрасит весь фильтрат. Пробы удобно проводить на капельной пластинке или в маленькой фарфоровой чашке (можно в тигле), чтобы не потерять много фильтрата.

димо полностью отмыть от адсорбированных солей. После того как железо отмыто, осадок 2 раза промывают горячей дистиллирован-



Рис. 64. Капельница для летучих жидкостей

ной водсй, чтобы удалить соляную кислоту, тщательно промывая края фильтра.

После перенесения осадка на фильтр на стенках и на дне чашки остается тонкий белый порошок двуокиси кремния. Тщательно собирать этот осадок при первом выделении кремнекислоты нет необходимости, так как фильтрат и промывные воды будут повторно выпариваться в этой же чашке.

Фильтрат по мере накопления выливают в освободившуюся чашку и снова выпаривают на водяной бане досуха для второго осаждения кремневой кислоты¹³⁵. Сухой остаток обрабатывают 2—3 раза HCl пл. 1,19 с последующим высушиванием его до отсутствия запаха HCl .

Второе выделение кремневой кислоты. После указанной обработки приливают к сухому остатку 5 мл HCl пл. 1,19 и 50 мл горячей дистиллированной воды. Закрывают чашку стеклом и ставят на горячую баню на 5—10 мин для полного растворения солей, после чего раствор фильтруют через фильтр с белой лентой диаметром 7 см. Фильтрат при втором выделении кремнекислоты собирают в мерную колбу емкостью 200—250 мл.

Белый порошок гидрата двуокиси кремния на стенках и на дне чашки тщательно собирают кусочками беззольного фильтра при помощи стеклянной палочки с каучуковым наконечником (рис. 63) и присоединяют к осадку на фильтре.

Осадок промывают горячим 1%-ным раствором HCl до отрицательной реакции на железо с роданидом, а затем горячей дистиллированной водой (2—3 раза), чтобы удалить HCl . Если фильтрат окажется мутным, его выливают в химический стакан, нагревают до кипения и фильтруют в ту же мерную колбу через плотный (синяя лента) беззольный фильтр диаметром 7 см. Если фильтрат после нагревания остается мутным, его выпаривают досуха в фарфоровой чашке на водяной бане и повторяют осаждение кремневой кислоты.

Фильтры с осадками от первого и второго выделения кремневой кислоты помещают в один доведенный до постоянного веса тигель, помещают в холодную муфельную печь в вытяжном шкафу и прокалывают при температуре 1000—1200° до постоянного веса.

Прокаленный осадок SiO_2 должен быть чисто белого цвета. Желтая окраска осадка может быть вызвана присутствием окиси титана или железа. Осадок легко абсорбирует воду из воздуха. При повторном взвешивании рекомендуется сначала класть на чашку весов гирьки, соответствующие весу тигля с осадком и только после этого вынимать тигель из эксикатора и взвешивать.

Формула расчета и пример вычисления процентного содержания SiO_2 приведены на стр. 182—183.

Реактивы. 1. HCl пл. 1,19. Кислота должна быть проверена на отсутствие железа, как указано на стр. 177.

¹³⁵ При большом содержании SiO_2 (97—99%) выделение кремневой кислоты повторяют три раза.

2. 1%-ный раствор HCl , как указано на стр. 183.
3. 10%-ный раствор роданида — см. стр. 183.

Проверка прокаленного осадка SiO_2 на содержание примесей

Гель кремневой кислоты вследствие своей большой поверхности обладает значительной адсорбционной способностью и потому всегда в большей или меньшей степени загрязнен примесями алюминия, железа и титана, поскольку хлориды их легко гидролизуются и дают малодиссоциированные основные соли, которые при прокаливании переходят в окислы и загрязняют осадок SiO_2 . Поэтому вес осадка двуокиси кремния несколько преувеличен и при особо точных анализахлагается внести поправку на содержание примесей.

Примеси определяют следующим образом. Прокаленный в платиновом тигле и взвешенный осадок SiO_2 смачивают из пипетки несколькими каплями дистиллированной воды, осторожно приливая их по стенкам тигля, чтобы не распылить осадок. После этого смачивают осадок 5—6 каплями H_2SO_4 (1:1) и приливают 5—10 мл (в зависимости от величины осадка) фтористоводородной кислоты.

Все операции с фтористоводородной кислотой проводят в вытяжном шкафу при хорошей тяге в резиновых перчатках и защитных очках!!

Ставят тигель на слегка нагретую электроплитку, прикрыв платиновой крышкой, а когда содержимое тигля растворится и станет прозрачным, крышку снимают и кладут в фарфоровую чашку, покрытую сплавом церезина и воска. Осторожно выпаривают содержимое тигля, не доводя жидкость до кипения, для удаления H_2F_2 . В процессе взаимодействия двуокиси кремния с H_2F_2 образуется летучий четырехфтористый кремний: $\text{SiO}_2 + 2\text{H}_2\text{F}_2 = \text{SiF}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$.

Поскольку фтористоводородная кислота кипит при низкой температуре и, следовательно, в какой-то мере теряется при нагревании, при большом осадке кремневой кислоты иногда приходится вторично добавлять H_2F_2 в тигель, чтобы полностью удалить кремний. При малом осадке, наоборот, рекомендуется приливать H_2SO_4 в несколько большем количестве, чтобы обеспечить перевод всех примесей в сульфаты.

Когда SiF_4 и H_2F_2 полностью удалены и в тигле осталась лишь серная кислота, нагревание постепенно увеличивают, следя за тем, чтобы не было разбрызгивания жидкости, и выпаривают раствор до прекращения выделения густых белых паров SO_3 . Нагревание при высокой температуре способствует превращению фторидов алюминия железа и титана в сульфаты: $2\text{AlF}_3 + 3\text{H}_2\text{SO}_4 = \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 + 3\text{H}_2\text{F}_2$.

После удаления H_2SO_4 тигель с остатком прокаливают при 900—1000° в течение 5—10 мин (на паяльной горелке), охлаждают в эксикаторе и взвешивают. Прокаливание повторяют до постоянного веса. При прокаливании сульфаты переходят в окислы, в виде которых они будут взвешены: $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 = \text{Al}_2\text{O}_3 + 3\text{SO}_3$; $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 = \text{Fe}_2\text{O}_3 + 3\text{SO}_3$.

По разности в весе тигля до и после обработки осадка двуокиси кремния H_2F_2 и H_2SO_4 узнают вес чистой SiO_2 . К полученному весу SiO_2 в дальнейшем следует прибавить вес двуокиси кремния, выделенной из осадка полуторных окислов.

Взвешенный остаток, полученный при проверке, сплавляют с 1 г пиросульфата калия или безводной соды. Выщелачивают плав водой, ополаскивая тигель занием HCl (1:1), и присоединяют раствор к фильрату от кремневой кислоты.

Реактивы. 1. Фтористоводородная кислота H_2F_2 — 40%-ный раствор ч. д. а., проверенная на содержание примесей: 30 мл H_2F_2 и несколько капель H_2SO_4 помещают в платиновый тигель, выпаривают со всеми предосторожностями, указанными выше, и взвешивают. Вес нелетучего остатка не должен превышать 1 мг. Хранят в полиэтиленовых бутылках.

2. H_2SO_4 (пл. 1,84) х. ч., проверенная на отсутствие железа.

АНАЛИЗ ФИЛЬТРАТА ОТ КРЕМНЕВОЙ КИСЛОТЫ

В фильтрате от кремневой кислоты обычно определяют железо, алюминий, титан, марганец, кальций, магний, серу и фосфор.

На рис. 65 представлена схема анализа фильтрата в случае

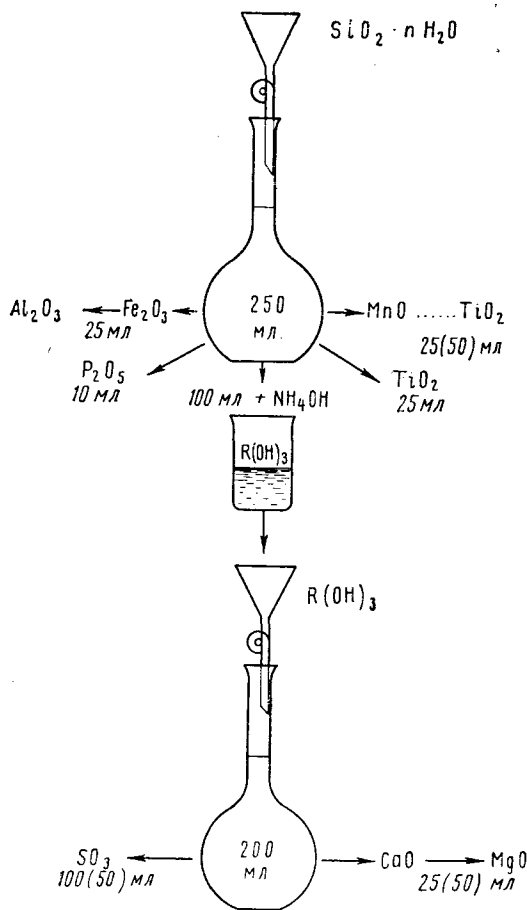


Рис. 65. Схема анализа фильтрата от кремневой кислоты

определения кальция и магния комплексометрическим методом. Определению этих катионов так же, как и определению серы весовым методом, мешают полуторные окислы. Поэтому полуторные окислы необходимо выделить из раствора одним из указанных ниже способов. При оксалатном методе определения кальция в фильтрате после осаждения Ca^{2+} определяют магний фосфатным методом.

При комплексонометрическом определении кальция и магния фильтрат от полуторных окислов собирают в мерную колбу и в одной аликвотной части этого фильтрата определяют кальций и магний, а в другой — серу, если выделение полуторных окислов проведено аммиачным методом¹³⁶. Все остальные элементы определяют из аликвотных частей фильтрата от $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$.

Следовательно, все определения в фильтрате от кремневой кислоты можно разделить на две группы.

I. Определения из отдельных аликвотных частей раствора с использованием специфических реакций: определение R_2O_3 , железа, алюминия, марганца, титана и фосфора.

II. Последовательное определение элементов из одной аликвотной части фильтрата: а) $\text{R}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{Ca} \rightarrow \text{Mg}$ ¹³⁷, б) $\text{R}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{SO}_3$.

Определения в аликвотных частях раствора имеют то преимущество, что их можно проводить в любой последовательности. Обычно предпочитают вести анализ фильтрата от кремневой кислоты в той последовательности, как указано в руководстве, одновременно подготавливая раствор для какого-нибудь другого определения, например для определения марганца путем выпаривания на бане аликвотной части, как это требуется по соответствующей методике.

Во всех случаях необходимо соблюдать обязательное правило: прежде чем брать раствор пипеткой из мерной колбы, следует перемешать его круговым движением колбы, чтобы раствор был однородным по концентрации.

В схеме анализа титан определяют из той аликвотной части, где был определен марганец, или же титан определяют из отдельной аликвотной части фильтрата от кремневой кислоты.

Возможен и другой вариант определения титана: прокаленный и взвешенный осадок полуторных окислов переводят в раствор сплавлением в платиновом тигле с $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7$ или с кислым сернокислым калием и в полученном растворе определяют титан. В этом растворе можно определить также железо и алюминий.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СУММЫ ПОЛУТОРНЫХ ОКИСЛОВ

Полуторные окислы¹³⁸ Al_2O_3 и Fe_2O_3 по количественному содержанию в почве занимают второе место после SiO_2 , поскольку алюмосиликаты, ферросиликаты и алюмоферросиликаты значительно распространены в земной коре.

¹³⁶ При выделении $\text{R}(\text{OH})_3$ уротропином в фильтрате можно определить только кальций и магний. Для серы надо взять другую аликвотную часть и выделить из нее полуторные окислы аммиачным методом.

¹³⁷ При маскировке полуторных окислов триэтанолламином эта схема отпадает.

¹³⁸ Окислы Fe_2O_3 и Al_2O_3 называют полуторными потому, что в них на один атом железа и алюминия приходится полтора атома кислорода.

Определение суммы полуторных окислов R_2O_3 позволяет установить распределение их по почвенному профилю и выявить (в соответствии с другими показателями) направление почвообразовательного процесса, а также получить данные по содержанию алюминия, если содержание его находят по разности.

Полуторные окислы можно выделить из раствора тремя способами: аммиачным, ацетатным и уротропиновым методами. Аммиачный метод применяют в бескарбонатных почвах, т. е. когда содержание R_2O_3 больше содержания кальция и магния. В карбонатных почвах, а также в марганцово-железистых образованиях с содержанием MnO выше 1% выделение железа и алюминия из раствора проводят ацетатным методом¹³⁹. Уротропином выделяют R_2O_3 , если предполагается определить в фильтрате только кальций и магний и это определение проводят комплексонометрическим методом.

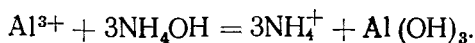
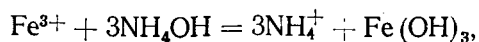
Аммиачный метод удобен в том отношении, что в фильтрате в этом случае можно определить не только кальций и магний, но и серу.

Так как при осаждении полуторных окислов аммиаком из раствора выделяются Ti, P, Cr, V, Sn, Zr, Be, In и другие элементы, выражение «сумма полуторных окислов» или «осадок полуторных окислов» следует считать условным. Лучше называть этот осадок смешанным осадком окислов.

В том случае, когда содержание алюминия находят по разности, количественный учет веса прокаленного осадка R_2O_3 обязателен. Если же алюминий и железо определяют комплексонометрическим или колориметрическим методом, выделение $R(OH)_3$ из раствора выполняют с целью лишь отделения этих гидроокисей от кальция, магния и серы. В этом случае свежесажженный и промытый осадок гидроокисей растворяют на фильтре в горячей 5%-ной серной кислоте, собирая раствор в мерную колбу. По охлаждении доводят раствор до метки, перемешивают и берут аликвотные части на определение титана, железа, алюминия и фосфора, если эти элементы не определялись непосредственно из аликвотных частей фильтрата, полученного при выделении кремневой кислоты из раствора.

АММИАЧНЫЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ СУММЫ ПОЛУТОРНЫХ ОКИСЛОВ

Ионы Fe^{3+} и Al^{3+} осаждаются раствором аммиака в виде гидроокисей железа и алюминия:



¹³⁹ Описание этого метода приведено в первом издании данного руководства.

В осадок выпадает также фосфорная кислота в виде AlPO_4 и FePO_4 .

При нейтрализации фильтрата от кремневой кислоты (рис. 66) раствором аммиака сначала выделяется гидроокись титана

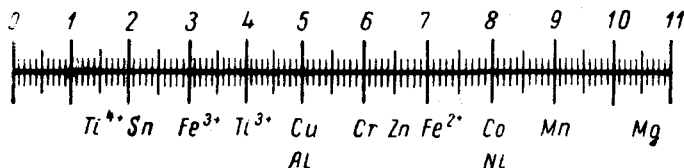


Рис. 66. pH раствора при осаждении различных гидроокисей

(pH 1—1,5)¹⁴⁰, затем гидроокись железа (pH 2—5) и, наконец, гидроокись алюминия (pH 4,5—6,5).

Выполнение определения. Перемешивают содержимое мерной колбы (фильтрат от кремневой кислоты), берут пипеткой аликвотную часть в 100 мл и помещают в химический стакан¹⁴¹. Нагревают раствор почти до кипения (до первого пузырька!), снимают с огня и нейтрализуют горячий раствор гидроокисью аммония, приливая по каплям 25%-ный раствор NH_4OH , тщательно размешивая стеклянной палочкой каждую прибавленную каплю. Когда раствор помутнеет, т. е. часть кислоты будет нейтрализована, прибавляют 2 капли индикатора метилового красного и продолжают нейтрализацию более разбавленным (10%-ным) раствором NH_4OH , чтобы не вводить в раствор большого избытка аммиака.

Все время тщательно размешивают каждую вновь прибавленную каплю раствора аммиака, чтобы не было местного перенасыщения аммиаком и не создалось ложного представления о полной нейтрализации раствора. Нейтрализацию прекращают в тот момент, когда индикатор изменит свою красную окраску в желтую. Если бурая окраска гидроокиси железа мешает наблюдению за изменением окраски, дают раствору немного отстояться и проверяют окраску индикатора по верхней прозрачной части раствора.

При нейтрализации кислого раствора окраска его из желтой (от хлорида железа) переходит в коричневую вследствие образования коллоидного раствора гидроокиси железа. Затем раствор мутнеет от геля $\text{Fe}(\text{OH})_3$ и становится бурым при больших количествах железа. Более или менее бурый цвет осадка зависит от соотношения

¹⁴⁰ Гидроокиси железа, алюминия и титана характеризуются весьма малой растворимостью: произведение растворимости $\text{Al}(\text{OH})_3 = 3,7 \cdot 10^{-32}$, $\text{Fe}(\text{OH})_3 = 3,8 \cdot 10^{-38}$, $\text{Ti}(\text{OH})_3 = 1,4 \cdot 10^{-53}$.

¹⁴¹ Объем аликвотной части зависит от содержания кальция и магния в растворе, поскольку их определяют в фильтрате от полуторных окислов.

гидроокисей железа и алюминия, поскольку осадок $\text{Al}(\text{OH})_3$ белого цвета.

Окраска индикатора метилового красного изменяется в интервале рН 4,4—6,2. Этот интервал близок к величине рН полного выделения из раствора гидроокиси железа и алюминия.

Прибавляют еще 2—3 капли 10%-ного раствора NH_4OH и проверяют по запаху присутствие небольшого избытка аммиака. Запах должен быть очень слабым, так как при большом избытке гидроокиси аммония алюминий переходит в раствор. При высоком содержании железа раствор быстро становится бурым и маскирует окраску индикатора. В этом случае, как указано, дают осадку осесть на дно и судят о рН раствора по окраске жидкости над осадком.

В том случае, когда прилито слишком много аммиака и наблюдается опалесценция от гидроокиси алюминия, следует прибавить по каплям концентрированную HCl , чтобы растворить весь осадок и повторить заново осаждение 10%-ным раствором NH_4OH .

По окончании осаждения гидроокисей раствор с осадком нагревают до кипения, снимают с огня, прикрывают стеклом и дают осадку осесть на дно. Как только осадок выделится на дно, немедленно декантируют горячий раствор через беззольный рыхлый фильтр (красная лента) диаметром 9—11 см, так как осадок занимает обычно большой объем.

Поскольку пользуются рыхлым фильтром, фильтрат течет сплошной струей, что дает возможность слить раствор над осадком, а затем перенести на фильтр и сам осадок за один прием, не отнимая носик стакана от палочки, по которой раствор сливают в воронку. Температура фильтруемого раствора должна быть не ниже 70—80°, т. е. такова, что едва можно держать стакан с раствором в руке. Для предохранения раствора от охлаждения стакан и воронку в перерыве процесса фильтрования прикрывают стеклом.

Осадок на дне стакана, если он не был перенесен на фильтр полностью, промывают 1—2 раза декантацией горячим щелочным 1%-ным раствором NH_4NO_3 . Для этого следует прилить в промывалку с 1%-ным раствором NH_4NO_3 1—2 капли метилового красного и размешать раствор. Раствор должен окраситься в желтый цвет. Если раствор окажется красным, прибавляют 1—2 капли аммиака, перемешивают и добиваются желтой окраски промывной жидкости.

Окончательно переносят осадок на фильтр и промывают его горячей промывной жидкостью электролита (NH_4NO_3), препятствующего переходу осадка в раствор. Если раствор промывной жидкости доведен до кипения, обязательно надо перед тем, как пользоваться раствором, снизить давление пара внутри колбы, перемешивая ее содержимое круговым движением.

Промывание ведут до отсутствия хлор-иона в пробе фильтрата. Испытание проводят после 8—10-кратного промывания следующим образом: подставляют под воронку чисто вымытую пробирку, соби-

рают 1—2 мл фильтрата, приливают ~1 мл концентрированной HNO_3 , чтобы сильно подкислить пробу, после чего добавляют 2—3 капли 1%-ного AgNO_3 и перемешивают раствор. Белый осадок AgCl или сильная опалесценция раствора говорит о загрязнении осадка на фильтре примесями хлоридов.

Отсутствие осадка и опалесценции указывает на чистоту промышленных гидроокисей, так как ион Cl^- настолько прочно адсорбируется аморфным осадком $\text{R}(\text{OH})_3$, что удаляется из них последним из всех примесей. Присутствие Cl^- в осадке нежелательно потому, что ведет к потере железа вследствие образования FeCl_3 , возгоняющегося при температуре 300°.

Всегда при промывании осадков $\text{R}(\text{OH})_3$ необходимо прежде всего проверить промывную жидкость на содержание Cl^- , иначе промывание может быть бесконечным.

Тщательно очищать стакан от осадка гидроокисей нет необходимости, так как последующая операция состоит в переосаждении $\text{R}(\text{OH})_3$ в том же стакане, чтобы очистить осадок гидроокисей от примесей. Переосаждение проводят в том случае, когда осадок гидроокисей большой, что обычно бывает в валовом анализе. Для этого осадок с фильтром переносят в тот стакан, в котором проводилось первое осаждение. Приливают 15—20 мл HCl , разбавленной 1:3 (в зависимости от величины осадка), и растворяют в ней осадок, размельчая фильтр до кашицеобразной массы.

Прибавляют 50—100 мл дистиллированной воды, нейтрализуют большую часть кислоты (до слабокислой среды) концентрированным раствором аммиака. Раствор нагревают до кипения и проводят второе осаждение гидроокисей 10%-ным раствором NH_4OH по индикатору метиловому красному.

Отстоявшийся раствор фильтруют через беззольный фильтр с красной лентой диаметром 9—11 см, перенося осадок на воронку вместе с мацерированной бумажной массой.

Частицы осадка снимают со стенок стакана кусочками беззольного фильтра при помощи стеклянной палочки с резиновым накопником (рис. 67) и переносят на фильтр. Промывают фильтр с осадком горячим 1%-ным раствором NH_4NO_3 , предварительно нейтрализованным аммиаком до слабощелочной реакции (обязательно проверить!).

Промывание ведут до отсутствия Cl^- или до очень слабой опалесценции от AgCl . Пробу испытывают 1%-ным раствором AgNO_3 (подкисленным азотной кислотой) после того, как осадок промывает 8—10 раз промывной жидкостью.

Фильтраты от первого и второго осаждения полуторных окислов соединяют вместе, перемешивают и выпаривают в стакане на плитке с закрытой спиралью или на песочной бане до объема 150—200 мл для последующего определения кальция объемным методом. При комплексонометрическом определении кальция и магния фильтрат собирают в мерную колбу, как показано на рис. 65.

Если при выпаривании выпадут хлопья, их отфильтровывают, промывают и присоединяют к основному осадку гидроокисей.

Промытый и высушенный на воздухе осадок $R(OH)_3$ помещают во взвешенный тигель и ставят в холодную муфельную печь в вы-

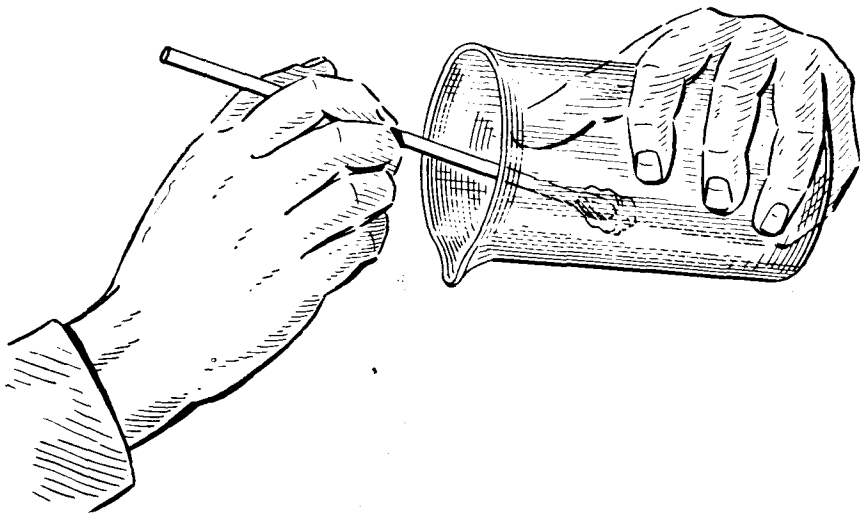


Рис. 67. Очистка стенок стакана кусочком фильтра

тяжном шкафу. Включают печь в электросеть, постепенно озоляют фильтр и прокаливают осадок. Если в вытяжном шкафу нет муфельной печи, озоление фильтра проводят в вытяжном шкафу на газовой горелке или электроплитке.

Прокаливание ведут до постоянного веса при температуре $900-1100^\circ$ и выше, если осадок большой и много содержит Al_2O_3 . Так как осадок содержит также двуокись титана и пятиокись фосфора, состав его обычно изображают суммой $R_2O_3 + TiO_2 + P_2O_5$.

При большом содержании марганца часть его выделяется вместе с полуторными окислами и поэтому необходимо внести поправку на содержание MnO в осадке полуторных окислов. Для этого прокаленный и взвешенный осадок R_2O_3 сплавляют в платиновом тигле с пиросульфатом (пиросерным калием) $K_2S_2O_7$ или с кислотным сернокислым калием $KHSO_4$, растворяют плав в 5%-ном растворе H_2SO_4 и определяют MnO колориметрическим методом.

В этом же растворе при необходимости можно определить титан, железо и алюминий.

Процентное содержание полуторных окислов вычисляют по формуле $\frac{a \cdot 100}{g} = \%R_2O_3 + TiO_2 + P_2O_5$, где a — вес прокаленного осадка полуторных окислов за вычетом показаний холостого опыта, g — навеска сухой почвы, соответствующая аликвотной части

фильтрата от кремневой кислоты, взятой для определения полуторных окислов.

Пример вычисления. Содержание полуторных окислов определялось в 50 мл фильтрата от кремневой кислоты. Общий объем фильтрата 250 мл. Аликвотная часть раствора, взятая для определения полуторных окислов, составляет $\frac{1}{5}$ часть всего фильтрата и соответствует $\frac{1,0308}{5} = 0,2062$ г сухой почвы. Вес прока-

ленного осадка полуторных окислов за вычетом показаний холостого опыта равен 0,0228 г:

$$\frac{0,0228 \cdot 100}{0,2062} = 11,05\% \text{ R}_2\text{O}_3 + \text{TiO}_2 + \text{P}_2\text{O}_5.$$

Реактивы. 1. Соляная кислота пл. 1,19, проверенная на отсутствие железа (стр. 177).

2. 1%-ный раствор NH_4NO_3 . В раствор добавляют несколько капель концентрированного NH_4OH до слабощелочной реакции по метиловому красному.

3. 25%-ный раствор NH_4OH , проверенный на отсутствие CO_2 . Испытание на CO_2 производят следующим образом. Разбавляют 25%-ный раствор аммиака 3-кратным количеством дистиллированной воды, не содержащей CO_2 , и прибавляют хлорид кальция. Образование белого осадка свидетельствует о присутствии CO_2 . Загрязненный аммиак следует очистить перегонкой.

Перегонку проводят в вытяжном шкалу в приборе, изображенном на рис. 68. Берут 500 мл раствора аммиака, помещают в круглодонную колбу емкостью 1 л и осторожно вливают кашицу из 10 г свежепогашенной окиси кальция и воды. Колбу соединяют с холодильником, верхний конец которого закрывают трубкой, наполненной аскаритом или натронной известью. Оставляют стоять (при периодическом помешивании) примерно 12 час, после чего в колбу бросают несколько стеклянных капилляров, помещают ее в водяную баню и через предохранительную колбу присоединяют к холодильнику приемник, в который наливают 300—400 мл дистиллированной воды без CO_2 . Приемник охлаждают холодной проточной водой или водой со льдом. Аммиак отгоняют при умеренном нагревании. Отгон заканчивают, когда плотность раствора в приемнике будет равна 0,907, что соответствует 25%-ной концентрации NH_3 .

Аммиак, не содержащий CO_2 , можно также получить насыщением безуглекислой дистиллированной воды газообразным аммиаком из баллона. Насыщение ведут до увеличения взятого объема воды в два раза.

Раствор аммиака хранят в склянках с притертыми пробками, так как корковые и каучуковые пробки разъедаются аммиаком.

Поскольку аммиак легко загрязняется кремнекислотой из стекла, рекомендуется хранить его в посуде из полиэтилена. Нельзя держать растворы аммиака вблизи нагревательных приборов, так

как образовавшиеся при нагревании пары аммиака могут выбросить пробку или разорвать склянку, что поведет к загрязнению рядом стоящих реактивов.

Примечание. Прокаленный и взвешенный осадок полуторных окислов используют иногда для определения железа, алюминия

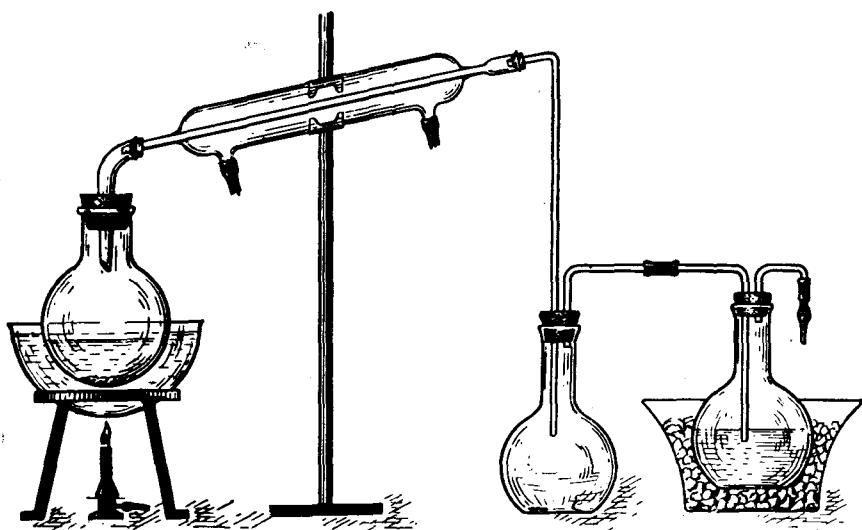


Рис. 68. Прибор для очистки аммиака перегонкой

и титана. Для этого осадок сплавляют в фарфоровом, лучше в платиновом, тигле с пироксернокислым калием $K_2S_2O_7$. Растворяют плав в 5%-ном растворе H_2SO_4 , переносят в мерную колбу емкостью 100 мл и берут аликвотные части для определения указанных элементов.

Сплавление с $K_2S_2O_7$ проводят при осторожном нагревании, чтобы избежать разбрызгивания плава. Примерно при 300° пироксернокислый калий начинает плавиться, а при 450° начинают выделяться пары SO_3 . Необходимо следить, чтобы серный ангидрид улетучивался медленно и в малых количествах, так как от него зависит пиросульфатное плавление и перевод окислов в растворимые сульфаты.

Проверка прокаленного осадка R_2O_3 на примесь кремнекислоты

В прокаленном осадке полуторных окислов всегда имеется небольшое количество (0,5—5 мг) кремнекислоты. Количественный учет соосажденной SiO_2 производят следующим образом¹⁴².

¹⁴² Сб: «Анализ минерального сырья». Л., 1959, стр. 83—84.

Прокаленный и взвешенный осадок переносят в коническую колбу емкостью 100 мл и приливают в зависимости от величины осадка 10—30 мл H_2SO_4 1:2. Колбу покрывают маленькой воронкой и нагревают жидкость, не доводя до кипения¹⁴³, до тех пор, пока осадок R_2O_3 растворится¹⁴⁴. Нерастворимым останется только небольшой хлопьевидный осадок кремнекислоты. Если в осадке много алюминия и титана, раствор выпаривают сначала на водяной бане, а затем на электроплитке до выделения белых паров серного ангидрида.

Раствор охлаждают, осторожно разбавляют 30—40 мл воды и нагревают для растворения основных солей. Осадок кремневой кислоты отфильтровывают, промывают горячей водой, озоляют и прокаливают в платиновом тигле до постоянного веса, после чего проверяют чистоту SiO_2 . Для этого осадок смачивают 2—3 каплями H_2SO_4 1:1 и 5—10 каплями H_2F_2 и дальше поступают так, как указано на стр. 187.

Найденный вес SiO_2 (с учетом поправки из контрольного опыта) вычитают из веса R_2O_3 и прибавляют к весу кремневой кислоты.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЖЕЛЕЗА

Мол. в. $\text{Fe}_2\text{O}_3 = 159,70$; $\log = 2,20330$

Валовое содержание Fe_2O_3 в поверхностном горизонте почв колеблется в пределах 1,72—5,83% (табл. 13). В песчаных подзолах содержание окиси железа снижается иногда до 0,30%, в бурой горно-лесной почве Крыма доходит до 11,70%¹⁴⁵.

Вглубь по почвенному профилю содержание железа в дерново-подзолистых и серых лесных почвах увеличивается; в черноземах, каштановых почвах и сероземах содержание железа изменяется сравнительно мало.

Железо входит в состав различных минералов. В земной коре оно часто встречается в форме окислов: красного железняка, или гематита Fe_2O_3 , гидрогематита, или турьита $2\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, гетита $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, гидрогетита $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, лимонита, или бурого железняка $2\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$.

¹⁴³ При кипении может выпасть метатитановая кислота и тогда жидкость приобретает опалесцирующий вид.

¹⁴⁴ Проверку осадка R_2O_3 на чистоту можно провести другим способом: сплавить осадок с 5—7 г пиросульфата калия сначала при слабом нагревании, затем постепенно увеличить температуру до темно-красного накала; плав растворить в горячей воде, подкисленной серной кислотой; раствор выпарить в фарфоровой чашке на водяной бане, а затем нагреть на электроплитке до выделения белых паров и дальше поступать как описано выше.

Если требуется определить примесь марганца в прокаленном и взвешенном осадке $\text{R}_2\text{O}_3 + \text{MnO}$, его сплавляют с бисульфатом KHSO_4 или пиросульфатом $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7$, плав растворяют в 5%-ной серной или азотной кислоте и определяют содержание марганца колориметрическим методом.

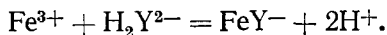
¹⁴⁵ Н. П. Ремезов. Почвы, их свойства и распространение. М., Учпедгиз, 1952, стр. 160 и 265.

В почвах железо является составной частью вторичных глинистых минералов: нонтронита, монтмориллонита и др. Кроме трехвалентного железа в почве встречается также и двухвалентное в форме сидерита FeCO_3 , марказита или пирита FeS_2 , вивианита $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ и других минералов.

Определение содержания Fe_2O_3 по генетическим горизонтам почв позволяет выявить направление почвообразовательного процесса, поскольку распределение железа в почвенном профиле характерно для каждого типа почв. Железо обычно определяют объемным комплексонометрическим методом¹⁴⁶, а также колориметрическим сульфосалициловым, фенантролиновым или другим методом.

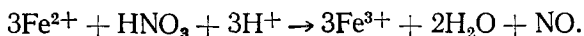
Комплексонометрический метод определения железа¹⁴⁷

Метод основан на способности комплексона III при pH 1—1,5 образовывать с ионом Fe^{3+} малодиссоциированный комплекс:



Эта реакция при 50—55° протекает стехиометрически. В качестве индикатора используют сульфосалициловую кислоту, которая в сильноокислой среде образует с ионом трехвалентного железа растворимое соединение лилово-красного цвета. В точке эквивалентности окраска исчезает, поскольку комплексон извлекает железо из его соединения с сульфосалициловой кислотой.

Выполнение определения. Берут пипеткой 25 мл фильтрата от кремневой кислоты (после тщательного перемешивания содержимого мерной колбы) и помещают в коническую колбу емкостью 250 мл. Прибавляют 7 капель HNO_3 (пл. 1,4) и нагревают до кипения, чтобы окислить закисное железо, образующееся при частичном восстановлении Fe^{3+} в процессе плавления. Окисление проходит по схеме:



Нейтрализуют раствор 10%-ным раствором NH_4OH до появления устойчивой слабой мути, прибавляя аммиак по каплям при размешивании. Прибавляют 10 мл 1,0 н. раствора HCl ¹⁴⁸ и доводят объем раствора до 100 мл дистиллированной водой. При размешивании муть от полуторных окислов растворяется и pH снижается до величины 1—1,5.

¹⁴⁶ Объемный подометрический метод определения железа по Гану — Виндишу, который также широко используется, описан в первом издании нашего руководства.

¹⁴⁷ А. А. Башкирцева и Е. М. Якимец. О трилонометрическом определении железа. «Заводская лаборатория», 1959, № 5, стр. 540—542.

¹⁴⁸ 1 н. раствор HCl имеет pH ~ 0. При последующем разбавлении примерно в 10 раз величина pH снижается до тех пределов, при которых ион трехвалентного железа образует с комплексом III малодиссоциированное соединение. Последующее нагревание до 50—55° обеспечивает полноту связывания железа в комплекс, т. е. стехиометричность реакции.

Нагревают раствор до 50—55°, прибавляют 1 мл 10%-ного раствора сульфосалициловой кислоты (или 0,1 г кристаллической) и медленно титруют горячий, окрашенный в лилово-красный цвет раствор комплексом III при тщательном перемешивании.

В точке эквивалентности лилово-красная окраска переходит в лимонно-желтую, характерную для комплексоната железа. Окраска заметна при содержании более 1 мг Fe_2O_3 в 100 мл раствора. Интенсивность окраски зависит от содержания железа. Если железа много, окраска в конце титрования явно желто-зеленого цвета. Чтобы желто-зеленая окраска не была слишком интенсивной и не мешала титрованию, раствор не должен содержать более 100 мг Fe_2O_3 в 100 мл раствора.

При малых количествах железа окраска получается светло-желтой, почти бесцветной. Для точного установления точки эквивалентности рекомендуется сравнивать окраску титруемого раствора с окраской перетитрованного раствора.

В оттитрованном растворе после титрования железа тут же определяют Al_2O_3 . Процентное содержание железа в виде его оксида Fe_2O_3 вычисляют по формуле

$$\frac{a \cdot T_{\text{Fe}_2\text{O}_3} \cdot 100}{g} = \% \text{Fe}_2\text{O}_3,$$

где a — объем комплексона III в мл, затраченный на титрование железа; $T_{\text{Fe}_2\text{O}_3}$ — титр молярного раствора комплексона III по окиси железа; g — навеска сухой почвы, соответствующая аликвотной части фильтрата от кремневой кислоты, взятой для определения железа.

Пример вычисления. Определение железа проведено в 25 мл фильтрата от кремневой кислоты, находящегося в мерной колбе емкостью 250 мл. Весь фильтрат в колбе соответствует 1,0308 г сухой почвы, а аликвотная часть в объеме 25 мл равна $\frac{25}{250} = 0,1$ части сухой навески, т. е. 0,1031 г почвы.

За вычетом поправки из холостого опыта на титрование железа израсходовано 4,75 мл 0,01 М раствора комплексона III. Следовательно,

$$\frac{4,75 \cdot 0,0007985 \cdot 100}{0,1031} = 3,72\% \text{Fe}_2\text{O}_3,$$

где 0,0007985 — титр 0,01 М раствора комплексона III по Fe_2O_3 (табл. 3).

При больших количествах железа титрование следует вести 0,025 М раствором комплексона III; при малых количествах лучше пользоваться 0,005 М раствором этого комплексона.

Реактивы. 1. HNO_3 пл. 1,4.

2. 10%-ный раствор NH_4OH .

3. 1 н. раствор HCl .

4. 10%-ный раствор сульфосалициловой кислоты.

5. 0,01 М раствор комплексона III.

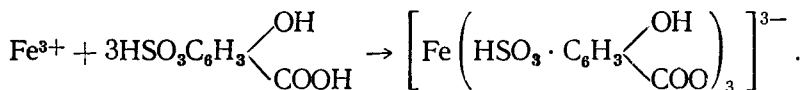
Примечание. При малом содержании железа титрование лучше вести в присутствии роданида как индикатора следующим образом: нейтрализовать раствор аммиаком по бумажке конго, прилить 10 мл 1 н. раствора HCl , разбавить водой до объема 100 мл, нагреть до 50—55°, затем добавить 5 мл 20%-ного раствора роданида калия или аммония, после чего титровать 0,005 М раствором комплексона III из микробюретки до исчезновения розовой окраски.

Растворы комплексона III настолько устойчивы и чувствительны, что для титрования можно использовать даже 0,001 М раствор.

КОЛОРИМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЖЕЛЕЗА СУЛЬФОСАЛИЦИЛОВЫМ МЕТОДОМ

Сульфосалициловая кислота образует с железом комплексные ионы разной окраски: при pH 2—2,5 $[\text{Fe}(\text{Sal})]^+$ красного цвета, при pH 4—8 $[\text{Fe}(\text{Sal})_2]^-$ бурого цвета и при pH 8—11,5 $[\text{Fe}(\text{Sal})_3]^{3-}$ желтого цвета¹⁴⁹. В кислой среде указанные комплексные ионы образует только окисное железо, в щелочной — окисное и закисное, поскольку в этих условиях Fe^{2+} легко окисляется до Fe^{3+} . Таким образом, аммиачным вариантом сульфосалицилового метода определяют общее содержание железа, т. е. сумму ионов $\text{Fe}^{2+} + \text{Fe}^{3+}$.

Аммиачный вариант сульфосалицилового метода основан на образовании внутрикомплексного железосульфосалицилатного иона:



Желтая окраска этого комплексного иона отличается настолько большой устойчивостью, что окрашенный раствор трисульфосалицилата железа не изменяет своей окраски в течение месяца и более.

Сульфосалициловый метод позволяет применять все способы колориметрирования как визуального, так и фотоэлектроколориметрирования. Молярный коэффициент погашения окрашенного раствора трисульфосалицилатного комплекса $\varepsilon = 6000$ при $\lambda = 430$ нм. Закон Бера соблюдается до концентрации 4 мг Fe^{3+} /л.

Выполнение определения. Тщательно перемешивают фильтрат от кремневой кислоты, находящийся в мерной колбе, берут из него пипеткой 10—25 мл и помещают в мерную колбочку емкостью 100 мл.

Приливают к взятому раствору 5—10 мл 25%-ного раствора сульфосалициловой кислоты. Количество прибавляемой сульфосалициловой кислоты зависит не только от содержания железа,

¹⁴⁹ Sal обозначает аннон сульфосалициловой кислоты.

но и от содержания алюминия, кальция и магния, так как часть реактива расходуется на связывание указанных ионов в бесцветные комплексы. Поэтому сульфосалициловую кислоту прибавляют в таком количестве, чтобы после нейтрализации кислоты аммиаком не было помутнения раствора от выпавших гидроокисей.

В колбочку прибавляют 25%-ный раствор аммиака до появления слабого запаха. По мере нейтрализации солянокислого раствора, появившаяся красно-фиолетовая окраска переходит в желтую.

Окрашивание раствора происходит в интервале рН 1—12. В сильнокислой среде ($\text{pH} < 1$) окрашенный комплексный ион железосульфосалицилата не образуется. При $\text{pH} > 12$ окрашивание тоже не наблюдается. В этом случае выделяется гидроокись $\text{Fe}(\text{OH})_3$.

В случае помутнения в раствор вносят еще некоторое количество сульфосалициловой кислоты — до полного просветления раствора, после чего добавляют аммиак до сильного запаха.

Добавляют еще 1 мл 25%-ного раствора аммиака, чтобы реакция была явно щелочной. Избыток аммиака не вредит определению, но аммиак должен быть свободен от CO_2 . В противном случае раствор может стать мутным от CaCO_3 и MgCO_3 .

Если окраска раствора не чисто желтая, а имеет буроватый или коричневато-буроватый оттенок, определение следует повторить с новой порцией анализируемого раствора, в который вносят 0,5—1 г солянокислого гидроксиламина или гидразина, чтобы удержать марганец в растворе, т. е. воспрепятствовать выделению осадка гидрата двуокиси марганца. Такой осадок выделяется спустя некоторое время после окрашивания раствора, поэтому фотометрирование рекомендуется проводить в первые 5—10 мин после прибавления всех реактивов.

Доводят раствор в колбе дистиллированной водой до метки, перемешивают и проводят колориметрическое определение тем или другим способом.

Пример вычисления. Определение Fe_2O_3 проведено в 25 мл фильтрата от кремневой кислоты, взятого из мерной колбы емкостью 250 мл после перемешивания. Эта аликвотная часть раствора соответствует 0,1031 г почвы, высушенной при 100—105°.

После выбора светофильтра и кюветы проведено измерение оптической плотности с помощью фотоэлектроколориметра. По калибровочному графику установлена концентрация Fe_2O_3 в растворе, равная 0,94 мг. Содержание железа в почве равно

$$\frac{0,94 \cdot 100}{0,1031 \cdot 1000} = 0,91 \% \text{Fe}_2\text{O}_3.$$

Реактивы. 1. 25%-ный раствор сульфосалициловой кислоты. Ввиду нестойкости раствор сульфосалициловой кислоты готовят в объеме не более 100 мл. Раствор хранят в темной склянке с притертой пробкой.

2. 25%-ный раствор аммиака, не содержащий CO_2 .

3. *Эталонный раствор Fe₂O₃*. Берут навеску 0,6040 г х. ч. железо-аммонийных квасцов (NH₄)₂SO₄·Fe₂(SO₄)₃·24H₂O и растворяют в 1 л 5%-ного раствора H₂SO₄ (не содержащего Fe³⁺), так как соли железа могут сохраняться без изменения только в кислых растворах. В нейтральной среде они гидролизуются и часть железа выделяется из раствора в виде основных солей и Fe(OH)₃.

Добавляют 2 капли HNO₃ пл. 1,4 для окисления закисного железа и тщательно перемешивают. Полученный раствор содержит 0,1 мг Fe₂O₃ в 1 мл.

Концентрацию раствора проверяют весовым методом. Берут 3 пробы раствора по 100 мл каждая, осаждают Fe³⁺ аммиаком и отфильтровывают осадок. Осадок на фильтре промывают 1%-ным раствором NH₄NO₃ со щелочной реакцией (проверить!) и прокаливают при температуре 850—900° до постоянного веса.

4. *Серия эталонных растворов*. Берут 5 чистых мерных колб емкостью 100 мл и приливают в каждую из них бюреткой такие количества эталонного раствора, которые содержат:

№ эталона	1	2	3	4	5
Fe ₂ O ₃ мг/100 мл .	0,2	0,4	0,6	0,8	1,0

В каждую колбу прибавляют по 5 мл 25%-ного раствора сульфосалициловой кислоты, а затем добавляют по каплям 25%-ный раствор NH₄OH до слабого запаха и неизменяющейся желтой окраски. Добавляют еще по 1 мл NH₄OH той же концентрации, после чего раствор доводят дистиллированной водой до метки, перемешивают и используют в работе.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ АЛЮМИНИЯ

Мол. в. Al₂O₃ = 101,94; log = 2,00817

Валовое содержание Al₂O₃ в поверхностном горизонте почв колеблется в пределах 6—15%. Вниз по почвенному профилю содержание Al₂O₃ обычно увеличивается. В некоторых почвах содержание окиси алюминия в почвенном профиле мало изменяется.

Алюминий входит в состав полевых шпатов, гидрослюд, галлуазита, ферригаллуазита, а также минералов монтмориллонитовой группы, из которых монтмориллонит $m[\text{Mg}_3(\text{Si}_4\text{O}_{10}) \cdot \text{OH}_2] \cdot p[(\text{Al}, \text{Fe}^{3+})_2(\text{Si}_4\text{O}_{10})(\text{OH})_2] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ и бейделит $\text{Al}_2(\text{Si}_4\text{O}_{10}) \cdot (\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ — преобладающие минералы илистой фракции большинства почв.

Окись алюминия входит в состав свободных алюмокремневых соединений, которые в значительных количествах встречаются в виде вторичных или глинистых минералов. Из таких минералов в природе наиболее распространен каолинит¹⁵⁰.

Поскольку алюминий входит в состав коллоидной фракции почв, определение валового содержания его, как и определение

¹⁵⁰ Формулу каолинита $\text{Al}_2[\text{Si}_4\text{O}_{10}] \cdot [\text{OH}]_8$ часто изображают так: $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

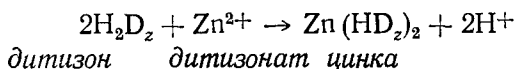
содержания кремния и железа проводят не только в почве в целом, но и в ее коллоидах в отдельности.

Содержание алюминия обычно находят по разности (см. ниже). В настоящее время при анализе почв чаще определяют алюминий комплексонометрическим методом, причем это определение проводят в пробе, взятой для определения железа.

КОМПЛЕКСОНОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ АЛЮМИНИЯ В ПРИСУТСТВИИ ДИТИЗОНА КАК ИНДИКАТОРА

Комплексон III в сильнокислой среде образует с ионами алюминия бесцветный комплекс: $Al^{3+} + H_2Y^{2-} = AlY^- + 2H^+$.

К раствору, содержащему ионы алюминия, прибавляют избыточное количество комплексона III, нагревают раствор для ускорения реакции образования комплекса и определяют избыток комплексона III титрованным раствором соли цинка при pH 4,5—4,8 в присутствии дитизона как индикатора. В указанных условиях кислотности среды дитизон изменяет свою окраску при появлении в растворе избытка цинка вследствие образования дитизоната цинка, окрашенного в пурпурно-красный цвет:



Выполнение определения. В пробу, где оттитровано железо, приливают 0,5 мл HCl (пл. 1,19) и доводят до кипения, чтобы разрушить гидрокомплексы и основные соли алюминия и перевести его полностью в ионное состояние.

Приливают в горячий раствор из бюретки определенный объем комплексона III в таком количестве, чтобы избыток его был равен примерно 5—6 мл. Обычно добавляют 10—15 мл раствора комплексона. Нейтрализуют кислый раствор по бумажке конго 10%-ным раствором NH_4OH , затем приливают 10 мл буферного раствора с pH 4,5 и снова нагревают до кипения. Охлаждают раствор до комнатной температуры, после чего приливают 20—25 мл этилового спирта или ацетона, чтобы удержать дитизон в растворе. Вносят в раствор 2 мл раствора дитизона, перемешивают и оттитровывают избыток комплексона III раствором соли цинка примерно такой же молярности, как комплексон III. Титрование ведут до изменения бурой окраски в пурпурно-красную. Изменение окраски раствора происходит от одной лишней капли титрованного раствора соли цинка.

Процентное содержание алюминия в виде Al_2O_3 вычисляют по формуле:

$$\frac{(a - b) \cdot T_{Al_2O_3} \cdot 100}{2} = \% Al_2O_3,$$

где a — количество $мл$ комплексона III, добавленное в пробу после титрования железа; b — количество $мл$ соли цинка, затраченное на титрование избытка комплексона III; $T_{Al_2O_3}$ — титр молярного раствора комплексона III по окиси алюминия; g — навеска сухой почвы, соответствующая аликвотной части фильтрата от кремневой кислоты, в которой проводилось определение алюминия.

Пример вычисления. Определение алюминия проведено в той аликвотной части раствора, в которой титровали железо, т. е. в 25 $мл$ фильтрата от кремневой кислоты, взятого из мерной колбы емкостью 250 $мл$. Эта аликвотная часть соответствует 0,1031 $г$ почвы.

После титрования железа в раствор добавлено 25 $мл$ 0,01 М раствора комплексона III. На титрование избытка комплексона затрачено 10,5 $мл$ 0,01 М раствора соли цинка. Следовательно:

$$\frac{(25 - 10,5) \cdot 0,0005098 \cdot 100}{0,1031} = 7,17\% Al_2O_3,$$

где 0,0005098 — титр 0,01 М раствора комплексона III в Al_2O_3 (табл. 3).

При больших количествах алюминия титрование следует вести 0,025 или 0,05 М раствором комплексона III. Раствор соли цинка должен быть той же молярности.

Реактивы. 1. *Индикатор конго красный*, ч. д. а., ГОСТ 5552—50. В данном случае используется в виде индикаторной бумаги, которая выпускается в продажу, но может быть изготовлена в лабораторных условиях следующим образом. Отвешивают 0,1 $г$ индикатора, растворяют в 100 $мл$ воды при нагревании. Пропитывают полученным раствором беззольные фильтры и высушивают их на воздухе в помещении, свободном от паров кислот и щелочей. Режут на кусочки и хранят в банке с притертой пробкой.

Изменение окраски происходит в пределах рН 3,0—5,2 от синефиолетовой к красной.

2. *Буферный раствор с рН 4,5.* К 77 $г$ уксуснокислого аммония добавляют 60 $мл$ ледяной уксусной кислоты и дистиллированной воды до 1 л. Хорошо перемешивают.

3. *Гидролизный этиловый спирт, или ацетон.* При пользовании ацетоном (диметилкетон) следует иметь в виду, что жидкость легко воспламеняется и потому ацетон CH_3COCH_3 следует хранить как пожароопасную жидкость.

4. *0,025%-ный спиртовой раствор дитизона.* Отвешивают 25 $мг$ дитизона (дифенилтиокарбазона $C_{13}H_{12}N_4S$) и растворяют в 100 $мл$ этилового спирта. Раствор готовят перед определением алюминия и хранят не более 2 дней.

Продажный препарат может быть загрязнен продуктами окисления дитизона — дифенилтиокарбодиазоном, вследствие чего раствор дитизона в органических растворителях окрашивается не в зеленый, а в желтый или бурый цвет. В этом случае дитизон сле-

дует очистить от продуктов окисления, как описано на стр. 361—362, или заменить другим.

5. 0,01 М раствор комплексона III.

6. 0,01 М раствор соли цинка $ZnSO_4$ или $ZnCl_2$.

КОМПЛЕКСОНОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ АЛЮМИНИЯ В ПРИСУТСТВИИ СУЛЬФОСАЛИЦИЛОВОЙ КИСЛОТЫ КАК ИНДИКАТОРА

После комплексонометрического определения железа по сульфосалициловой кислоте добавляют в раствор из бюретки точно отмеренный объем комплексона III в таком количестве, чтобы избыток его после образования комплекса с алюминием был равен 10 мл или больше (в зависимости от содержания алюминия в растворе).

Нагревают раствор до кипения, снимают с огня и бросают в раствор кусочек бумажки конго.

Нейтрализуют 10%-ным раствором уксуснокислого аммония до изменения синей окраски бумажки конго в красную, после чего добавляют еще 10 мл избытка этого буферного раствора и перемешивают.

Дают раствору охладиться до комнатной температуры, еще раз тщательно перемешивают и титруют раствором соли железа примерно той же молярности, что и комплексон III, до изменения зеленовато-желтой окраски в устойчивую кирпично-красную.

Сульфосалицилат железа образуется тогда, когда весь избыток комплексона связан ионами соли железа.

Реактивы. 1. 10%-ный раствор сульфосалициловой кислоты.

2. Бумага конго.

3. 10%-ный раствор уксуснокислого аммония.

4. 0,025 М раствор $FeCl_3 \cdot 4,000$ г окиси железа ч. д. а. (ГОСТ 4173—48) растворяют в 50 мл HCl (пл. 1,19) при слабом нагревании. После полного растворения окиси железа раствор охлаждают и доводят объем дистиллированной водой до 1 л.

5. 0,025 М раствор комплексона III.

Примечание. В зависимости от содержания алюминия в растворе концентрация хлорида железа и комплексона III может быть снижена до 0,01 М или увеличена до 0,05 М.

КОМПЛЕКСОНОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ АЛЮМИНИЯ ПО ИНДИКАТОРУ КСИЛЕНОЛОВОМУ ОРАНЖЕВОМУ¹⁵¹

Алюминий определяют в той же аликвотной части, в которой было оттитровано железо. В эту пробу из бюретки добавляют 5 мл 0,05 М раствора комплексона или 10—15 мл 0,01 М, в зависимости от содержания алюминия в растворе.

¹⁵¹ М. М. Сочеванова. Ускоренный анализ осадочных горных пород с применением комплексометрии. М., «Наука», 1969.

Пробу нагревают до кипения и кипятят 1—2 мин, после чего в нее добавляют 1—2 капли индикатора метилового оранжевого и нейтрализуют кислый раствор разбавленным аммиаком (1:1) до перехода красного цвета в желтый.

Приливают 5 мл ацетатного буферного раствора; после добавления этого буфера pH испытуемого раствора принимает значение 4,5—5,0.

Раствор охлаждают до 20—30° и добавляют 30—50 мг индикатора ксиленолового оранжевого. Цвет раствора при этом становится ярко-желтым. Оттитровывают избыток комплексона III титрованным раствором хлористого цинка до перехода желтой окраски в красную или красновато-золотистую.

Процентное содержание алюминия в исследуемой почве вычисляют по формуле, приведенной на стр. 203.

В том случае, если содержание двуокиси титана в исследуемой почве превышает 0,5%, то при описанном титровании алюминия одновременно с ним титруется и титан. Поэтому из полученных результатов следует вычесть содержание двуокиси титана, предварительно умножив процентное содержание TiO_2 на 0,6380 (коэффициент пересчета TiO_2 в Al_2O_3).

Реактивы. 1. Индикатор метиловый оранжевый. 1%-ный водный раствор.

2. NH_4OH , разбавленный 1:1.

3. Ацетатный буферный раствор с $pH \sim 5,0$. Берут 300 г ацетата натрия и растворяют в 1 л дистиллированной воды и подкисляют HCl пл. 1,19 до pH 5 по универсальной индикаторной бумажке.

4. Индикатор ксиленоловый оранжевый, сухая индикаторная смесь с KCl 1:100.

5. 0,01—0,025—0,05 М раствор комплексона III, в зависимости от содержания алюминия в растворе.

6. 0,01—0,025—0,05 М раствор $ZnCl_2$, в зависимости от молярности раствора комплексона III.

Примечание. Как указывает М. М. Сочеванова в упомянутой выше книге, определение алюминия проводят в зависимости от содержания двуокиси титана либо в той же аликвотной части, в которой было оттитровано железо, определяя в ней сумму титана и алюминия, если двуокиси титана больше 0,5%; или в другой аликвотной части, определяя в ней сумму железа, титана и алюминия. При указанном содержании двуокиси титана процентное содержание алюминия в том и другом случае вычитают по разности. Тогда расчетная формула в первом случае имеет вид:

$$\frac{(a-b) \cdot T_{Al_2O_3} \cdot 100}{2} - 0,6380 \cdot B = \%Al_2O_3,$$

во втором:

$$\frac{(a-b) \cdot T_{Al_2O_3} \cdot 100}{2} - 0,6384 \cdot B - 0,6380 \cdot D = \%Al_2O_3,$$

где 0,6380 — коэффициент пересчета TiO_2 в Al_2O_3 и В — % TiO_2 . 0,6384 — коэффициент пересчета Fe_2O_3 в Al_2O_3 и Д — % Fe_2O_3 . При содержании TiO_2 меньше 0,5% указанные поправки отпадают.

Вычисление содержания алюминия по разности

Как указано, при осаждении полуторных окислов аммиаком, кроме алюминия, железа, титана и фосфора, составляющих основную массу осадка, из раствора выделяется ряд других элементов. Содержание их не превышает сотых долей процента, т. е. находится в пределах точности весового анализа. Поэтому указанные элементы рассматривают как примеси и их не учитывают в обычном анализе почв¹⁵².

При определении Al_2O_3 по разности из процентного содержания $\text{R}_2\text{O}_3 + \text{TiO}_2 + \text{P}_2\text{O}_5$ вычитают процентное содержание Fe_2O_3 , TiO_2 и P_2O_5 . Результаты определения окиси алюминия по разности несколько выше данных, полученных прямым методом, так как в этом случае в вес Al_2O_3 входит также и вес всех примесей. Следует также иметь в виду, что ошибки определения суммы полуторных окислов, окиси железа, титана и P_2O_5 будут отражаться на показаниях содержания Al_2O_3 .

Пример вычисления. Содержание полуторных окислов в пересчете на сухую навеску почвы равно 11,05%. Содержание Fe_2O_3 — 2,23%, а содержание TiO_2 — 0,58 и P_2O_5 — 0,12%.

Содержание Al_2O_3 по разности будет равно: $11,05 - (2,23 + 0,58 + 0,12) = 8,12\%$ Al_2O_3 .

ОПРЕДЕЛЕНИЕ МАРГАНЦА

Мол. в. $\text{MnO} = 70,93$; $\log = 1,85083$

Валовое содержание MnO в поверхностном горизонте почв колеблется в пределах 0,06—0,27%. Сероземы, каштановые почвы и некоторые черноземы содержат марганца сравнительно мало. Наибольшее количество MnO в профиле почв всех типов приурочено к верхним горизонтам, если не считать, что в некоторых почвах встречаются иногда марганцовожелезистые новообразования в виде бобовин и орштейновых зерен, а также марганцовые примазки. В почвах легкого механического состава часто образуются ортзандовые прослойки с повышенным содержанием марганца.

Из минералов, содержащих марганец, наиболее распространены пиролюзит MnO_2 , браунит Mn_2O_3 и гаусманит Mn_3O_4 . Довольно часто встречается родонит MnCO_3 и родохрозит, или марганцовый шпат MnCO_3 .

¹⁵² Содержание каких-либо примесей в анализируемом веществе в количестве меньше 0,01% отмечают как «следы». Элементы, содержание которых в почве не превышает 0,01% и которые имеют физиологическое значение, называют микроэлементами. Определение микроэлементов проводят чувствительными методами: колориметрическими, полярографическими, спектрографическими и другими.

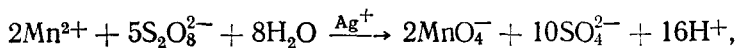
Марганец окисляют в разных условиях кислотности среды:

Окислитель	$\text{Br}_2, \text{H}_2\text{O}_2$	$(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$	$(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8, \text{KJO}_4, \text{NaBiO}_3$
	щелочная среда	нейтральная среда	кислая среда
Продукт реакции	$\text{MnO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	$\text{MnO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	MnO_4^-

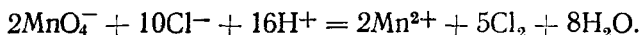
Поскольку содержание марганца в почве обычно меньше одного процента, его определяют колориметрическим методом. Из колориметрических методов определения этого элемента наиболее известны персульфатный и периодатный методы, основанные на окислении двухвалентного марганца до семивалентного в кислой среде. При высоком содержании MnO в марганцовожелезистых новообразованиях определение этого элемента следует проводить персульфатным объемным методом ¹⁵³.

КОЛОРИМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ МАРГАНЦА ПЕРСУЛЬФАТНЫМ МЕТОДОМ

Персульфат аммония или калия ¹⁵⁴ в кислой среде в присутствии ионов серебра (катализаторов) окисляет Mn^{2+} до MnO_4^- :



Образование MnO_4^- возможно в азотнокислой или сернокислой среде, но не в солянокислой, так как ион хлора восстанавливает ион марганцовой кислоты по уравнению



Окисление марганца проводят в присутствии H_3PO_4 , которая препятствует образованию двуокиси марганца и связывает железо в бесцветный комплексный ион $[\text{Fe}(\text{PO}_4)_2]^{3-}$. Колориметрируют визуально или фотоэлектрометодом. Молярный коэффициент поглощения окрашенного раствора $\epsilon = 2300$ при $\lambda = 525 \text{ нм}$. Закон Бера применим к концентрации до $20 \text{ мг } \text{Mn}^{2+}/\text{л}$.

Выполнение определения. После перемешивания фильтрата от кремневой кислоты в мерной колбе берут из нее пипеткой 20 мл раствора, выливают в фарфоровую чашечку среднего размера (диаметр $72\text{—}93 \text{ мм}$) и выпаривают на водяной бане досуха, чтобы удалить свободную соляную кислоту полностью ¹⁵⁵. Пестик не помещают в чашечку, так как выпаривание в этом случае проводят без перемешивания раствора.

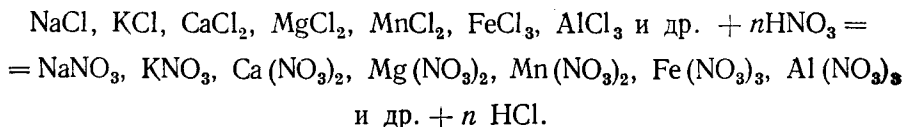
¹⁵³ В. С. Сырокомский. Методы анализа железных и марганцовых руд, изд. 2. Свердловск, 1950, стр. 124—127.

¹⁵⁴ Персульфатами называют соли надсерной кислоты $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8$. Эти соли называют также надсернокислыми.

¹⁵⁵ В сернокислом или азотнокислом растворе, полученном при разложении почвы HF , определение MnO проводят без выпаривания.

После выпаривания обильно смачивают из капельницы стенки и дно чашки каплями HNO_3 пл. 1,4. Ставят чашку на водяную баню и снова выпаривают содержимое ее досуха. Такую обработку сухого остатка азотной кислотой с последующим выпариванием досуха производят не менее трех раз, чтобы обеспечить полное удаление Cl^- .

Освобождение от Cl^- идет за счет разложения хлоридов сухого остатка азотной кислотой по схеме:



Поскольку отсутствие Cl^- обеспечивает точность определения марганца, необходимо предварительно проверить все используемые в данном методе реактивы на отсутствие в них иона хлора.

В процессе вытеснения Cl^- и последующего окисления Mn^{2+} необходимо следить, чтобы вблизи не проводилось выпаривание или кипячение растворов, содержащих HCl .

При обработке сухого остатка в чашечке азотной кислотой происходит не только удаление Cl^- , но и окисление присутствующих в растворе восстановителей, например Fe^{2+} и других, мешающих окислению марганца.

После обработки остатка HNO_3 приливают в чашечку 25 мл 5%-ного раствора H_2SO_4 , добавляют 1 мл H_3PO_4 для связывания в комплекс трехвалентного железа и стабилизации окраски MnO_4^- , после чего вносят 2 мл 1%-ного раствора AgNO_3 . Закрывают чашечку стеклом и держат на кипящей водяной бане 30 мин, чтобы соли остатка полностью растворились и прошло осаждение следов хлор-иона, если они не были удалены полностью при обработке остатка азотной кислотой¹⁵⁶.

За время отстаивания раствора на водяной бане готовят фильтр. Берут маленький плотный фильтр (синяя лента, диаметр 7 см), помещают в соответствующего размера воронку и ставят под нее в качестве приемника химический стаканчик емкостью 100—150 мл.

Прежде всего следует отмыть фильтр от следов хлор-иона, который всегда имеется в фильтре за счет поглощения из воздуха паров HCl . Промывание ведут горячим 5%-ным раствором H_2SO_4 , наполняя этим раствором фильтр 3 раза. Промывные воды отбра-

¹⁵⁶ По другому способу подготовку раствора к окислению марганца проводят так, что сухой остаток после обработки HNO_3 смачивают каплями концентрированной серной кислоты и затем удаляют H_2SO_4 прокаливанием на песочной бане, а затем приливают 5%-ный раствор H_2SO_4 и другие реактивы и дальше поступают, как указано выше. В этом случае надо следить, чтобы вблизи не находились растворы, в которых проведено осаждение SO_4^{2-} , так как могут получиться весьма завышенные данные определения сульфат-иона за счет поглощения указанными растворами паров серной кислоты.

сывают, обмывают приемник 2 раза дистиллированной водой и приступают к фильтрованию содержимого чашечки.

Если фильтрат получается мутным, его снова перефильтровывают через тот же фильтр, так как поры его в какой-то мере заполняются осадком AgCl и, следовательно, лучше задерживают частицы, оставшиеся в растворе!

Следует иметь в виду, что небольшая опалесценция фильтрата не имеет значения, так как она обычно исчезает при кипячении с персульфатом. По-видимому, в этом случае образуются основные соли, которые переходят затем в средние, и фильтрат становится прозрачным.

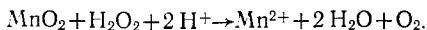
Профильтровав раствор, чашечку и фильтр промывают 3—4 раза горячим 5%-ным раствором H_2SO_4 . Общий объем фильтрата и промывной жидкости в приемнике не должен превышать 40 мл, чтобы иметь возможность перенести его в мерную колбу емкостью 50 мл, если окраска раствора слабая, или емкостью 100 мл, если окраска интенсивная. При очень большом содержании марганца объем раствора может быть доведен до 200 мл.

Прибавляют в раствор 1—2 г кристаллического персульфата аммония или калия, перемешивают содержимое стаканчика круговым движением и ставят на электроплитку. Нагревают до кипения, снимают с огня, охлаждают минуты три и добавляют еще некоторое количество персульфата. Охлаждать раствор перед добавкой новой порции персульфата следует потому, что прибавление $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ в горячий раствор сопровождается сильным вспениванием, вследствие чего раствор может быть выброшен из стаканчика.

Персульфат добавляют до тех пор, пока интенсивность фиолетовой окраски образовавшейся марганцевой кислоты не перестанет увеличиваться. Если при этом окраска окажется не чисто фиолетовой, а с красноватым оттенком, значит кислотность среды недостаточна для полного окисления двухвалентного марганца в семивалентный. В этом случае добавляют несколько капель H_2SO_4 (пл. 1,84) до изменения окраски в фиолетовую и хорошо перемешивают содержимое стаканчика круговым движением¹⁵⁷.

Окрашенный раствор кипятят 2—3 мин, чтобы разложить избыток персульфата, после чего раствор охлаждают до комнатной температуры и переливают в мерную колбу емкостью 50 или 100 мл (в зависимости от интенсивности окраски), ополаскивая стаканчик дистиллированной водой. Доводят раствор дистиллированной водой

¹⁵⁷ При большом содержании Mn^{2+} в растворе персульфат окисляет его в слабокислой среде лишь до Mn^{4+} , вследствие чего из раствора выпадает бурый осадок $\text{MnO}(\text{OH})_2$, т. е. $\text{MnO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$. В этом случае в раствор следует добавить несколько капель H_2SO_4 (пл. 1,84) и, кроме того, прибавить 2—3 капли 3%-ного раствора H_2O_2 . Перекись водорода в кислой среде восстанавливает Mn^{4+} в Mn^{2+} по уравнению:



После этого раствор кипятят, чтобы разложить H_2O_2 , прибавляют персульфат и поступают, как описано выше.

до метки, перемешивают и колориметрируют тем или другим способом.

Раствор после определения в нем марганца персульфатным методом можно использовать для определения титана (стр. 215).

Пример вычисления. Определение MnO проведено в 25 мл фильтрата от кремневой кислоты, взятого из мерной колбы емкостью 250 мл после перемешивания, что соответствует 0,1031 г почвы, высушенной при 100—105°.

Колориметрирование проведено с помощью ФЭК-М. В качестве нулевого раствора использован 5%-ный раствор H_2SO_4 . По калибровочному графику установлено, что концентрация анализируемого раствора равна 0,15 мг MnO .

Содержание MnO в почве равно:

$$\frac{0,15 \cdot 100}{0,1031 \cdot 1000} = 0,15 \% MnO.$$

Реактивы. 1. HNO_3 пл. 1,4. Кислоту следует проверить на содержание Cl^- следующим образом: взять в пробирку ~5 мл кислоты, разбавить таким же объемом дистиллированной воды и прибавить 1 мл 1%-ного раствора $AgNO_3$, после чего перемешать. Отсутствие осадка или помутнения говорит о чистоте HNO_3 .

2. H_2SO_4 пл. 1,84. Кислота должна быть проверена на содержание Cl^- : берут ~1 мл кислоты, осторожно разбавляют до 10 мл дистиллированной водой, охлаждают до комнатной температуры, прибавляют 2 мл HNO_3 1 : 10, после чего вносят 1 мл 1%-ного раствора $AgNO_3$ и перемешивают.

3. 5%-ный раствор H_2SO_4 , приготовленный из кислоты, проверенной на содержание Cl^- . Раствор готовят таким образом: в мерную колбу емкостью 1 л приливают некоторое количество дистиллированной воды, вносят 30 мл концентрированной серной кислоты и доводят водой до метки.

4. H_3PO_4 пл. 1,7, проверенная на содержание Cl^- тем же способом.

5. 1%-ный раствор $AgNO_3$.

6. Персульфат аммония $(NH_4)_2S_2O_8$, ч. д. а., кристаллический. Персульфат разлагается от действия влаги, поэтому его следует хранить в банке с притертой пробкой и не оставлять открытым на долгий срок.

7. Эталонный раствор $MnO \cdot 0,2228$ г х. ч. $KMnO_4$ помещают в химический стакан и растворяют в 150—200 мл 5%-ного раствора H_2SO_4 . Прибавляют в кислый раствор несколько капель 3%-ного раствора H_2O_2 при размешивании. Когда раствор станет бесцветным, его кипятят несколько минут для разрушения избытка перекиси водорода. Анион марганцевой кислоты легко восстанавливается в кислой среде по уравнению $MnO + 5e + 8H^+ = Mn^{2+} + 4H_2O$. Охлаждают раствор до комнатной температуры, переливают в мерную колбу емкостью 1 л, доводят до метки 5%-ным раствором H_2SO_4 и тщательно перемешивают. Раствор содержит 0,1 мг MnO в 1 мл.

8. *Серия эталонных растворов.* Поскольку эталонные растворы на MnO готовят путем окисления Mn^{2+} при кипячении, берут 5 чистых химических стаканчиков емкостью 100—150 мл и отмеряют в каждый из них бюреткой соответствующие количества миллилитров эталонного раствора. Приливают в каждый стаканчик 30—40 мл 5%-ного раствора серной или азотной кислоты и 1 мл H_3PO_4 пл. 1,7, после чего добавляют по 1 мл 1%-ного раствора AgNO_3 и проводят окисление марганца персульфатом тем же способом, как при окрашивании анализируемого раствора.

Дают раствору охладиться до комнатной температуры, переливают в чистые мерные колбы емкостью 100 мл, доливают дистиллированной водой до метки, перемешивают и получают серию эталонных растворов:

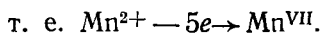
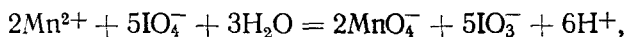
№ эталона	1	2	3	4	5
MnO мг/100 мл . .	0,05	0,1	0,2	0,6	1,0

Окрашенный раствор кипятят еще 2—3 мин, охлаждают до комнатной температуры и переливают в мерные колбы емкостью 100 мл. Доводят объем 5%-ным раствором серной кислоты до метки, перемешивают и используют для фотоколориметрирования.

Валовое содержание MnO в почвах обычно не превышает 0,1—0,75 мг в 100 мл, т. е. соответствует 1—5 эталонным растворам. Поэтому можно ограничиться приготовлением только этих растворов, дополнив их раствором с содержанием 0,05 мг MnO в 100 мл.

КОЛОРИМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ МАРГАНЦА ПЕРИОДАТНЫМ МЕТОДОМ

Периодат калия¹⁵⁸ в азотнокислой или сернокислой среде окисляет двухвалентный марганец до MnO_4^- по уравнению:



Для окисления марганца периодатом требуется более кислая среда, чем при окислении персульфатом, примерно 10% H_2SO_4 по объему. Окисление идет без катализатора, но при более длительном нагревании и обязательно в присутствии H_3PO_4 . Фосфорная кислота в этом случае не только стабилизирует MnO_4^- , но и предупреждает осаждение иоднокислого марганца. Растворы марганцовой кислоты, полученные окислением периодатом, отличаются большей прозрачностью, чистотой окраски и значительной стойкостью. Такие растворы могут сохраняться без изменения в продолжении нескольких месяцев.

При окислении марганца периодатом нельзя определить в этом же растворе титан, как в персульфатном методе, так как избыток

¹⁵⁸ Периодатами называют соли иодной кислоты HIO_4 .

иодной кислоты мешает восстановлению марганца, т. е. обесцвечиванию раствора.

Выполнение определения. Фильтрат от кремневой кислоты в количестве 25—50 мл берут из мерной колбы после перемешивания раствора, помещают в фарфоровую чашечку и выпаривают на водяной бане досуха, чтобы удалить HCl.

Сухой остаток 2—3 раза обрабатывают HNO_3 пл. 1,4 для окисления восстановителей, смачивая азотной кислотой не только соли на дне чашечки, но и ее стенки. В этом методе нет необходимости в тщательном удалении хлоридов, так как небольшое количество Cl^- окисляется иодной кислотой и потому не мешает определению марганца. После каждой обработки азотной кислотой остаток высушивают на бане до полного удаления азотной кислоты, чтобы быть уверенным в полноте окисления восстановителей.

Сухой остаток в чашке растворяют в 10—20 мл 10%-ного раствора H_2SO_4 . Раствор переливают в химический стаканчик емкостью 100—150 мл, тщательно смывая содержимое чашки в этот стаканчик примерно таким количеством H_2SO_4 , чтобы общий объем раствора не превышал 40 мл.

Прибавляют в раствор 2—3 мл H_3PO_4 пл. 1,7, вносят 0,3 г KIO_4 и нагревают раствор до кипения. Раствор кипятят до максимальной интенсивности окраски. Охлаждают до комнатной температуры и переливают в мерную колбочку емкостью 50—100 мл или больше (в зависимости от интенсивности окраски), перемешивают и фотометрируют. Серию эталонных растворов приготавливают, окисляя Mn^{2+} периодатом.

Реактивы. 1. HNO_3 пл. 1,4.

2. 10%-ный раствор H_2SO_4 .

3. H_3PO_4 пл. 1,7.

4. Периодат калия KIO_4 кристаллический. Имеется в продаже под названием калий иоднокислый мета, ч. д. а. и ч.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТИТАНА

Мол. в. $\text{TiO}_2=79,90$; $\log=1,90255$

В поверхностном горизонте почв валовое содержание титана равно 0,30—0,70%. Содержание титана по профилю почвы во многих случаях мало изменяется, несколько увеличиваясь иногда в нижних горизонтах (в зависимости от содержания титана в почвообразующей породе).

Наиболее распространенной формой титана в природе является двуокись TiO_2 , встречающаяся в виде полиморфных минералов: рутила, анатаза и брукита. Из других минералов, содержащих титан, часто встречается титанистый железняк, или ильменит FeTiO_3 , титано-магнетит $n\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot m\text{FeTiO}_3$, сфен, или титанит $\text{CaTi}[\text{SiO}_4]\text{O}$, а также перовскит CaTiO_3 . Во многих почвах титан, по-видимому, находится в форме устойчивых соединений и не изменяется в процессе почвообразования.

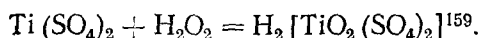
Двуокись титана $\text{TiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ выделяется из почвенного раствора и обогащает тонкую фракцию почвы. Во многих случаях титан связан с такими минералами, как бейделлит и монтмориллонит, в кристаллической решетке которых он, видимо, изоморфно замещает кремний и алюминий. В некоторых почвах содержание титана в верхнем горизонте меньше, чем в нижележащих.

Титан в почве определяют колориметрическими методами, из которых общепринятым является пероксидный метод. Определение можно проводить в аликвотной части фильтрата от кремневой кислоты или в прокаленном осадке полуторных окислов после плавления с пиросульфатом калия или кислым сернокислым калием.

Это определение можно проводить также в одной пробе с марганцем, как описано ниже.

КОЛОРИМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТИТАНА ПЕРОКСИДНЫМ МЕТОДОМ

Метод основан на образовании надтитановой кислоты, желтого цвета, при взаимодействии сернокислого титана с перекисью водорода:



При высоком содержании титана окраска раствора — оранжевая, при разбавлении становится желтой. Окраска устойчива при определенной кислотности (5%-ный раствор H_2SO_4) и при достаточном избытке H_2O_2 , понижающей диссоциацию окрашенного комплекса. С повышением кислотности (выше 10%-ной H_2SO_4) окраска бледнеет.

Определению титана мешают фтор, который разрушает перекисное соединение титана и связывает его в более прочный бесцветный комплекс $[\text{TiOF}]^+$, а также ванадий, хром, церий и молибден, дающие с перекисью водорода окрашенные соединения.

Сравнение интенсивности окраски анализируемого и эталонного растворов можно проводить любыми способами. Следует только помнить, что перекись водорода легко разлагается и потому перед колориметрированием необходимо прибавить в шкалу окрашенных эталонных растворов по 1—2 капли 3%-ного раствора H_2O_2 .

Колориметрируют визуальным или фотоэлектроколориметрическим методом. Молярный коэффициент погашения полученного окрашенного раствора $\epsilon = 550$ при $\lambda = 436 \text{ м.м.}^{160}$. Закон Бера применим ко всем концентрациям до $75 \text{ мг Ti}^{4+}/\text{л}$.

¹⁵⁹ Комплексный ион можно изобразить как $[\text{TiOH}_2\text{O}_2]^{2+}$, рассматривая его как соединение перекиси водорода с титанилином TiO_2^+ .

¹⁶⁰ Пероксидный метод определения титана селективен, но мало чувствителен. Более чувствителен метод определения титана с хромотроповой кислотой или 5,7-дихлорхромотроповой кислотой.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТИТАНА В РАСТВОРЕ ПОСЛЕ ОПРЕДЕЛЕНИЯ МАРГАНЦА

В мерную колбочку с раствором MnO_4^- , полученным при определении марганца персульфатным методом¹⁶¹, прибавляют по каплям 30%-ный раствор перекиси водорода при тщательном размешивании до обесцвечивания MnO_4^- и полного развития желтой окраски, связанной с образованием надтитановой кислоты, т. е. пока желтая окраска не перестанет усиливаться. Большого избытка H_2O_2 следует избегать, чтобы не выделялись пузырьки кислорода на стенках кюветы или стаканчиков колориметра.

Содержание двуокиси титана в анализируемом растворе при использовании ФЭК находят по калибровочному графику, построенному по серии эталонных растворов, или же колориметрирование проводят другим способом. При малых количествах титана часто применяют колориметрическое титрование. Визуальным методом лучше сравнивать окраски растворов, содержащих 2—5 мг TiO_2 в 100 мл. Окраска устойчива в течение нескольких суток. При ослаблении окраски в растворы следует добавить по 1—2 капли 3%-ного раствора H_2O_2 .

Если раствор окрашен слишком интенсивно, отбирают часть раствора и разбавляют до определенного объема 5%-ным раствором H_2SO_4 , учитывая при вычислении степень разбавления.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТИТАНА В АЛИКВОТНОЙ ЧАСТИ ФИЛЬТРАТА ОТ КРЕМНЕВОЙ КИСЛОТЫ

Берут пипеткой 25 мл фильтрата от кремневой кислоты, (после перемешивания раствора) помещают в химический стаканчик¹⁶² и приливают 10%-ный раствор NH_4OH до устойчивой мути, а затем добавляют 5%-ный раствор H_2SO_4 до полного растворения осадка и еще небольшой избыток.

Переливают раствор в мерную колбу емкостью 50 мл, приливают 1 мл H_3PO_4 пл. 1,7 и 1 мл 30%-ного раствора перекиси водорода (или 3 мл 3%-ного раствора H_2O_2). Избытка фосфорной кислоты и перекиси водорода следует избегать.

Доводят раствор в мерной колбе до метки 5%-ной H_2SO_4 , снова тщательно перемешивают содержимое колбы и фотометрируют полученный раствор.

Пример вычисления. Определение TiO_2 проведено в 25 мл фильтрата от кремневой кислоты, что соответствует 0,1031 г почвы, высушенной при 100—105°. Фотометрирование проведено с помощью ФЭК-М. По калибровочному графику установлено, что:

¹⁶¹ При периодатным методе определения марганца определять в этом растворе титан нельзя — избыток иодной кислоты мешает восстановлению марганца, т. е. обесцвечиванию раствора.

¹⁶² Взятую аликвотную часть можно поместить в мерную колбочку и нейтрализацию аммиаком проводить в ней.

концентрация TiO_2 в испытуемом растворе равна 0,60 мг. Следовательно,

$$\% \text{TiO}_2 = \frac{0,60 \cdot 100}{0,1031 \cdot 1000} = 0,581, \text{ округленно } 0,58\%.$$

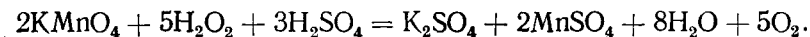
Реактивы. 1. 5%-ный раствор H_2SO_4 (~30 мл H_2SO_4 пл. 1,84 на 1 л дистиллированной воды).

2. Перекись водорода — 30%-ный раствор (пергидроль) или 3%-ный раствор. Раствор хранят в прохладном темном месте, не закрывая склянку плотно пробкой, иначе может разорвать склянку от выделяющихся при разложении перекиси газов.

3%-ный раствор готовят разбавлением 30%-ного: берут 10 мл пергидроля и разбавляют дистиллированной водой до 100 мл.

Разложившаяся при стоянии перекись водорода может быть причиной неудачи анализа. Поэтому, приступая к анализу, следует установить содержание H_2O_2 в растворе: берут 10 мл раствора H_2O_2 , разбавляют дистиллированной водой до 100 мл, прибавляют 10 мл разбавленной H_2SO_4 (1:1), хорошо перемешивают и титруют 0,1 н. раствором KMnO_4 , 1 мл которого соответствует 0,0017 г H_2O_2 .

Взаимодействие H_2O_2 и KMnO_4 в кислой среде идет по схеме:



Поскольку присутствие фтора мешает определению титана, исходный 30%-ный раствор перекиси водорода должен быть проверен на его содержание. Для этого берут 10 мл пергидроля, выпаривают в платиновой чашке с 0,1 г MgO до небольшого объема, после чего раствор переносят на часовое стекло и выпаривают досуха. К сухому остатку прибавляют несколько капель концентрированной H_2SO_4 и оставляют стоять 2—3 час. Смыывают кислоту водой. Если стекло не разъедено, то фтора в H_2O_2 нет.

3. Ортофосфорная кислота H_3PO_4 пл. 1,7.

4. Эталонный раствор TiO_2 . На аналитических весах отвешивают точно 0,1000 г двуокиси титана, помещают в колбу Кьельдаля емкостью 100 мл, прибавляют 3 г $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ и 30—40 мл H_2SO_4 пл. 1,84, после чего нагревают на закрытой электроплитке 50 мин, пока двуокись титана не растворится в кислоте полностью. После охлаждения выливают раствор через воронку в мерную колбу емкостью 1 л, в которую предварительно налито 100—150 мл дистиллированной воды. Несколько раз ополаскивают колбу дистиллированной водой, присоединяя эту воду к содержимому мерной колбы. Перемешивают раствор и после охлаждения доливают до метки 5%-ной H_2SO_4 , закрывают чистой пробкой и еще раз тщательно перемешивают. Полученный эталонный раствор содержит 0,1 мг TiO_2 в 1 мл.

Концентрацию раствора проверяют весовым методом. Берут три пробы по 50 мл каждая, помещают в стаканы, нагревают до кипения, снимают с огня и осаждают гидроокись титана 10%-ным ра-

створом NH_4OH , приливая последний до появления слабого запаха аммиака. Доводят до кипения, после чего снимают стакан с огня и выделившийся осадок отфильтровывают через фильтр с белой лентой. Промывают горячей водой, подсушивают и прокаливают до постоянного веса при температуре $900-1000^\circ$.

5. *Серия эталонных растворов.* Берут 5 чистых мерных колб емкостью 100 мл и бюреткой наливают в каждую из них такие количества эталонного раствора, которые содержат:

№ эталона	1	2	3	4	5
TiO_2 мг/100 мл . . .	0,2	0,4	0,6	0,8	1,0

В каждую колбу приливают по 1 мл 30%-ного раствора H_2O_2 , доводят раствор до метки 5%-ной серной кислотой, перемешивают и используют в работе.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ФОСФОРА

Мол. в. $\text{P}_2\text{O}_5 = 142,04$; $\log = 2,15244$

В верхнем горизонте почв содержится 0,10—0,19% P_2O_5 . Во всех почвах содержание фосфора в нижних горизонтах значительно меньше, чем в верхних. Большая часть фосфора находится в почве в виде фосфорорганических соединений. Во многих почвах больше половины его входит в состав этих соединений. Увеличение содержания фосфора в нижних горизонтах некоторых почв связано с составом горных пород.

Из минеральных соединений фосфора в почве чаще всего встречаются апатиты и продукты их гидролиза, из которых наиболее устойчив гидроксилapatит $\text{Ca}_5[\text{PO}_4]_3 \cdot (\text{OH})$ и фторапатит $\text{Ca}_5[\text{PO}_4]_3\text{F}$. Из простых фосфатов известны варисцит $\text{Al}[\text{PO}_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, бераунит $\text{Fe}_3^{\text{III}}[\text{PO}_4]_2(\text{OH})_3 \cdot 2,5 \text{H}_2\text{O}$ и вавелит $\text{Al}[\text{PO}_4]_2 \cdot \text{OH}_3$. В болотных почвах встречается вивианит $\text{Fe}_3^{\text{II}}[\text{PO}_4]_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, который приурочен главным образом к глеевым горизонтам, но часто встречается и в торфяных горизонтах.

Аналитические методы определения фосфора основаны на способности фосфорной кислоты давать соединения с молибденовой кислотой. Из многочисленных методов определения фосфора наиболее пригодными для анализа почв следует признать колориметрические методы, поскольку валовое содержание фосфора в почве не превышает долей процента. Поэтому ниже описано колориметрическое определение фосфора по «молибденовой сини». Весовые и объемные методы описаны во многих других руководствах¹⁶³.

¹⁶³ Агрохимические методы исследования почв, изд. 4. М., «Наука», 1965. Е. В. Аринушкина. Руководство по химическому анализу почв. Изд-во МГУ, 1961, 1962. К. К. Гедройц. Химический анализ почв. Избр. соч., т. 2. М., Сельхозгиз, 1955.

КОЛОРИМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ФОСФОРА ПО ФОСФОРНОМОЛИБДЕНОВОЙ СИНИ

Метод основан на восстановлении Mo^{VI} фосформолибденовой гетерополиокислоты¹⁶⁴ с образованием «молибденовой сини» — окрашенного в синий или голубой цвет (в зависимости от содержания фосфора) комплекса фосформолибденовой кислоты. Точный состав комплекса не установлен. Дениже считал, что он является соединением четырех- и шестивалентного молибдена с фосфорной кислотой $(\text{MoO}_2 \cdot 4 \text{MoO}_3)_2 \cdot \text{H}_3\text{PO}_4 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$. Другие предполагают, что «синь» является коллоидным раствором пяти- и шестивалентного молибдена.

Так как молибден гетерополиокислоты восстанавливается легче, чем молибден молибдата, получают эту кислоту, внося в анализируемую пробу кислый раствор молибденовокислого аммония. Раствор должен быть кислым, поскольку гетерополиокислота образуется только в кислой среде. В щелочной среде гетерополиокислота полностью разлагается, образуя соли фосфорной и молибденовой кислоты. В сильнокислых растворах она также неустойчива. Поэтому кислотность среды, т. е. количество кислоты в растворе, должна быть оптимальной и это условие является решающим фактором образования молибденовой сини.

Другим важным условием образования окрашенного комплекса считается концентрация молибдена в растворе. При избытке молибдат-анионов могут образоваться две сини: фосформолибденовая и молибденовая, что ведет к ошибке определения, так как количественное определение фосфора основано на учете содержания в растворе фосформолибденовой сини.

Восстановление молибдена проводят двухлористым оловом, аскорбиновой кислотой, сернокислым гидразином и многими другими восстановителями¹⁶⁵. Разные восстановители дают разные продукты восстановления фосформолибденовой гетерополиокислоты и обеспечивают разную чувствительность метода.

Поскольку состав получаемого окрашенного комплекса зависит от кислотности среды, концентрации молибдата аммония и свойств восстановителя, необходимо строго выполнять указания используемой методики.

Восстановление молибдена фосформолибденовой кислоты двухлористым оловом

Способность двухлористого олова восстанавливать молибден использована Г. Дениже (1920) при определении фосфора в водах, почвах и других объектах. Метод Дениже нашел широкое применение

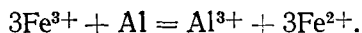
¹⁶⁴ Гетерополиокислота содержит анион, образованный двумя или несколькими кислотными окислами. Фосформолибденовая гетерополиокислота $\text{H}_3[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]$ содержит пятивалентный фосфор (центральный атом) и 12 атомов шестивалентного молибдена.

¹⁶⁵ Г. Н. Никулина. Обзор методов колориметрического определения фосфора по образованию «молибденовой сини». М.—Л. «Наука», 1965.

ние при исследовании почв в виде разных модификаций¹⁶⁶. Наиболее известной и общепринятой в настоящее время является модификация Е. Труога и А. Мейера (1929), на основе которой проводится нижеописанное определение P_2O_5 в валовом анализе почв.

Восстановление молибдена оловом основано на способности его двувалентного иона отдавать электроны по схеме: $Sn^{2+} - 2e \rightleftharpoons Sn^{4+}$ ($E_0 = +0,15$ в). В присутствии трехвалентного железа (свыше 1,8 мг в анализируемой пробе) восстановительный потенциал и концентрация Sn^{2+} снижается за счет реакции $2Fe^{3+} + Sn^{2+} = 2Fe^{2+} + Sn^{4+}$, что уменьшает интенсивность синей окраски и придает ей зеленоватый оттенок¹⁶⁷.

В том случае, когда Fe^{3+} в растворе много, как например, в валовом анализе, необходимо предварительно восстановить его в Fe^{2+} , которое не мешает определению P_2O_5 . Восстановление в этом случае удобно провести металлическим алюминием по уравнению:



После этого нейтрализуют избыток кислоты в анализируемой пробе и затем вносят кислый раствор молибденовокислого аммония, чтобы создать определенную кислотность среды (0,4 н. H_2SO_4) и соответствующую концентрацию молибдат-ионов¹⁶⁸.

Двухлористое олово — сильный восстановитель, способный восстанавливать Mo^{VI} гетерополиокислоты при комнатной температуре и малом содержании фосфора. Метод отличается высокой чувствительностью, но полученная окраска раствора сохраняется непродолжительное время, что является недостатком этого метода.

Определение проводят в сернистом и сернисто-азотном растворе. Азотнокислая среда не пригодна по той причине, что HNO_3 разрушает молибденовую синь. Присутствие мышьяка¹⁶⁹ завышает результаты, так как он образует с молибдат-анионами гетерополиокислоту, аналогичную фосфорномолибденовой кислоте.

Выполнение определения. Перемешав фильтрат от кремневой кислоты, берут из него 10 мл раствора (или меньше — в зависимости от содержания P_2O_5), помещают в стаканчик емкостью 50 мл, разбавляют дистиллированной водой и нагревают до кипения. Снимают с огня и прибавляют в горячий раствор на кончике ножа не-

¹⁶⁶ Н. А. Гусев. Колориметрическое определение фосфатов по голубому восстановленному фосфорномолибденовому комплексу. «Гидрохим. мат-лы», т. XVII. М.—Л., Изд-во АН СССР, 1950, стр. 3—19.

¹⁶⁷ Зеленоватый оттенок сини получается также при большом избытке олова, так как ведет к восстановлению молибдена до более низкой валентности.

¹⁶⁸ А. М. Мещеряков. Значение соотношения между кислотой и молибдат-анионами при колориметрическом определении фосфора. «Почвоведение», 1965, № 2, стр. 75—80.

¹⁶⁹ Мышьяк в значительных количествах может встретиться в почвах садов и виноградников, поскольку некоторые препараты, используемые для борьбы с вредителями, содержат этот элемент. В процессе сплавления почвы с углекислыми солями калия и натрия в валовом анализе мышьяк теряется и потому в этом анализе он не мешает определению P_2O_5 , как это наблюдается при выполнении определения так называемого «подвижного» фосфора.

много порошка или мелкой стружки металлического алюминия, прикрыв стаканчик стеклом¹⁷⁰. Перемешивают раствор круговым движением и оставляют стоять до обесцвечивания и охлаждения до комнатной температуры.

Обмывают покрывное стекло дистиллированной водой над стаканчиком. Если имеется остаток нерастворившегося алюминия, его отфильтровывают через беззольный фильтр диаметром 5,5 см, собирая фильтрат в мерную колбочку емкостью 100 мл. Обмывают стаканчик и фильтр водой в ту же колбу.

Нейтрализуют избыток кислоты в аликвотной части анализируемого раствора в колбе каплями 10%-ного раствора NH_4OH , прибавляя его при помешивании до слабого помутнения от выделившихся гидроокисей, после чего растворяют гидроокиси добавлением нескольких капель 10%-ного раствора серной кислоты.

При малом содержании железа в растворе выделение гидроокисей мало заметно и нейтрализацию лучше проводить по индикатору α - или β -динитрофенолу. Добавляют в колбу 2 капли того или другого индикатора и нейтрализуют раствор аммиаком до желтой окраски, а затем обесцвечивают этот раствор каплями 10%-ного раствора H_2SO_4 ¹⁷¹.

Приливают в колбочку дистиллированную воду до объема 90—95 мл, добавляют 4 мл 2,5%-ного раствора молибденовокислого аммония в серной кислоте и перемешивают.

Вносят в колбочку 6 капель свежеприготовленного раствора двухлористого олова SnCl_2 , добавляют дистиллированную воду до метки, закрывают сухой чистой пробкой и хорошо перемешивают 3—4-кратным перевертыванием колбы.

Олово следует добавлять одной и той же трубочкой с таким оттянутым кончиком, чтобы объем 6 капель был равен 0,3 мл. Можно отмеривать этот объем градуированной микропипеткой.

Синяя окраска раствора появляется довольно быстро, но максимальная интенсивность ее наблюдается через 5—10 мин после начала окрашивания, а затем интенсивность окраски снижается. Поэтому колориметрирование следует проводить не позже, чем через 10 мин после окрашивания.

При массовых определениях одновременно следует окрашивать не больше 5—6 анализируемых растворов, чтобы сравнивать окраску растворов через один и тот же указанный интервал времени.

При сравнении окрасок с помощью фотоэлектроколориметра наиболее удобно определять концентрации в пределах 0,01—0,2 мг P_2O_5 в 100 мл. Поскольку реактивы часто сильно загрязнены фосфатами *контрольный опыт на чистоту их при определении P_2O_5 обязателен!*

Пример вычисления при сравнении интенсивности окрасок с помощью колориметра Дюбоско приведен на стр. 92. Ниже приво-

¹⁷⁰ Можно использовать кусочки алюминиевого электропровода.

¹⁷¹ Нейтрализацией по индикатору широко пользуются при определении фосфатов в различных почвенных вытяжках.

дится пример вычисления для случая определения концентрации с помощью фотоэлектроколориметра. Молярный коэффициент поглощения $\epsilon = 15\,000$ при $\lambda = 725$ нм. Закон Бера приложим к окрашенным растворам в концентрациях до 6 мг P_2O_5 /л.

Пример вычисления. После перемешивания фильтрата от кремневой кислоты в мерной колбе емкостью 250 мл взято на определение P_2O_5 10 мл этого раствора, что соответствует 0,0412 г сухой почвы.

После выбора светофильтра и кюветы проведено измерение оптической плотности окрашенного раствора на ФЭК-М. По калибровочному графику установлена концентрация P_2O_5 в анализируемом растворе, равная 0,046 мг. Содержание P_2O_5 в почве соответствует:

$$\frac{0,046 \cdot 100}{0,0412 \cdot 1000} = 0,11\% P_2O_5.$$

Реактивы. 1. *Алюминий металлический*, порошок или стружка.

2. 10%-ный раствор NH_4OH (в капельнице).

3. *Индикатор α - или β -динитрофенол*, насыщенный водный раствор.

α -динитрофенол, или 2,4-динитрофенол $C_6H_4O_5N_2$, представляет собой бледно-желтые кристаллы, растворимые в воде (0,5 г в 100 мл воды). Интервал перехода окраски от бесцветной (2,8) к желтой (4,4) соответствует рН 2,8—4,4.

β -динитрофенол, или 2,6-динитрофенол $C_6H_4O_5N_2$, представляет собой тоже желтые кристаллы, но малорастворимые в воде на холоду, лучше при нагревании. Переход окраски от бесцветной (2,4) к желтой (4,0) соответствует интервалу рН 2,4—4,0.

Насыщенный водный раствор этих индикаторов готовят растворением 0,25 г соли в 100 мл воды при нагревании до 50°. На следующий день сливают прозрачный раствор с выпавших кристаллов и используют в работе, а кристаллы сохраняют.

4. *Раствор молибденовокислого аммония в 10 н. H_2SO_4* . Сначала готовят раствор кислоты, помещая в колбу (желательно из термостойкого стекла) 500 мл дистиллированной воды и осторожно вливая в нее при помешивании 280 мл H_2SO_4 пл. 1,84. Растворение серной кислоты сопровождается разогреванием, поэтому колбу ставят на асбест или асбестовую сетку. Оставляют раствор охлаждаться до комнатной температуры.

Приготавливают водный раствор $(NH_4)_6Mo_7O_{24} \cdot 4H_2O$: берут 25 г перекристаллизованного х. ч. молибденовокислого аммония¹⁷²,

¹⁷² Перекристаллизацию проводят следующим образом: отвешивают на технических весах 100 г (или больше) молибдата аммония и растворяют примерно в 200 мл дистиллированной воды, нагретой до 60°. Прибавляют аммиак до запаха, перемешивают и горячим фильтруют в кристаллизатор. После суточного стояния отделяют выпавшие кристаллы от маточного раствора с помощью воронки Бюхнера и высушивают их на воздухе между листами фильтровальной бумаги. Перекристаллизацию следует делать по той причине, что при хранении молибдат аммония выветривается и теряет часть NH_3 .

растворяют в 200 мл дистиллированной воды, нагретой до 60°; если в растворе есть механические примеси, фильтруют через плотный беззолый фильтр. Охлаждают полученный раствор до комнатной температуры.

Вливают приготовленный раствор молибденовокислого аммония в раствор серной кислоты небольшими порциями при постоянном помешивании взбалтыванием. После охлаждения до комнатной температуры доводят общий объем раствора дистиллированной водой до 1 л, хорошо перемешивают и переливают в склянку из оранжевого стекла с притертой пробкой. Раствор устойчив и может храниться длительное время.

5. Раствор двухлористого олова $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Берут 2,5 г двухлористого олова и растворяют при нагревании в 24 мл HCl пл. 1,19. После охлаждения приливают дистиллированной воды до 100 мл и получают раствор олова в 10%-ном растворе HCl . Растворение двухлористого олова непосредственно в 10%-ном растворе HCl идет медленно и иногда при этом выпадает небольшая муть. Муть не мешает определению, так как при взаимодействии с кислым раствором молибденовокислого аммония она исчезает.

В работе следует пользоваться свежеприготовленным раствором двухлористого олова, так как во многих случаях от этого зависит в большой мере успех анализа и его точность.

Если нет соли $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, реактив готовят из металлического олова. Олово помещают в чистую фарфоровую чашку, нагревают до начала плавления и в этот момент быстро растирают его пестиком. При температуре начала плавления (так же как и при охлаждении расплавленного металла до этой температуры) олово легко рассыпается в порошок. Берут в пробирку 0,1 г порошка металлического олова и растворяют в 2 мл х. ч. HCl (пл. 1,19). Для ускорения растворения прибавляют 1—4 капли 4%-ного раствора $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ и подогревают на водяной бане, закрыв пробирку пробкой с клапаном (рис. 69).

После растворения олова объем жидкости доводят до 10 мл и получают 1%-ный раствор хлористого олова (по олову). Для приготовления раствора указанным способом желательно иметь пробирку с двумя метками — на 2 и на 10 мл.

Раствор готовят непосредственно перед определением.

6. Основной эталонный раствор $\text{P}_2\text{O}_5 \cdot 0,1917$ г KH_2PO_4 х. ч. растворяют в небольшом количестве дистиллированной воды в мерной колбе емкостью 1 л, доводят водой до метки, перемешивают и получают раствор с содержанием 0,1 мг P_2O_5 в 1 мл. Этот раствор

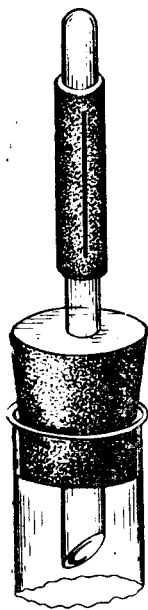


Рис. 69. Воздушный клапан Бунзена

используют как запасной и хранят в темном месте в плотно закрытой колбе или склянке.

Однозамещенный фосфорнокислый калий KH_2PO_4 отличается от других фосфатов калия кислой реакцией¹⁷³. В случае сомнения в чистоте препарата последний промывают этиловым спиртом (для растворения примеси K_2HPO_4) и перекристаллизовывают 1—2 раза из горячего водного раствора. На растворение 100 г KH_2PO_4 требуется 190 мл горячей воды. При охлаждении выпадает 60 г перекристаллизованной соли¹⁷⁴.

Выпавший осадок отфильтровывают под разрежением и сушат между листами фильтровальной бумаги до воздушно-сухого состояния, после чего соль высушивают еще 2—3 час в сушильном шкафу при температуре 110°. Можно ограничиться подготовкой однозамещенного фосфорнокислого калия суточным высушиванием в эксикаторе над серной кислотой. Сухую безводную соль KH_2PO_4 хранят в банке с притертой пробкой.

В целях предохранения запасного раствора от изменения его концентрации вследствие жизнедеятельности микроорганизмов, прежде чем довести раствор до метки (1 л) в него добавляют 10 мл 1 н. раствора H_2SO_4 и 6 капель 0,1 н. раствора KMnO_4 , или же вносят 1 мл толуола.

Для составления серии эталонных растворов готовят рабочий эталонный раствор.

Рабочий эталонный раствор готовят разбавлением исходного (запасного) эталонного раствора в 10 раз, после чего тщательно перемешивают многократным переворачиванием колбы и получают раствор с содержанием 0,01 мг P_2O_5 в 1 мл. Поскольку приготовленный раствор легко меняет свою концентрацию под действием микроорганизмов, его следует готовить непосредственно перед использованием. В крайнем случае его можно хранить не более двух дней.

7. Серия эталонных растворов. Берут 5 чистых мерных колб емкостью 100 мл и в каждую из них наливают бюреткой такие количества рабочего раствора KH_2PO_4 с содержанием 0,01 мг P_2O_5 в 1 мл, которые соответствуют:

№ эталона	1	2	3	4	5
P_2O_5 , мг/100 мл .	0,02	0,04	0,06	0,08	0,10

¹⁷³ Раствор однозамещенного фосфата KH_2PO_4 имеет pH 4,3. Индикатор метиловый красный окрашивается в растворе этой соли в красно-оранжевый цвет.

Двухзамещенный фосфат $\text{K}_2\text{HPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ с pH 9,6 окрашивает фенолрот и фенолфталеин в интенсивно красный, а тимолфталеин — в светло-синий цвет. Трехзамещенный K_3PO_4 с pH 13,2 легко узнать по интенсивно синей окраске тимолфталеина и пурпурной окраске фенолфталеина.

¹⁷⁴ Для получения возможно большего количества соли кристаллизационную чашку после нагревания раствора помещают в снег или воду со льдом.

При окрашивании эталонных растворов поступают так, как и при окрашивании анализируемых, за исключением добавления металлического алюминия.

Примечание. Содержание фосфора в разных объектах различно и потому во многих случаях при фотометрическом определении этого элемента, как и при определении других элементов, не ограничиваются одним калибровочным графиком, а пользуются несколькими.

Окрашенные растворы восстановленного фосфорномолибденового комплекса подчиняются закону Бера при содержании в них P_2O_5 в пределах 0,001—0,60 мг (1—600 мкг). Такая концентрация может быть представлена тремя графиками, построенными по показаниям оптической плотности трех серий эталонных растворов, приготовленных из раствора с содержанием 0,01 мг (10 мкг) P_2O_5 в 1 мл.

Серия эталонных растворов с содержанием P_2O_5 0—0,05 мг (0—50 мкг) в 50 мл раствора:

Колба №	1	2	3	4	5	6	7
Эталонный р-р . . .	0	0,5	1,0	2,0	3,0	4,0	5,0 мл
P_2O_5 в 50 мл . . .	0	0,005	0,01	0,02	0,03	0,04	0,05 мг
		5	10	20	30	40	50 мкг

Измерение оптической плотности проводят в кювете с длиной рабочей грани 30 мм.

Серия эталонных растворов с содержанием P_2O_5 0,05—0,25 мг (50—250 мкг) в 50 мл:

Колба №	1	2	3	4	5	6
Эталонный р-р . . .	0	5,0	10,0	15,0	20,0	25,0 мл
P_2O_5 в 50 мл . . .	0	0,05	0,10	0,15	0,20	0,25 мг
		50	100	150	200	250 мкг

Измерение оптической плотности проводят в кювете с длиной рабочей грани 10 мм.

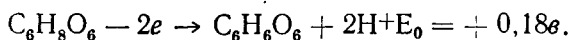
Серия эталонных растворов с большим содержанием P_2O_5 0,25—0,60 мг (250—600 мкг) готовят в мерных колбочках емкостью 100 мл:

Колба №	1	2	3	4	5	6	7	8
Эталонный р-р . . .	0	25	30	40	45	50	55	60 мл
P_2O_5 в 100 мл . . .	0	0,25	0,30	0,40	0,45	0,50	0,55	0,60 мг
		250	300	400	450	500	550	600 мкг

Восстановление молибдена фосфорномолибденовой кислоты аскорбиновой кислотой

Аскорбиновая кислота $C_6H_8O_6$ обладает восстановительными свойствами и впервые применена для восстановления молибдена Аммоном и Гинсбергом (1936).

Восстановление молибдена и других металлов (Fe^{3+} , Cu^{2+}) аскорбиновой кислотой основано на ее способности отдавать электроны по схеме



аскорбиновая
кислота

дигидроаскорбиновая
кислота

Дигидроаскорбиновая кислота является также восстановителем, но более слабым, чем аскорбиновая кислота. Окислительно-восста-

новительный потенциал системы зависит от кислотности среды: при рН 7 он равен +0,18 в, при рН 2 равен +0,28 в.

Установлено, что водный раствор аскорбиновой кислоты в присутствии винной восстанавливает молибден, связанный в комплекс, не затрагивая избытка молибдата аммония. Мэрфи и Райли (1962) нашли, что введение в раствор калия сурьмяновиннокислого позволяет получить синюю окраску без нагревания. Окраска устойчива во времени и пропорциональна концентрации фосфора в растворе. В нижеописываемой модификации Ватанабе и Олсена (1965) этот метод применяется при исследовании почв.

Выполнение определения. Перемешав фильтрат от кремневой кислоты, берут из него 5 мл раствора и помещают в мерную колбу емкостью 100 мл. Разбавляют дистиллированной водой до 50 мл (до половины колбы) и нейтрализуют избыток кислоты 10%-ным раствором NH_4OH , добавляя его по каплям при постоянном помешивании до слабого помутнения раствора от выделившихся гидроокисей, или же нейтрализацию проводят по α - или β -динитрофенолу. В последнем случае добавляют в раствор 2 капли индикатора, перемешивают и приливают аммиак по каплям при постоянном помешивании до окрашивания раствора в желтый цвет.

Обесцвечивают раствор (или растворяют выделившиеся гидроокиси) несколькими каплями 10%-ного раствора H_2SO_4 . Если раствор остается хотя бы слабомутным, кислоту прибавляют до полного растворения гидроокисей.

Прибавляют 4 мл реактива Б, сразу же доводят раствор водой до метки и хорошо перемешивают. Оставляют стоять 10 мин для полного развития окраски. В присутствии фосфора раствор окрашивается в голубой цвет с фиолетовым оттенком. Окраска устойчива в течение 24 час. Молярный коэффициент погашения раствора окрашенного комплекса $\epsilon = 30\,000$ при $\lambda = 725$ нм.

Оптическую плотность окрашенного раствора измеряют на фотоэлектроколориметре не раньше, как через 10 мин после окрашивания. Калибровочный график вычерчивают по показаниям оптической плотности серии эталонных растворов.

Реактивы. 1. *Реактив А.* Приготавливают раствор 5 н. H_2SO_4 , приливая 140 мл H_2SO_4 пл. 1,84 по частям в дистиллированную воду при постоянном помешивании. Приготовление раствора следует вести в колбе (желательно из термостойкого стекла) на асбесте, так как растворение серной кислоты в воде сопровождается сильным разогреванием. По охлаждении раствор доводят дистиллированной водой до 1 л и еще раз хорошо перемешивают.

Приготавливают также раствор молибдата аммония, растворяя 12 г перекристаллизованного х. ч. молибденовокислого аммония в 250 мл дистиллированной воды.

Затем приготавливают раствор чистого 175 сурьмяновиннокислого

¹⁷⁵ Сурьмяновиннокислый калий (номенклатурный № 100207) выпускается в продажу только квалификации «чистый».

калия $K(SbO)C_4H_4O_6 \cdot 0,5 H_2O$ (рвотный камень), растворяя 0,2908 г этой соли в 100 мл дистиллированной воды.

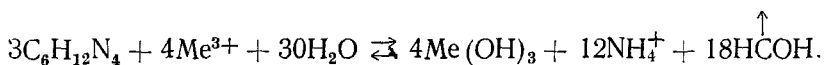
Оба последних раствора приливают к 100 мл 5 н. H_2SO_4 , хорошо перемешивают, объем полученного смешанного раствора доводят дистиллированной водой до 2 л и снова перемешивают. Реактивы хранят в темном и прохладном месте.

2. *Реактив Б.* Растворяют 1,056 г аскорбиновой кислоты в 200 мл реактива А. Реактив неустойчив и потому следует его готовить ежедневно. Приготовленный раствор необходимо проверить на отсутствие фосфора: налить в колбочку 25 мл дистиллированной воды и прибавить 4 мл реактива Б. После 10 мин стояния раствор в колбочке должен оставаться бесцветным.

УРОТРОПИНОВЫЙ МЕТОД ВЫДЕЛЕНИЯ $R(OH)_3$ ИЗ РАСТВОРА

При определении кальция и магния комплексонометрическим методом железа (III) и алюминий часто выделяют из раствора уротропином.

Уротропин $C_6H_{12}N_4$ — слабое основание. Раствор его по лакмусу почти нейтрален, но в присутствии даже небольших количеств водородных ионов он гидролизруется и за счет освободившихся OH -ионов происходит осаждение гидроокисей по уравнению:



В растворе остаются ионы кальция и магния, чему способствует присутствие аммонийных ионов. Другие двухвалентные катионы, Mn^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} , Co^{2+} частично осаждаются уротропином вместе с гидроокисями трехвалентных металлов¹⁷⁶. Чтобы удержать их в растворе, следует создать концентрацию аммонийных солей не ниже 1,2 н. NH_4Cl .

Оптимальная температура осаждения гидроокисей равна 80°. При этой температуре получается наиболее легкоотфильтровываемый осадок. При более низкой (20°) и более высокой температуре (100°) образуются трудноотфильтровываемые осадки гидроокисей. Поэтому кипячение раствора не рекомендуется.

Осадок гидроокисей может быть прокален или растворен в 5%-ном растворе серной кислоты (или HCl) для определения фосфора или полуторных окислов тем или иным способом.

Выполнение определения. Перемешав раствор, берут пипеткой 50—100 мл фильтрата от кремневой кислоты (в зависимости от содержания кальция и магния в растворе), помещают в стакан

¹⁷⁶ П. Н. Коваленко. Качественный анализ катионов I, II и III групп с применением уротропина. «Тр. комисс. по аналит. химии», 1954, т. V (VIII), стр. 120—126.

и нейтрализуют холодный раствор 25%-ным раствором NH_4OH или 10%-ным раствором х. ч. NaOH или KOH до появления легкой муты, т. е. до начала выпадения гидроокисей. Муть растворяют в HCl (1:1), прибавляя кислоту по каплям до просветления раствора.

Прибавляют 15—30 мл 25%-ного раствора уротропина (в зависимости от содержания полуторных окислов в анализируемом растворе), перемешивают раствор и ставят на закрытую керамической плитку или на кипящую водяную баню, чтобы нагреть раствор до 80° . Держать раствор при этой температуре следует 10—15 мин, после чего выпавший осадок гидроокисей отфильтровывают через фильтр средней плотности.

Промывают осадок на фильтре 8—10 раз теплым 0,5%-ным раствором уротропина. В фильтрате определяют CaO и MgO комплексонометрическим методом и MnO формальдоксимовым методом¹⁷⁷. Если определяют все указанные окислы, фильтрат переносят в мерную колбу с тем, чтобы иметь возможность брать аликвотные части. Если же требуется определить CaO и MgO из одной пробы, можно не пользоваться мерной колбой, но в этом случае объем аликвотной части фильтрата от кремневой кислоты должен был уменьшен до 25 мл и меньше.

Следует иметь в виду, что в полученном растворе нельзя определять SO_4^{2-} , так как уротропин мешает этому определению.

Реактивы. 1. 25%-ный раствор уротропина $\text{C}_2\text{H}_{12}\text{N}_4$.

2. 0,5%-ный раствор уротропина.

3. HCl разбавленная 1:1.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ КАЛЬЦИЯ

Мол. в. $\text{CaO} = 56,08$; $\log = 1,74881$

В поверхностном горизонте почв содержится 0,70—9,28% CaO . Распределение кальция по почвенному профилю зависит от содержания карбонатов в почвообразующей породе. В некарбонатных почвах содержание кальция в поверхностном горизонте больше, чем в нижележащих генетических горизонтах.

В карбонатных почвах биологическое накопление кальция маскируется большим содержанием его в материнской породе. В этом случае содержится кальция в нижних горизонтах больше, чем в верхних.

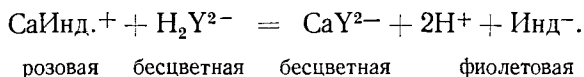
Кальций входит в состав анортита $\text{Ca}[\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8]$, авгита $\text{Ca}(\text{Mg}, \text{Fe}, \text{Al}) [(\text{Si}, \text{Al})_2\text{O}_6]$, роговой обманки $\text{Ca}_2\text{Na}(\text{Mg}_2, \text{Fe}^{2+})_4(\text{Al}, \text{Fe}^{3+}) [(\text{Si}, \text{Al})_4\text{O}_{11}]_2 [\text{OH}]_2$ и многих других минералов. В карбонатных породах кальций часто содержится вместе с магнием в виде доломита $\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$. В засоленных почвах кальций встречается преимущественно в виде гипса $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ или хлорида $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

¹⁷⁷ Чтобы удержать весь марганец в растворе, необходимо, как указано, создать концентрацию NH_4Cl не ниже 1,2 н.

Кальций в настоящее время чаще всего определяют комплексонометрическим методом или же пользуются оксалатным методом в его объемной или весовой модификации. Весовой оксалатный метод применяют при высоком содержании магния или марганца в почве, что бывает сравнительно редко. Обычно содержание кальция превышает содержание магния и марганца ¹⁷⁸.

КОМПЛЕКСОНОМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ КАЛЬЦИЯ

Комплексонометрическое определение кальция основано на способности комплексона III (трилона Б) извлекать ион кальция из его растворимого окрашенного комплексного соединения с мурексидом, вследствие чего розовая окраска раствора изменяется в фиолетовую:



Разрушение комплексного соединения мурексида с кальцием происходит при pH раствора ≥ 12.5 . Поэтому в анализируемый раствор вводят 20%-ный раствор NaOH или KOH в качестве буферного раствора. Магний не образует с мурексидом прочного окрашенного соединения, но при содержании Mg^{2+} свыше 3 мг в 100 мл раствора выпадает осадок $\text{Mg}(\text{OH})_2$, который адсорбирует индикатор и делает переход окраски трудноразличимым ¹⁷⁹.

Теоретические основы комплексонометрии рассмотрены на стр. 69—71. Главными мешающими примесями в фильтрате от кремневой кислоты будут ионы железа и алюминия, которые следует удалить осаждением аммиаком или уротропином или же маскировать триэтаноломином. В случае малого содержания полуторных окислов лучше пользоваться маскировкой их или же сильно разбавить титруемый раствор.

В качестве металлиндикатора при титровании ионов кальция комплексоном III пользуются мурексидом, флуорексоном, кислотным хром синим К и кислотным хром темно-синим. Последние индикаторы отличаются не только высокой чувствительностью по отношению к иону кальция, но и более резким переходом окраски.

Выполнение определения. После перемешивания содержимого мерной колбы с фильтратом от полуторных окислов берут пипеткой 25—50 мл раствора (в зависимости от предполагаемого содержания кальция) и помещают в коническую колбу емкостью 250 мл. Содержание Ca^{2+} в титруемой пробе не должно превышать 10 мг.

Прибавляют, если нужно, 2—3 капли 1%-ного раствора Na_2S и 1—2 мл 5%-ного раствора гидроксиламина и перемешивают. Раз-

¹⁷⁸ Весовой оксалатный метод определения кальция описан в кн.: К. К. Гед-ро й ц. Химический анализ почв. Избр. соч., т. 2. М., Сельхозгиз, 1955.

¹⁷⁹ Если при добавлении NaOH выпадает осадок, берут новую порцию фильтрата и разбавляют ее в 2—10 раз, чтобы снизить концентрацию ионов магния.

бавляют дистиллированной водой до 100 мл или больше¹⁸⁰, после чего приливают 10—15 мл 20%-ного раствора NaOH или KOH, чтобы довести $pH \geq 12,5$. Снова перемешивают раствор¹⁸¹ и вносят 30—50 мг металлindikатора мурексид¹⁸². Медленно титруют анализируемый раствор 0,01 М раствором комплексона III при постоянном и энергичном перемешивании до изменения розовой окраски раствора в фиолетовую.

Титрование следует вести со свидетелем, в качестве которого используют перетитрованную пробу. Окончание титрования по мурексиду улавливается легче, если перед титруемым раствором поставить зеленое стекло в качестве светофильтра.

В том случае, когда анализируют почву с малым содержанием кальция, например песчаную, мурексид лучше заменить другим, более чувствительным к ионам кальция металлindikатором и вести титрование в присутствии раствора сахара.

Учитывая поправку из контрольного опыта на чистоту реактивов, содержание окиси кальция вычисляют по формуле

$$\frac{a \cdot T_{CaO} \cdot 100}{z} = \% CaO,$$

где a — количество мл раствора комплексона III, затраченного на титрование; T_{CaO} — титр молярного раствора комплексона III по окиси кальция; z — навеска сухой почвы, соответствующая анализируемой аликвотной части раствора после выделения из него полуторных окислов.

Пример вычисления. Выделение полуторных окислов проведено в 50 мл фильтрата от кремневой кислоты, взятого из мерной колбы емкостью 250 мл. При навеске, использованной для сплавления, равной 1,0000 г сухой почвы, эта аликвотная часть соответствует 0,2000 г.

Фильтрат от полуторных окислов собран в мерную колбу емкостью 200 мл. Для определения кальция из этой колбы взято 50 мл, что соответствует $0,2000 : 4 = 0,05$ г сухой почвы. На титрование этой аликвотной части затрачено 2,4 мл 0,01 М раствора комплексона III.

Процентное содержание окиси кальция равно:

¹⁸⁰ Разбавление проводят с целью снижения концентрации мешающих примесей, поэтому нет необходимости в точном измерении объема приливаемой воды. Можно отметить на титровальной колбе объем 100 мл и приливать воду до этой метки.

¹⁸¹ Если при добавлении щелочи выпадает осадок, что происходит в случае, когда содержание Mg^{2+} в титруемой пробе превышает 3 г, снижают концентрацию магния более сильным разбавлением титруемой пробы дистиллированной водой или вносят в аликвотную часть 1—2 мл 2%-ного раствора сахара, чтобы связать кальций в растворимый сахарат и тем предупредить поглощение Ca^{2+} осадком $Mg(OH)_2$.

¹⁸² Мурексидом пользуются в том случае, когда магний определяют в одной пробе с кальцием, поскольку этот индикатор легко разрушается. Если магний определяют по разности (из другой пробы), кальций предпочитают титровать с другими, более чувствительными индикаторами.

$$\frac{2,4 \cdot 0,0005608 \cdot 100}{0,05} = 2,69 \% \text{CaO},$$

где 0,0005608 — титр 0,01 М раствора комплексона III по СаО (табл. 3).

Реактивы. 1. *Дистиллированная вода*, проверенная на отсутствие ионов кальция (по мурексиду).

2. *1%-ный водный раствор $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$* . Раствор может храниться не более 5 дней. Лучше пользоваться свежеприготовленным раствором.

3. *Солянокислый гидроксилламин $\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$* , кристаллический или в виде 5%-ного водного раствора.

4. *20%-ный раствор NaOH или KOH*, приготовленный с предосторожностями, указанными на стр. 146, растворяют щелочь в фарфоровом стакане при постоянном помешивании. По охлаждении раствор переливают в склянку с плотной корковой пробкой. Щелочь не должна содержать карбонатов.

5. *Мурексид $\text{C}_8\text{H}_8\text{N}_6\text{O}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$* . Мурексид плохо растворяется в воде и вследствие гидролиза неустойчив в водном растворе. Поэтому чаще всего пользуются сухой смесью: 0,25 г мурексида тонко растирают с 25 г NaCl. Хранят в баночке из темного стекла с притертой пробкой.

Титрование кальция по индикатору флуорексону

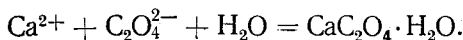
Флуорексон, или кальцеин, считается лучшим индикатором на кальций. Особенность этого индикатора заключается в том, что он требует более щелочной среды, чем мурексид, и буферным раствором его должен быть предпочтительно раствор KOH, так же как смесь индикатора готовится с солями калия. Чтобы обеспечить сильнощелочную среду, перед прибавлением щелочи в испытуемый раствор вводят вспомогательный индикатор — малахитовый зеленый, интервал изменения окраски которого соответствует рН 11,5—13,2.

Аликвотную часть испытуемого раствора разбавляют водой, вносят 1—2 капли 0,2%-ного водного или спиртового раствора малахитового зеленого. Раствор окрашивается в голубовато-зеленый цвет. Прибавляют 20%-ный раствор KOH до обесцвечивания и затем избыток в 10 мл этого раствора. Вносят 30—50 мг сухой смеси флуорексона с KCl или KNO_3 (1:100) и перемешивают. Раствор становится желтоватым с интенсивной зеленой флуоресценцией.

Титруют раствор 0,01—0,025—0,05 М раствором комплексона III до оранжево-розовой окраски при резком уменьшении зеленой флуоресценции. Внесение в раствор малахитового зеленого и особенно щелочи проводится непосредственно перед титрованием, а не заранее.

Оксалатный объемный метод определения кальция

Метод основан на получении осадка оксалата кальция $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ по уравнению



Оксалат кальция — малорастворимое соединение¹⁸³.

Осаждение проводят в кислой среде (рН 4,0), так как в щелочном и нейтральном растворах вместе с $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ выпадает осадок карбоната кальция. В щелочной среде часть кальция может выделиться также в виде $\text{Ca}(\text{OH})_2$.

Поскольку осаждение CaC_2O_4 проводят в фильтрате от полуторных окислов (щелочная среда), раствор подкисляют HCl до указанной величины рН.

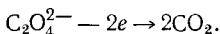
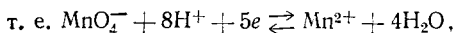
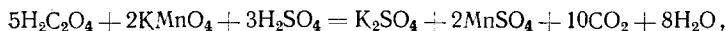
Осаждение кальция проводят в горячем растворе: из такого раствора выделяется крупнокристаллический осадок моногидрата $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$. В холодном растворе осаждаются мелкокристаллический дигидрат $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и тригидрат $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$.

После осаждения в раствор вводят уксусную кислоту, чтобы отделить кальций от магния, так как $\text{MgC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ растворим в уксусной кислоте.

Осадок оксалата кальция $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ растворяют в 5%-ном растворе H_2SO_4 :



Освободившуюся щавелевую кислоту титруют перманганатом и по количеству KMnO_4 , затраченного на титрование, узнают содержание кальция.



Выполнение определения. Фильтрат от гидроокисей железа и алюминия упаривают при слабом кипении на электроплитке с закрытой спиралью до объема 100—150 мл. Если количество фильтрата не превышает указанного объема, упаривание не производят.

Подкисляют анализируемый раствор 10%-ным раствором HCl до розовой окраски внесенного ранее индикатора метилового красного. Нагревают до кипения, снимают с огня, приливают небольшими порциями при помешивании 5—10 мл горячего 4%-ного раствора $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$. Затем прибавляют 10%-ный раствор NH_4OH до изменения красной окраски индикатора в желтую с небольшим избытком так, чтобы раствор имел слабый запах аммиака.

При высоком содержании кальция раствор быстро мутнеет от выделившегося белого осадка $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$. В случае же малого содержания кальция в анализируемой почве он выделяется из раствора лишь при отстаивании.

После осаждения добавляют в раствор уксусной кислоты такое количество, чтобы раствор был красным, покрывают стакан стеклом и ставят на водяную баню на 2—3 час до полного просветления раствора над осадком. После отстаивания раствор должен быть розовым, что служит признаком достаточного количества уксусной кислоты.

Раствор фильтруют через плотный фильтр диаметром 9 см. Фильтр предварительно 1—2 раза обрабатывают на воронке кипящей дистиллированной водой¹⁸⁴. Так как осадок после фильтрования растворяют, нет смысла переносить его на фильтр полностью.

¹⁸³ Произведение растворимости (при 25°) $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O} = 2,57 \cdot 10^{-9}$, $\text{CaCO}_3 = 4,8 \cdot 10^{-9}$, $\text{Ca}(\text{OH})_2 = 3,1 \cdot 10^{-5}$, $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} = 6,1 \cdot 10^{-5}$.

¹⁸⁴ Обработка кипящей водой уменьшает поры фильтра и тем увеличивает его плотность.

Осадок $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ промывают холодной дистиллированной водой. Промывание ведут сначала декантацией, тщательно обмывая стенки стакана, чтобы удалить с них остаток осадителя. Под конец фильтрования 2—3 раза промывают края фильтра. Полноту промывания проверяют реакцией на оксалат-ион, который с раствором AgNO_3 образует белый осадок $\text{Ag}_2\text{C}_2\text{O}_4$. Раствор AgNO_3 в данном случае не подкисляют HNO_3 , так как осадок щавелевокислого серебра растворяется в азотной кислоте.

При высоком содержании кальция и магния осадок $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ следует переосадить¹⁸⁵.

Фильтрат сохраняют для определения магния, а осадок растворяют в горячей 5%-ной серной кислоте, собирая раствор в тот стакан, в котором проводили осаждение. Обычно для растворения осадка затрачивается 50—100 мл 5%-ного раствора H_2SO_4 .

Раствор нагревают до 75—80° и в зависимости от величины осадка титруют 0,02—0,05 н. раствором KMnO_4 до слабо-розовой окраски, не исчезающей в течение 1 мин. В оттитрованный раствор бросают фильтр, чтобы проверить полноту растворения осадка. Если окраска исчезнет, снова титруют раствором KMnO_4 .

Пример вычисления. Определение CaO проведено в 50 мл фильтрата от SiO_2 -н H_2O , что соответствует 0,2062 г сухой почвы. На титрование затрачено 3,10 мл 0,02053 н. раствора KMnO_4 .

$$\frac{0,02053 \cdot 3,10 \cdot 0,028 \cdot 100}{0,0262} = 0,86\% \text{CaO},$$

где 0,028 — величина *мг-экв* CaO .

Реактивы. 1. 10%-ный раствор CH_3COOH .

2. 4%-ный раствор $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

3. 1%-ный раствор AgNO_3 (без HNO_3).

4. 5%-ный раствор H_2SO_4 .

5. Титрованный раствор KMnO_4 .

ОПРЕДЕЛЕНИЕ МАГНИЯ

Мол. в. $\text{MgO} = 40,32$; $\log = 1,60552$

В поверхностном горизонте почв содержится от 0,50 до 2,30% MgO . В некарбонатных почвах магния меньше, чем в карбонатных, в которых он накапливается в виде магнезита MgCO_3 или двойной соли углекислого кальция и магния — доломита $\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$.

Магний входит в состав оливина $(\text{Mg, Fe})_2\text{SiO}_4$, талька $\text{Mg}_3(\text{Si}_4\text{O}_{10})(\text{OH})_2$, биотита $\text{K}(\text{Mg, Fe})_3[\text{Si}_3\text{AlO}_{10}][\text{OH, F}]_2$, авгита, роговой обманки и других минералов. Из вторичных почвенных минералов он входит в состав монтмориллонита и нонтронита.

В засоленных почвах магний накапливается в виде простых сульфатов и хлоридов, а также их двойных солей.

Валовое содержание магния в почве, как и содержание кальция, в настоящее время чаще всего определяют комплексометрическим (трилонометрическим) методом, отличающимся быстротой выполнения и высокой точностью.

Из других методов определения магния широко распространен весовой метод при выделении магния из раствора осаждением в виде двойной магнево-аммонийной соли фосфорной кислоты.

¹⁸⁵ Осадок растворяют в нагретой HCl (1:1), нейтрализуют аммиаком, подкисляют CH_3COOH и осаждают Ca^{2+} , как описано выше.

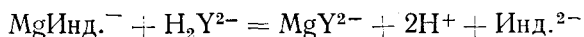
В том и другом случае необходимо вносить поправку в полученные данные на содержание марганца. Такая поправка особенно существенна при определении состава новообразований почвы, богатых марганцем.

Весьма часто пользуются также объемным методом определения магния¹⁸⁶.

КОМПЛЕКСОНОМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ МАГНИЯ

Комплексонометрическое определение иона магния основано на свойстве комплексона III (трилон Б) извлекать магний из его окрашенного комплекса с некоторыми металлиндикаторами, как хромоген черный ЕТ-00, кислотный хром темно-синий и другие. Чаще всего определение проводят по хромогену черному, или хром темно-синему.

В тот момент, когда все ионы магния будут извлечены из комплекса его с хромогеном черным, окраска раствора изменится.



виново-красная бесцветная бесцветная

синяя

Указанное изменение окраски комплекса хромогена с магнием происходит в щелочной среде (рН 10,0); поэтому в раствор вводят смесь $\text{NH}_4\text{Cl} + \text{NH}_4\text{OH}$, обеспечивающую требуемую величину рН.

Валовое содержание магния определяют в аликвотной части фильтрата от кремневой кислоты после выделения полуторных окислов. Определению мешают те же примеси, которые препятствуют определению кальция, но в значительно большей степени. Поэтому перед добавлением смеси $\text{NH}_4\text{Cl} + \text{NH}_4\text{OH}$ необходимо связать примеси введением в раствор сульфида натрия и гидроксилamina. Солянокислый гидроксилamin может быть заменен сернокислым гидроксилamiном $(\text{NH}_2\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$. Оба этих восстановителя используют в сухом виде или в виде водного раствора. Без восстановителя марганец окисляется в щелочной среде (при $\text{pH} > 9$) и выпадает в осадок, который адсорбирует металлиндикатор, вследствие чего изменения окраски в точке эквивалентности не наблюдается.

Следует иметь в виду, что остающийся в растворе двухвалентный марганец титруется комплексом III. Поэтому необходимо учитывать содержание этого катиона в анализируемой пробе и вносить в результаты определения соответствующую поправку.

Комплексонометрически магний определяют двумя способами:

1. Прямым титрованием в одной пробе с кальцием.
2. По разности результатов титрования суммы кальция и магния по хромогену и титрования кальция по мурексиду.

¹⁸⁶ Объемный метод определения магния при осаждении его в виде магниево-аммонийного фосфата описан К. К. Гедройцем. Химический анализ почвы. Избр. соч., т. 2. М., Сельхозгиз, 1955.

Прямое определение магния

Выполнение определения. После того как оттитрован кальций, разрушают мурексид разбавленной HCl (1:1). Чтобы не вводить избыток кислоты, в раствор бросают кусочек красной бумажки конго и вносят кислоту по каплям до изменения окраски в сине-фиолетовую. Для ускорения разрушения мурексида раствор можно слегка подогреть (до 40—50°).

После обесцвечивания раствора, связанного с разрушением мурексида, прибавляют буферную смесь $\text{NH}_4\text{Cl} + \text{NH}_4\text{OH}$ до изменения окраски бумажки конго в красную, чтобы нейтрализовать кислоту до pH 5,2. После этого приливают еще 20 мл буферной смеси, чтобы обеспечить щелочную среду, соответствующую pH 10, при которой происходит извлечение магния комплексоном III из комплексного соединения магния с металлиндикатором.

Вносят в титруемый раствор 30—50 мг индикатора хромогена черного или хром темно-синего и титруют раствором комплексона III до изменения окраски¹⁸⁷. Учитывая поправку из контрольного опыта на чистоту реактивов, а также поправку на содержание MnO , вычисляют содержание окиси магния по формуле:

$$\frac{a \cdot T_{\text{MgO}} \cdot 100}{z_1} = \% \text{MgO},$$

где a — количество мл раствора комплексона III, затраченное на титрование; T_{MgO} — титр молярного раствора комплексона III по окиси магния; z_1 — навеска сухой почвы, соответствующая аликвотной части раствора фильтрата после выделения полуторных окислов.

Пример вычисления. Титрование магния проведено в той пробе, в которой оттитрован кальций, т. е. в 50 мл фильтрата от $\text{R}(\text{OH})_3$, соответствующего 0,05 г сухой почвы. На титрование магния затрачено 1,2 мл 0,01 М раствора комплексона III. Содержание окиси магния равно:

$$\frac{1,2 \cdot 0,0004032 \cdot 100}{0,05} = 0,97\% \text{MgO},$$

где 0,0004032 — титр 0,01 М раствора комплексона III по MgO (табл. 3).

Реактивы. 1. Дистиллированная вода, проверенная на отсутствие Ca^{2+} и Mg^{2+} (стр. 56).

2. HCl разбавленная (1:1).

3. Бумага конго (стр. 204).

4. Буферный раствор с pH 10 (стр. 57).

5. Хромоген черный $\text{C}_{20}\text{H}_{13}\text{O}_7\text{N}_3\text{S}$ употребляют в сухом виде или в виде раствора. Сухой индикатор готовят растиранием смеси

¹⁸⁷ Сульфид натрия и гидроксилламин не добавляются в раствор в этом случае по той причине, что они внесены в пробу при титровании Ca^{2+} .

0,25 г индикатора с 25 г х. ч. NaCl до тонкого однородноокрашенного порошка. Хранят в темной баночке с притертой пробкой.

Раствор индикатора готовят следующим образом: 0,2 г хромогена растворяют в 20 мл буферного раствора с pH 10 и разбавляют до 100 мл этиловым или метиловым спиртом. Хранят раствор в темной склянке с притертой пробкой и используют в течение 10—12 дней. При стоянии часть аммиака теряется, в результате чего снижается pH раствора и индикатор окрашивается в лиловый цвет. Прибавление аммиака восстанавливает его интенсивно синюю окраску и свойства.

При малой величине суммы ионов кальция и магния лучше пользоваться металл индикаторами хром темно-синим или кислотным хром синим (стр. 72). Эти индикаторы входят в набор реактивов для определения жесткости воды «Союзреактива».

Примечание. Определение магния в одной пробе с кальцием требует повышенной дозы (не менее 20 мл) буферной смеси $\text{NH}_4\text{Cl} + \text{NH}_4\text{OH}$.

Определение магния по разности

Выполнение определения. Перемешивают содержимое мерной колбы с фильтратом от полуторных окислов, берут такую же аликвотную часть, как и для определения кальция¹⁸⁸, помещают ее в коническую колбу емкостью 250 мл.

Прибавляют 2—3 капли 1%-ного раствора Na_2S и 1—2 мл 5%-ного раствора солянокислого гидроксилamina, перемешивают и разбавляют дистиллированной водой, не содержащей Ca^{2+} и Mg^{2+} до 100 мл или больше.

Приливают 10 мл буферного раствора с pH 10, перемешивают и вносят 30—50 мг металл индикатора хромогена черного или хром темно-синего. Снова тщательно перемешивают анализируемый раствор и титруют его 0,01 М раствором комплексона III. Титрование ведут до изменения окраски раствора в точке эквивалентности при постоянном и энергичном перемешивании каждой вновь добавленной капли комплексона III.

Сначала комплексон связывает присутствующий в растворе Ca^{2+} , поскольку он образует с кальцием малодиссоциированный комплекс; затем комплексон взаимодействует с магнием, и когда весь Mg^{2+} будет оттитрован, окраска раствора изменится. Следовательно, количество комплексона III, затраченное на титрование (за вычетом показаний контрольного опыта и поправки на содержание марганца), соответствует содержанию кальция и магния в анализируемой пробе раствора.

Чтобы знать количество мл, затраченное на титрование магния, надо из количества мл, пошедшего на титрование суммы кальция и

¹⁸⁸ Для удобства расчета следует брать одинаковые объемы анализируемого раствора на титрование кальция и титрование суммы $\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}$.

магния, т. е. на титрование по хромогену или хром темно-синему в присутствии NH_4Cl и NH_4OH , вычесть количество *мл* того же раствора, затраченное на титрование кальция, т. е. на титрование по мурексиду или хром темно-синему при $\text{pH} \geq 12,5$. По полученной разности находят содержание окиси магния в растворе.

Пример вычисления. Для определения кальция и магния взято 50 *мл* фильтрата от полуторных окислов, что соответствует 0,05 г сухой почвы. На титрование суммы $\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}$ затрачено 3,6 *мл* 0,01 М раствора комплексона III. На титрование Ca^{2+} израсходовано 2,4 *мл* того же раствора. Следовательно, на Mg^{2+} затрачено $3,6 - 2,4 = 1,2$ *мл* 0,01 М раствора комплексона III, что составляет:

$$\frac{0,0004032 \cdot 1,2 \cdot 100}{0,05} = 0,97 \% \text{MgO},$$

где 0,0004032 — титр 0,01 М раствора комплексона III по MgO (табл. 3).

Реактивы. 1. Дистиллированная вода, проверенная на отсутствие кальция и магния (стр. 56).

2. 1%-ный водный раствор $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$. Раствор хранится не более 5 дней.

3. 5%-ный водный раствор солянокислого гидроксилamina $\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$.

4. Буферный раствор с pH 10 (стр. 57).

5. Индикатор хромоген черный (стр. 58).

Примечание. Присутствующий в растворе марганец титруется комплексом III (15% вместе с кальцием и 85% вместе с магнием). Поэтому в зависимости от содержания марганца в растворе следует вносить поправки в полученные данные, особенно при вычислении содержания магния. Для этого из процентного содержания MgO вычитают процентное содержание MnO , умноженное на 0,568. Этот коэффициент вычислен из отношения $\frac{\text{MgO}}{\text{MnO}}$.

Если вычисляют содержание магния, а не MgO , коэффициент поправки будет равен $\frac{\text{Mg}}{\text{Mn}} = 0,443$.

КОМПЛЕКСОНОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ КАЛЬЦИЯ И МАГНИЯ ИЗ ОДНОЙ АЛИКВОТНОЙ ЧАСТИ РАСТВОРА ПО МЕТАЛЛИНДИКАТОРУ КИСЛОТНОМУ ХРОМ ТЕМНО-СИНЕМУ

Определение кальция и магния в одной пробе раствора проводят по одному и тому же индикатору—кислотному хром темно-синему при разных значениях pH титруемого раствора.

Определение кальция. Берут аликвотную часть раствора после удаления из него полуторных окислов, прибавляют гидроксилamin и, если нужно, 2—3 капли 1%-ного раствора Na_2S , после чего приливают 10 *мл* 20%-ного раствора NaOH , разбавляют дистиллированной водой до 200 *мл*, прибавляют раствор индикатора кислот-

ного хром темно-синего до ярко-розовой окраски и титруют 0,01—0,025—0,05 М раствором комплексона III до устойчивой синевато-сиреневой окраски в точке эквивалентности.

Если магния в растворе много и он выпадает в щелочной среде в осадок, повторяют определение в новой аликвотной части, предварительно внеся в раствор 0,1—0,2 г сахарозы.

Определение магния. В оттитрованный раствор бросают кусочек бумажки конго и прибавляют по каплям HCl (1:1) до посинения конго. Эта операция имеет целью снизить pH раствора. При подкислении раствора появляется розовая окраска индикатора кислотного хром темно-синего. Прибавляют 25%-ный раствор NH_4OH до посинения раствора и покраснения бумажки конго.

Прибавляют 20 мл аммиачного буферного раствора с pH 10. В присутствии магния раствор окрашивается кислотным хром темно-синим в розово-красный цвет. Если окраска слабая, прибавляют еще несколько капель индикатора хром темно-синего и титруют раствором комплексона III до синевато-сиреневой окраски индикатора в точке эквивалентности.

Реактив. Раствор кислотного хром темно-синего: 0,2 г растворяют в 10 мл аммиачного буферного раствора с pH 10 и разбавляют до 100 мл этиловым спиртом. Годен к употреблению не более месяца.

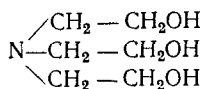
КОМПЛЕКСОНОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ КАЛЬЦИЯ И МАГНИЯ В ПРИСУТСТВИИ ЖЕЛЕЗА (III) И АЛЮМИНИЯ

Метод основан на маскировании присутствующих в растворе ионов Fe^{3+} и Al^{3+} триэтанололамином в виде растворимых комплексов, которые не мешают комплексонометрическому определению Ca^{2+} и Mg^{2+} .

Определение проводят в двух аликвотных порциях анализируемого раствора. В одной определяют Ca^{2+} по мурексиду, в другой — сумму Ca^{2+} и Mg^{2+} по индикатору метилтимоловому синему или тимолфталексону, так как хромоген черный не пригоден для этого случая, поскольку комплекс Fe^{3+} с триэтанололамином разрушает этот индикатор.

Метод может быть использован как в валовом анализе, так и в других случаях, когда железо и алюминий¹⁸⁹ мешают комплексонометрическому определению Ca^{2+} и Mg^{2+} .

¹⁸⁹ Из полуторных окислов мешает преимущественно Fe^{3+} , так как Al^{3+} в сильнощелочной среде находится в виде алюмината. Триэтанолламин $\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})_3$ связывает Fe^{3+} за счет оксигрупп. Его строение:



Определение кальция. Из мерной колбы с фильтратом от $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ берут после перемешивания 10 мл раствора и помещают в коническую колбу емкостью 250 мл. Нейтрализуют этот сильно-кислый раствор 10%-ным раствором NaOH , приливая щелочь по каплям до появления мути, после чего прибавляют несколько капель 10%-ного раствора HCl , чтобы растворить осадок (муть).

Добавляют дистиллированную воду до объема 100 мл и приливают измерительным цилиндром или дозатором 5—15 мл триэтанолamina (в зависимости от содержания железа), разбавленного водой в отношении 1:1 или 1:3 и больше. Перемешивают раствор и после минутного отстаивания приливают 10 мл 10%-ного раствора NaOH , вносят мурексид и титруют комплексом III до изменения окраски.

Определение суммы кальция и магния. Берут такой же объем фильтрата от кремневой кислоты, помещают в коническую колбу емкостью 250 мл и нейтрализуют 10%-ным раствором NaOH до появления мути. Растворяют муть (осадок) добавлением нескольких капель 10%-ного раствора HCl и добавляют дистиллированной воды до 100 мл.

Приливают такое же количество триэтанолamina, как и при определении кальция, перемешивают и оставляют стоять 1—2 мин. Прибавляют 10 мл хлоридно-аммиачного буферного раствора, перемешивают и вносят индикатор метилтимоловый синий или тимолфталексон. Перемешивают раствор и титруют его комплексом до изменения синей окраски метилтимолового в точке эквивалентности.

Реактивы. 1. 10%-ный раствор NaOH .

2. 10%-ный раствор HCl .

3. Триэтанолaмин $\text{C}_6\text{H}_{15}\text{O}_3\text{N}$, разбавленный водой (1:1) или в другом отношении. Триэтанолaмин — бесцветная, вязкая, гигроскопическая жидкость (пл. 1,124, мол. в. 149,19). Темнеет на воздухе. Смешивается с водой и спиртом. Водный раствор сильнощелочной.

4. Мурексид (стр. 58, 230).

5. Хлоридно-аммиачный буферный раствор (стр. 58).

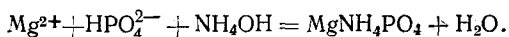
6. Метилтимоловый синий. Водный раствор не устойчив и потому применяют сухую смесь 0,25 г индикатора с 25 г х. ч. KNO_3 . Хранить смесь следует в темной баночке с притертой пробкой.

Примечание. При высоком содержании марганца (марганцево-железистые новообразования) раствор окрашивается комплексом Mn(II) триэтанолaмин в интенсивно зеленый цвет. В этом случае надо прибавить больше гидроксилamina.

В присутствии больших количеств меди (почвы садов и виноградников) комплекс Cu(II) триэтанолaмин окрашивает раствор в синий цвет. Для разрушения этого комплекса прибавляют по каплям тногликолевую кислоту до обесцвечивания и дают еще 1—2 капли, чтобы создать ее избыток.

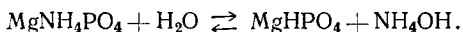
Весовой фосфатный метод определения магния

Метод основан на выделении магния из раствора в виде аммонийно-магниевого соли фосфорной кислоты:



Аммонийно-магнийфосфат — малорастворимое соединение магния¹⁹⁰. Из горячего раствора осаждается моногидрат $\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, из холодного — менее растворимый гексагидрат $\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

Осаждение начинают в кислом растворе, поскольку H^+ -ионы препятствуют диссоциации HPO_4^{2-} и тем обеспечивают образование соли указанного состава¹⁹¹. Затем в раствор вводят NH_4OH для получения двойной аммонийно-магниевого соли. Аммиак добавляют в избытке, чтобы снизить растворимость осадка и подавить его гидролиз, который может идти по уравнению:

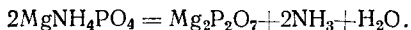


В этих же целях осадок промывают разбавленным раствором аммиака.

Раствор должен содержать достаточное количество NH_4Cl . При диссоциации $\text{NH}_4\text{Cl} \rightleftharpoons \text{NH}_4^+ + \text{Cl}^-$ концентрация NH_4^+ в растворе увеличивается и тем подавляется диссоциация NH_4OH . Вследствие этого аммиак не осаждает гидроксид магния, так как концентрация свободных ионов понижается и ионное произведение $[\text{Mg}^{2+}] \cdot [\text{OH}^-]^2$ оказывается меньше произведения растворимости $\text{Mg}(\text{OH})_2$.

Большой избыток NH_4Cl вызывает образование соли $\text{Mg}(\text{NH}_4)_4(\text{PO}_4)_2$, которая при прокаливании теряет часть P_2O_5 и получаются заниженные результаты; поэтому от излишка аммонийных солей освобождаются переосаждением магния или разрушением их азотной кислотой.

Осадок двойной аммонийно-магниевого соли фосфорной кислоты, полученный по вышеприведенному уравнению, прокаливают до постоянного веса, в результате чего соль теряет воду и аммиак переходит в пирофосфат магния:



По весу $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ узнают содержание магния.

Выполнение определения. Фильтрат и промывные воды от оксалата кальция упаривают в стакане на электроплитке с закрытой спиралью до объема ~ 200 мл.

Нейтрализуют уксусную кислоту 10%-ным раствором NH_4OH до желтой окраски метилового красного, после чего раствор подкисляют 10%-ной HCl до слабо-розовой окраски.

Прибавляют 5—10 мл (в зависимости от содержания магния) 10%-ного раствора Na_2HPO_4 ¹⁹². Раствор нагревают до появления первого пузырька, дают охладиться и медленно приливают из капельницы 10%-ный раствор NH_4OH при тщательном размешивании¹⁹³ до появления слабого запаха аммиака.

Прибавляют 20—30 мл 25%-ного раствора NH_4OH (или $\frac{1}{3}$ объема 10%-ного раствора NH_4OH), слегка перемешивают и оставляют стоять не менее 12 час¹⁹⁴.

¹⁹⁰ Произведение растворимости MgNH_4PO_4 равно $2,5 \cdot 10^{-13}$, $\text{Mg}(\text{OH})_2 = 5 \cdot 10^{-12}$, $\text{MgCO}_3 = 1,0 \cdot 10^{-5}$, $\text{MgC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} = 8,6 \cdot 10^{-5}$.

¹⁹¹ Из нейтральных растворов выделяется осадок $\text{MgHPO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$.

¹⁹² Осаждать можно также двухзамещенным фосфатом аммония $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ или смесью $\text{Na}_2\text{HPO}_4 + (\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ в отношении 1:1.

¹⁹³ Тщательное размешивание замедляет осаждение и тем способствует образованию крупнокристаллического осадка. При перемешивании раствора не следует касаться палочкой стенок и дна стакана, так как в местах соприкосновения осадок трудно отделить от стекла.

¹⁹⁴ Все операции с аммиачными растворами (отстаивание, фильтрование и промывание) следует проводить в вытяжном шкафу.

Длительное отстаивание необходимо потому, что аммонийно-магниева соль образует пересыщенные растворы, из которых выделение осадка идет медленно (особенно если магния в растворе мало). Осадок $\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ выделяется на дне, стенках стакана и на палочке в виде бесцветных прозрачных кристаллов¹⁹⁵.

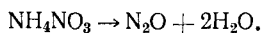
Фильтруют раствор¹⁹⁶ через плотный фильтр диаметром 9 см, предварительно 1—2 раза обработав его на воронке кипящей дистиллированной водой. Раствор сливают на фильтр в таком количестве, чтобы фильтр был заполнен не больше как наполовину объема.

Поскольку фильтрат от осадка магния в валовом анализе не используют для других определений, его выливают в раковину небольшими порциями¹⁹⁷, тщательно просматривая каждую порцию (особенно под конец фильтрования) на присутствие осадка $\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

Осадок в стакане промывают декантацией 2,5%-ным раствором NH_4OH из промывалки с клапаном, перенося осадок на фильтр по мере его промывания¹⁹⁸. Кристаллы на стенках стакана снимают кусочками беззольного фильтра с помощью стеклянной палочки с резиновым наконечником.

Промывание ведут до отсутствия Cl^- в пробе фильтрата¹⁹⁹. Пробу подкисляют концентрированной азотной кислотой, так как в присутствии аммиака AgCl не выделяется из раствора вследствие образования $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}$.

Фильтр с осадком помещают в доведенный до постоянного веса фарфоровый тигель и смачивают несколькими каплями концентрированной HNO_3 или 5%-ным раствором NH_4NO_3 . Нитрат аммония при нагревании выше 240° разлагается по уравнению:



Выделяющаяся закись азота полностью окисляет углерод фильтра, и осадок $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ получается белым²⁰⁰.

Тигель с осадком ставят в холодную муфельную печь в вытяжном шкафу. По мере нагревания печи происходит озоление фильтра.

Прокаливание ведут при температуре $850-900^\circ$ до постоянного веса осадка $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$. Поскольку вместе с магнием осаждается значительное количество марганца, из веса этого осадка вычитают вес содержащегося в нем $\text{Mn}_2\text{P}_2\text{O}_7$. Особенно необходимо внести такую поправку в том случае, когда в почве много марганца. Для этого взвешенный осадок $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ смачивают каплей дистиллированной воды, растворяют в горячей 5%-ной H_2SO_4 и определяют марганец колориметрическим методом. Найденное количество MnO умножают на 2,000

¹⁹⁵ Если осадок выпадает не кристаллический, а аморфный, его растворяют в нескольких каплях концентрированной HCl (розовая окраска индикатора). После этого медленно прибавляют 10%-ный раствор NH_4OH для нейтрализации избытка HCl и оставляют раствор стоять до выделения осадка. Аморфный осадок представляет собой $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$ или другие соединения магния. Такой осадок выпадает обычно при быстром приливании аммиака при нейтрализации соляной кислоты.

¹⁹⁶ Фильтрование и промывание осадка продолжается 2—3 час.

¹⁹⁷ Если фильтрат не удалять по частям, трудно перефильтровать раствор в случае прохождения осадка через фильтр.

¹⁹⁸ Поскольку осадок загрязнен осадителем и аммонийными солями, его следует переосадить. Особенно необходимо переосаждение при большом количестве магния. В этом случае нет необходимости переносить осадок на фильтр полностью. После 6—8 промываний осадок растворяют горячим 10%-ным раствором HCl , и фильтр промывают горячей дистиллированной водой. Осаждение проводят в 100 мл раствора, для чего приливают 1—2 мл 10%-ного раствора фосфата натрия, нагревают до появления первого пузырька, дают раствору охладиться и дальше поступают, как описано выше.

¹⁹⁹ Предварительно следует проверить на содержание Cl^- промывную жидкость.

²⁰⁰ Осадок $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ часто получается серым от неполно сгоревшего угля фильтра.

(коэффициент пересчета MnO в $Mn_2P_2O_7$), вычитают из веса $Mg_2P_2O_7$. После этого вычисляют содержание MgO в почве.

Пример вычисления. Осаждение магния проведено в 50 мл фильтрата от полугорных окислов, что соответствует 0,2062 г сухой почвы. Вес осадка $Mg_2P_2O_7$ равен 0,0028 г.

$$\frac{0,0028 \cdot 0,362 \cdot 100}{0,2062} = 0,49\% MgO,$$

где 0,362 — коэффициент пересчета $Mg_2P_2O_7$ в MgO .

Реактивы. 1. 10%-ный раствор HCl .

2. 10%-ный раствор Na_2HPO_4 .

3. 10%-ный раствор NH_4OH .

4. 25%-ный раствор NH_4OH .

5. 2,5%-ный раствор NH_4OH (100 мл конц. NH_4OH разбавляют 900 мл дистиллированной воды).

6. 1%-ный раствор $AgNO_3$, подкисленный HNO_3 .

7. HNO_3 (пл. 1,4).

8. 5%-ный раствор NH_4NO_3 (со щелочной реакцией).

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СЕРЫ

Мол. в. $SO_3=80,06$; $\log = 1,90342$

В поверхностном горизонте почв содержится 0,01—0,66% SO_3 . В дерново-подзолистых и серых лесных почвах содержание сульфатов в нижних горизонтах почвенного профиля несколько снижается. В почвах зоны сухих степей и пустынь содержание сульфатов в нижних горизонтах во многих случаях увеличивается.

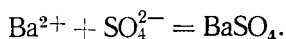
Накопление серы в поверхностном горизонте почв обусловлено биологическим круговоротом данного элемента. В зависимости от содержания серы в материнской породе этот процесс может быть замаскирован и не так ярко выражен, как накопление других элементов.

Из минеральных соединений серы в почве чаще всего встречаются гипс $CaSO_4 \cdot 2H_2O$, который в засоленных почвах иногда преобладает над другими солями. В засоленных почвах встречается также тенардит Na_2SO_4 , мирабилит $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$, кизерит $MgSO_4 \cdot H_2O$ и др. В болотных почвах встречаются пирит и марказит FeS_2 .

Определение серы проводят весовым или комплексонометрическим методом.

ВЕСОВОЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ СУЛЬФАТОВ

Метод основан на осаждении сульфат-иона хлоридом бария:



Бес прокаленного осадка $BaSO_4$ пересчитывают на SO_3 .

Осаждение ведут в солянокислом растворе, поскольку HCl препятствует выделению малорастворимых солей $CaCO_3$, а также $BaHPO_4$ и, кроме того, способствует образованию крупнокристал-

лического осадка BaSO_4 . Из нейтральных растворов этот осадок выделяется в виде мелких кристаллов, проходящих через фильтр.

Сульфат бария всегда содержит примеси вследствие соосаждения многих ионов. Из анионов больше других соосаждается анион азотной кислоты; из катионов легче всего адсорбируется осадком ион трехвалентного железа. Ионы алюминия соосаждаются с осадком BaSO_4 в меньшей степени, чем ионы железа (III).

Определению сульфатов мешает также большое количество кальция, поскольку может образоваться малорастворимый $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. По указанной причине в карбонатных почвах выделение кальция из раствора предшествует осаждению сульфата бария.

Осаждение ведут в нагретом растворе: нагревание способствует выделению крупнокристаллического осадка BaSO_4 . В растворе не должно быть большого избытка осадителя (BaCl_2), так как это ведет к выделению мелких кристаллов осадка сульфата бария.

Выполнение определения. Из мерной колбы с фильтратом от полуторных окислов, выделенных аммиаком, берут пипеткой аликвотную часть раствора и помещают ее в химический стакан. При больших количествах SO_4^{2-} , что имеет место в засоленных сульфатами почвах, раствор разбавляют водой до 100—200 мл. Щелочный фильтрат подкисляют 10%-ным раствором HCl до явно розовой окраски метилового красного, после чего приливают еще 1 мл HCl пл. 1,19 на каждые 100 мл раствора, чтобы обеспечить минимальную растворимость осадка сульфата бария. Избытка соляной кислоты следует избегать, так как растворимость BaSO_4 в сильно-кислом растворе заметно увеличивается.

Раствор нагревают до кипения, снимают с электроплитки и приливают по каплям 2—5—10 мл горячего 10%-ного раствора BaCl_2 (в зависимости от степени помутнения раствора), тщательно размешивая стеклянной палочкой каждую каплю осадителя.

Во избежание загрязнения раствора серусодержащими продуктами сгорания светильного газа все операции нагревания и прокаливания следует вести, пользуясь электронагревательными приборами.

Покрывают стакан часовым стеклом и слабо кипятят 5—10 мин. При большом осадке кипятят не больше 2—3 мин при постоянном помешивании раствора. Ставят стакан на кипящую водяную баню на 2—3 час, после чего делают пробу на полноту осаждения SO_4^{2-} , которую производят следующим образом. В прозрачный отстоявшийся раствор по стенке стакана приливают несколько капель раствора осадителя. Если около стенки образуется муть от выделившегося осадка, добавляют еще некоторое количество BaCl_2 , нагревают до кипения, дают осадку отстояться и, если нет уверенности в полноте осаждения, повторяют пробу еще раз.

Осадок держат на бане 4—6 час. Если осадок едва заметен, время отстаивания увеличивают до 12—24 час, после чего присту-

пают к фильтрованию. Фильтрование проводят через плотный беззольный фильтр диаметром 7—9 см, предварительно два-три раза обработав его (наполнив доверху) кипящей дистиллированной водой, чтобы уменьшить поры фильтра.

При плохом качестве фильтров фильтрование ведут через двойной фильтр или выливают на фильтр 2—3 мл бумажной мацерированной массы. По мере накопления фильтрат просматривают на содержание осадка и, в случае присутствия его, снова пропускают фильтрат через тот же фильтр.

Осадок промывают холодной водой, слегка подкисленной HCl. Промывание ведут сначала в стакане декантацией, а затем на фильтре до прекращения (т. е. отсутствия) реакции на Cl^- с AgNO_3 , подкисленным азотной кислотой. Фильтр с осадком подсушивают на воронке, помещают во взвешенный фарфоровый тигель и ставят в холодную муфельную печь в вытяжном шкафу. Включают печь в электросеть и по мере нагревания печи обугливают и озолотят фильтр.

Постепенное обугливание в данном случае особенно необходимо по той причине, что уголь может восстановить часть BaSO_4 до сульфида: $\text{BaSO}_4 + 2\text{C} = \text{BaS} + 2\text{CO}_2$.

Осадок прокаливают при температуре 700—750°. Выше 800° осадок разлагается по схеме $\text{BaSO}_4 = \text{BaO} + \text{SO}_3$. Продолжительность первого прокаливания 30 мин, повторного — 20 мин.

По весу прокаленного осадка BaSO_4 вычисляют содержание SO_3 в почве.

Пример вычисления. Определение сульфатов проведено в аликвотной части раствора, соответствующей 0,2062 г сухой почвы. Вес прокаленного осадка BaSO_4 равен 0,0020 г:

$$\frac{0,0020 \cdot 0,343 \cdot 100}{0,2062} = 0,33\% \text{SO}_3,$$

где 0,343 — коэффициент пересчета BaSO_4 в SO_3 .

Реактивы. 1. 10%-ный раствор $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

2. HCl пл. 1,19 и 10%-ный раствор.

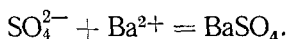
3. Индикатор метиловый красный.

Примечания. 1. При содержании ~0,1 г SO_3 осаждение можно проводить без выделения полуторных окислов: присутствие ионов железа в малом осадке BaSO_4 почти не отражается на его весе. В этом случае аликвотную часть нейтрализуют 10%-ным раствором аммиака до выделения полуторных окислов, приливают 1 мл HCl пл. 1,19 и несколько капель осадителя BaCl_2 . Время кипячения при малом осадке увеличивают до 10 мин, а отстаивание — до 12—24 час.

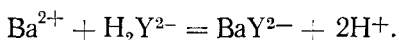
2. Определение SO_4^{2-} значительно ускоряется, если до прибавления осадителя внести в раствор 5—10 капель 1%-ного раствора пикриновой кислоты, нагреть до кипения и прилить горячий раствор BaCl_2 . Кипятят раствор 5 мин, ставят на горячую баню на 20—30 мин и затем фильтруют и промывают, как описано выше.

КОМПЛЕКСОНОМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ СЕРЫ СУЛЬФАТОВ

Сульфат-ионы не титруются комплексоном III, поскольку он взаимодействует только с катионами. Эти ионы могут быть определены комплексонометрическим методом косвенно — по избытку ионов Ba^{2+} , вводимых в раствор для осаждения сульфат-ионов:



Взаимодействие Ba^{2+} с комплексоном III протекает по схеме



Комплексонат бария отличается малой прочностью (pK 7,8) (табл. 6). Поэтому титрование его комплексоном III по хромогену черному и хром темно-синему возможно лишь в присутствии ионов магния, который образует с комплексоном III более прочный комплексонат (pK 8,7). Изменение окраски раствора происходит в тот момент, когда комплексон III извлечет магний из его соединения с металлиндикатором.

Поскольку ионы магния вступают во взаимодействие с комплексоном III лишь тогда, когда все ионы бария будут им связаны, изменение окраски раствора служит косвенным показателем завершения реакции комплексона III с ионами бария²⁰¹.

Комплексонометрическое определение SO_4^{2-} возможно в том случае, когда при осаждении выпадает осадок, соответствующий 1—2 мг SO_4^{2-} (качественно-количественное испытание, стр. 408). Если осадка нет, надо увеличить объем титруемой пробы. При большом осадке следует разбавить анализируемый раствор так, чтобы содержание SO_4^{2-} в пробе не превышало 20 мг.

Выполнение определения. Берут пипеткой 50—100 мл фильтрата от $R(OH)_3$ из мерной колбы емкостью 200 мл (после перемешивания ее содержимого) и помещают в коническую титровальную колбу емкостью 250 мл.

Доливают водой до 100 мл, бросают кусочек бумажки конго красного и подкисляют разбавленной HCl (1:1) до сине-фиолетовой окраски индикаторной бумажки (pH 3,0).

Нагревают до кипения, приливают из бюретки в горячий раствор 10 мл осадительной смеси $BaCl_2 + MgCl_2$, хорошо перемешивают и оставляют стоять на 2—3 час или на сутки. Не отфильтровывая осадка $BaSO_4$, вносят в раствор 2—3 капли 1%-ного раствора Na_2S , добавляют 1—2 мл 5%-ного раствора солянокислого гидроксиламина и нейтрализуют (по каплям!) 10%-ным раствором NH_4OH до изменения бумажки конго в красный цвет (pH 5,2).

Приливают 10 мл смеси $NH_4Cl + NH_4OH$ (pH 10), добавляют металлиндикатор хромоген черный или хром темно-синий, переме-

²⁰¹ Прямое титрование Ba^{2+} комплексоном III возможно по металлиндикатору флуорексону и описано на стр. 230.

шивают и титруют 0,01 М раствором комплексона III до изменения окраски индикатора в точке эквивалентности. В конце титрования следует добавить еще немного индикатора и буфера.

После этого (или предварительно) титруют осадительную смесь $\text{BaCl}_2 + \text{MgCl}_2$. Берут этой смеси такой же объем, какой был добавлен в анализируемый раствор, т. е. 10 мл, разбавляют дистиллированной водой до 100 мл, вносят 10 мл буферной смеси $\text{NH}_4\text{Cl} + \text{NH}_4\text{OH}$ (pH 10) и в присутствии того же металл-индикатора титруют 0,01 М раствором комплексона III до изменения окраски раствора в точке эквивалентности.

Чтобы учесть, сколько расходуется комплексона III на связывание присутствующих в анализируемой пробе ионов кальция и магния, определяют содержание в ней этих ионов, если такое определение не проводилось по ходу анализа.

Для этого берут 50 мл фильтрата от $\text{R}(\text{OH})_3$, разбавляют дистиллированной водой до 100 мл, прибавляют 2—3 капли 1%-ного водного раствора Na_2S , добавляют 1—2 мл 5%-ного раствора гидроксилamina и 10 мл буферной смеси $\text{NH}_4\text{Cl} + \text{NH}_4\text{OH}$.

Вносят металл-индикатор, перемешивают раствор и титруют его 0,01 М раствором комплексона III до изменения окраски в точке эквивалентности.

Учитывая результаты титрования и поправки из контрольного опыта на чистоту реактивов, а также поправку на содержание MnO , который титруется по хромогену, вычисляют содержание SO_3 по формуле:

$$\frac{[a - (b - e)] \cdot T_{\text{SO}_3} \cdot 100}{g} = \% \text{SO}_3,$$

где a — количество мл раствора комплексона III, затраченного на титрование пробы осадительной смеси $\text{BaCl}_2 + \text{MgCl}_2$; b — количество мл раствора комплексона III, израсходованное на титрование анализируемого раствора после осаждения BaSO_4 ; e — количество мл раствора комплексона III, затраченное на титрование суммы ионов $\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}$, имеющихся в анализируемой аликвотной части раствора; T_{SO_3} — титр молярного раствора комплексона III по SO_3 . Величина титра зависит от молярности раствора комплексона III (табл. 3); g — навеска сухой почвы, соответствующая аликвотной части фильтрата от полуторных окислов.

Пример вычисления. Определение серы в виде SO_3 проведено в 100 мл фильтрата от $\text{R}(\text{OH})_3$. Эта аликвотная часть соответствует 0,1000 г сухой почвы.

На титрование анализируемого раствора после осаждения сернокислого бария израсходовано 14,3 мл 0,01 М раствора комплексона III.

На титрование осадительной смеси $\text{BaCl}_2 + \text{MgCl}_2$ затрачено 7,5 мл того же раствора, а на титрование суммы $\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}$ пошло 7,2 мл этого раствора. По этим данным получаем:

$$\frac{[7,5 - (14,3 - 7,2)] \cdot 0,0008006 \cdot 100}{0,1} = 0,32\% \text{SO}_3,$$

где 0,0008006 — титр 0,01 М раствора комплексона III по SO_3 (табл. 3).

Реактивы. 1. Дистиллированная вода, проверенная на отсутствие ионов кальция и магния (стр. 56).

2. HCl , разбавленная 1:1.

3. Индикаторная бумага конго красного (стр. 204).

4. Осадительная смесь $\text{BaCl}_2 + \text{MgCl}_2$.

Приготавливают 0,01 М раствор BaCl_2 , растворяя 2,44 г $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ в 1 л дистиллированной воды, а также 0,01 М раствор MgCl_2 , растворяя 2,03 г $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ в 1 л воды и смешивают оба раствора в равных объемах.

5. 1%-ный раствор $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$. Раствор хранится не более 5 дней. Можно заменить раствор сульфида натрия сухим препаратом диэтилдитиокарбамината натрия или его 0,1%-ным водным раствором, внося в испытуемую пробу 1 мл этого раствора.

6. 5%-ный раствор солянокислого гидроксилamina.

7. 10%-ный раствор NH_4OH .

8. Буферная смесь $\text{NH}_4\text{Cl} + \text{NH}_4\text{OH}$ (рН 10) (стр. 57).

9. Металлиндикатор — хромоген черный или хром темно-синий.

Примечание. 1. Мнение Т. Б. Стюнкель и Е. М. Якимец (1956), что комплексометрическое определение сульфатов имеет лишь ориентировочное значение, приведенное в первом издании нашей книги, при проверке оказалось ошибочным. Определение можно проводить, как описано, но можно также титровать избыток бария без добавления солей магния, если использовать индикатор флуорексон. В этом случае надо оттитровать по флуорексону кальций и в результате определения бария внести поправку на содержание кальция, так как кальций тоже титруется по флуорексону.

2. Определение валового содержания серы лучше проводить из отдельной навески, разлагая ее по Р. Х. Айдиняну, как описано в книге (Р. Х. Айдинян, М. С. Иванова, Т. Г. Соловьева, 1968).

ОПРЕДЕЛЕНИЕ КАЛИЯ И НАТРИЯ

Мол. в. $\text{K}_2\text{O} = 94,20$; $\log = 1,97405$

Мол. в. $\text{Na}_2\text{O} = 62,00$; $\log = 1,79239$

Валовое содержание щелочных металлов в верхнем горизонте почв сравнительно невелико и колеблется для K_2O в пределах 1,29—2,35%, для Na_2O — в пределах 0,58—1,88%. В большинстве случаев содержание K_2O превышает содержание Na_2O по всему почвенному профилю и только в засоленных почвах соотношение щелочных металлов обычно изменяется в сторону увеличения содержания натрия.

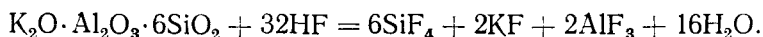
Калий и натрий входят в состав полевых шпатов и других минералов. Из растворимых в воде минералов, содержащих калий, известны карналлит $\text{MgCl}_2 \cdot \text{KCl} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, каинит $\text{KMg}(\text{SO}_4)\text{Cl} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ и др. Натрий встречается в виде растворимых в воде минералов: галита NaCl , гидрогалита $\text{NaCl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, тенардита Na_2SO_4 , мирабилита $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, соды $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ и др. Накапливаясь в большом количестве, эти соли вызывают натриевое засоление почв, вредность которого зависит от количества указанных солей.

Присутствие натрия в поглощенном состоянии обуславливает солонцеватость почв и связанное с ней ухудшение их физических свойств.

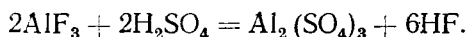
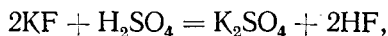
Разложение почвы с целью извлечения щелочных металлов из силикатов и алюмосиликатов производят обработкой ее фтористоводородной кислотой по Берцелиусу (1823) или спеканием с NH_4Cl и CaCO_3 по Л. Смиту (1871). Количественное определение щелочей в настоящее время проводят большей частью пламенно-фотометрическим методом.

РАЗЛОЖЕНИЕ ПОЧВЫ ФТОРИСТОВОДОРОДНОЙ КИСЛОТОЙ

Разложение силикатов фтористоводородной (плавиковой) кислотой происходит следующим образом:



Образующийся летучий четырехфтористый кремний SiF_4 при выпаривании выделяется из раствора в газообразном виде. В присутствии серной кислоты образующиеся фториды металлов разлагаются и переходят в сульфаты:



Таким образом, серная кислота обеспечивает полноту вытеснения фторидов.

Некоторые силикаты — топаз, силлиманит, андалузит и разновидности турмалина не полностью разлагаются плавиковой кислотой и потому предпочитают разлагать их спеканием²⁰².

Выполнение определения. В прокаленной (3—4 мин) и взвешенной платиновой чашечке емкостью 50—75 мл отвешивают на аналитических весах 0,5 г почвы, растертой до пудры в агатовой, фторопластовой или халцедоновой ступке. Помещают чашку с почвой в муфельную печь и прокаливают 1—2 час при температуре 400—450°, чтобы освободиться от органических веществ.

²⁰² Разложение почвы спеканием в современных условиях описано П. Г. Грабаровым и Б. Я. Квитко в ст.: «К вопросу о режиме спекания почв с хлористым аммонием и углекислым кальцием при определении валового калия». Изв. АН КазССР, ботан. и почвовед., 1962, вып. 2(14), стр. 62—65.

Охлаждают чашку с прокаленной почвой, смачивают навеску 2—3 каплями дистиллированной воды, чтобы навеска не расплылась при прибавлении серной кислоты. Приливают 10 капель H_2SO_4 пл. 1,84 и смешивают кислоту с почвой круговым движением.

Переносят чашку в вытяжной шкаф и приливают 20 мл фтористоводородной кислоты, отмеривая ее платиновым тиглем или платиновой чашечкой или же стаканчиком из полиэтилена или фторопласта-4 (тефлона). Работу с плавиковой кислотой проводить только в вытяжном шкафу при обязательном условии хорошо действующей вытяжной системы.

Руки аналитика должны быть защищены резиновыми перчатками (H_2F_2 на резину не действует!!) глаза — защитными очками. Средства первой помощи при ожогах плавиковой кислотой — 3%-ный раствор NH_4OH или 10%-ный раствор $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$, а также суспензия MgO . Стекла вытяжного шкафа в целях защиты от разъедающего действия плавиковой кислоты покрывают вазелином.

Приливать H_2F_2 к почве, смешанной с серной кислотой, следует с большой осторожностью, так как происходит сильное разогревание смеси и плавиковая кислота обильно испаряется. Содержимое чашки перемешивают, беря чашку щипцами с резиновым наконечником.

Ставят чашку на закрытую электрическую плитку в вытяжном шкафу и осторожно выпаривают раствор до появления густых белых паров серного ангидрида SO_3 . Следят, чтобы нагревание не было сильным и не происходило разбрызгивания содержимого чашки.

После выпаривания первой порции H_2F_2 снимают чашку с плитки, дают ей охладиться (под тягой!!) и после охлаждения приливают еще 10 или 20 мл H_2F_2 в зависимости от того, как идет разложение. Перемешивают содержимое чашки круговым движением и снова нагревают на электроплитке до обильного «дымления», т. е. обильного выделения белых паров серного ангидрида ²⁰³.

После того как силикаты разложены полностью, нагрев увеличивают на плитке или чашку переносят на горелку (под тягой!!). Пламя постепенно увеличивают до темно-красного накала дна чашки. Выдерживание при сильном нагреве ведут до полного прекращения выделения паров SO_3 и побеления остатка. При таком прокаливании происходит окончательное удаление плавиковой кислоты и H_2SO_4 .

Охлаждают чашку, растворяют остаток в небольшом количестве подкисленной ²⁰⁴ воды и нагревают 5—10 мин на закрытой

²⁰³ В исключительных случаях, когда навеска прокаленной почвы, породы или минерала трудно разлагается, повторяют обработку H_2F_2 еще раз.

²⁰⁴ Минеральный остаток после разложения почвы фтористоводородной (плавиковой) кислотой в случае определения в нем только калия и натрия можно растворить в любой кислоте — соляной, серной или азотной. Предпочитают растворять в соляной кислоте, разбавленной 1:1. В этом растворе можно определить кроме щелочей железо, алюминий, кальций и магний, но солянокис-

электроплитке, чтобы все соли перевести в раствор. Полученный раствор фильтруют через маленький фильтр с белой лентой, собирая фильтрат в мерную колбу емкостью 10 мл или больше²⁰⁵. Фильтр несколько раз промывают подкисленной горячей дистиллированной водой, доводят раствор водой до метки и используют для анализа.

Определение калия и натрия проводят в аликвотных частях этого раствора пламенным фотометром.

Реактивы. 1. *Фтористоводородная (плавиковая) кислота H_2F_2 .* Кислота представляет собой 40%-ный раствор H_2F_2 , выпускается в продажу трех квалификаций: чистая, чистая для анализа и особой чистоты. Кислота часто загрязнена железом, HCl , SO_2 , органическими примесями. Проверку H_2F_2 на чистоту проводят следующим образом. Отмеривают 20 мл плавиковой кислоты во взвешенную платиновую чашку, в которую предварительно помещают 5 капель H_2SO_4 (пл. 1,84 г/мл), досуха выпаривают в вытяжном шкафу на водяной бане, затем остаток осторожно прокаливают на голом огне до постоянного веса. Вес остатка не должен превышать 1 мг для кислоты квалификации ч. д. а.

В случае значительного количества загрязнений плавиковую кислоту очищают перегонкой из свинцовой или платиновой реторты²⁰⁶ или же, что еще лучше, пользуются H_2F_2 квалификации особо чистая. В случае перегонки реторту на $\frac{2}{3}$ объема заполняют перегоняемой кислотой, добавляют кристаллический $KMnO_4$ для окисления органических веществ и SO_2 , а также кристаллический Ag_2SO_4 — для связывания HCl .

Перегонку ведут на электроплитке или колбонагревателе с холодильником Либиха, в который вставлена золотая или платиновая трубка. Если таковых нет, пользуются каучуковой трубкой соответствующего диаметра. Поскольку внутренние стенки новых каучуковых трубок покрыты тальком (во избежание слипания), их следует тщательно очистить. Можно пользоваться трубкой, бывшей в употреблении. Приемником служат сосуды из эбонита или бакелита.

Хранят фтористоводородную (плавиковую) кислоту в посуде из полиэтилена, который не разрушается 40%-ной H_2F_2 даже при 100°. Еще большей устойчивостью в отношении плавиковой кислоты и других реагентов отличается фторопласт-4 (тефлон). Стаканчики

для раствора неудобны, если требуется определить марганец, так как в этом случае требуется подготовка раствора, как описано на стр. 208.

Для определения марганца и ряда микроэлементов минеральный остаток следует растворить в азотной кислоте, как описано на стр. 352.

²⁰⁵ Для определения только калия и натрия навеску почвы и объем колбы для фильтрата можно уменьшить до 0,25 г и соответственно взять мерную колбу емкостью 50 мл. Если же разложение H_2F_2 проводят для определения ряда элементов, увеличивают навеску и соответственно увеличивают объем мерной колбы до 200—250 мл.

²⁰⁶ Плавиковая кислота не действует на платину и золото. Свинец и медь при соприкосновении с ней покрываются защитной пленкой и поэтому они относительно устойчивы к этой кислоте.

для отмеривания и приливания плавиковой кислоты используют из того же материала или приливают ее платиновым тиглем.

2. H_2SO_4 (пл. 1,84), х. ч.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ КАЛИЯ И НАТРИЯ ПЛАМЕННОФОТОМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ

Прежде чем приступить к определению калия и натрия, следует ознакомиться с прибором, порядком работы на нем и техникой безопасности (стр. 97—105). Поскольку определение концентрации элементов этим методом производят путем сравнения показаний отсчетного прибора для испытуемых и эталонных растворов, работу начинают с приготовления последних.

Вымывают водой набор стаканчиков емкостью 50 мл или тиглей емкостью 25 мл (№ 4 низких) для стандартных растворов и высушивают. Разливают по стаканчикам (тигелям) серию эталонных растворов с концентрацией определяемых элементов от 5 мг/л до 100 мг/л, наливая произвольно (без учета объема) 20—25 мл раствора того или иного эталона.

Вводят в распылитель при открытой диафрагме фотоэлемента на калий (натрий), установив соответствующую чувствительность гальванометра, самый концентрированный эталонный раствор. Регулируя пламя и ширину диафрагмы, добиваются того, чтобы стрелка гальванометра не уходила за пределы шкалы.

Промывают распылитель водой, устанавливают стрелку гальванометра на нуль и вводят в распылитель новую порцию эталонного раствора. Операцию повторяют для каждого раствора не менее 3 раз, беря каждый раз максимальный отсчет. Расхождения между отсчетами больше 5% говорят о неисправности прибора или о неправильном режиме горения газовой смеси. Меняя раствор следят, чтобы распылитель был тщательно промыт водой и стрелка гальванометра была на нуле. Изменять ширину диафрагмы и режим пламени при этом нельзя!

Таким путем снимают показания для всех эталонных растворов и строят по ним калибровочный график, после чего вводят в распылитель испытуемый раствор, берут 3 отсчета и вычисляют среднюю величину. Переключают прибор на другой элемент и проводят работу в том же порядке.

В таких же условиях, в каких проводилось измерение концентраций эталонных растворов, проводят измерения концентраций анализируемых растворов, сначала натрия, затем калия. По показаниям прибора устанавливают по калибровочному графику или вычисляют по формуле (стр. 104) концентрацию натрия или калия в растворе и высчитывают их процентное содержание в почве:

$$\frac{a \cdot V \cdot 100}{z \cdot 1000 \cdot 1000} \cdot K = \%K_2O (Na_2O),$$

где a — концентрация $K_2O(Na_2O)$, найденная по калибровочному графику или вычисленная по формуле в мг/л; V — объем мерной

колбы, в которой находится анализируемый раствор, т. е. весь объем раствора, содержащего щелочные металлы; g — навеска воздушно-сухой почвы, взятая для определения калия и натрия; K — коэффициент пересчета процентного содержания на почву, высушенную при 105° ; 1000 — пересчет концентрации K_2O (Na_2O) на 1 мл; 1000 — коэффициент для пересчета миллиграммов в граммы.

Пример вычисления. Для определения калия и натрия взято 0,5400 г воздушно-сухой почвы. После разложения почвы раствор помещен в мерную колбу емкостью 250 мл. Концентрация калия в испытуемом растворе по показанию калибровочного графика равна 29 мг/л. Коэффициент пересчета процентного содержания в воздушно-сухой почве на почву, высушенную при 105° , $K=1,06$:

$$\frac{29,00 \cdot 250 \cdot 100}{0,5400 \cdot 1000 \cdot 1000} \cdot 1,06 = 1,42\% K_2O.$$

Аналогично вычисляют процентное содержание натрия в почве.

Следует иметь в виду, что если эталоны приготовлены из расчета навески не на окислы (K_2O или Na_2O), а на ионы K^+ и Na^+ , в приведенную формулу расчета следует включить величину коэффициента перевода K^+ в $K_2O=1,2$ и Na^+ в $Na_2O=1,35$.

Реактивы. 1. *Основной эталонный раствор с содержанием K_2O 1 мг/мл.* Навеску 1,583 г х. ч. KCl , высушенного до постоянного веса при температуре 105° , помещают в мерную колбу емкостью 1 л. Растворяют в 400—500 мл дистиллированной воды, доводят раствор до метки и перемешивают.

2. *Основной эталонный раствор с содержанием Na_2O 1 мг/мл.* Навеску 1,886 г х. ч. $NaCl$, высушенного до постоянного веса при температуре 105° , помещают в мерную колбу емкостью 1 л. Растворяют в 400—500 мл дистиллированной воды, доводят до метки и перемешивают.

3. *Серия рабочих эталонных растворов.* Отмеривают бюреткой основной эталонный раствор в мерные колбы емкостью 1 л в следующих количествах:

№ рабочего эталона	1	2	3	4	5	6
Количество мл основного эталонного раствора	5	10	25	50	75	100
Содержание K_2O (Na_2O), мг/л	5	10	25	50	75	100

Прибавляют дистиллированную воду до метки, хорошо перемешивают и переливают в склянки для хранения. Для приготовления серийных эталонов в меньшем объеме раствора, например 500 или 250 мл, основной эталонный раствор отмеряют в соответственно меньших количествах.

Примечание. При определении обменного калия и натрия, а также при анализе водных вытяжек, пользуются эталонными растворами, приготовленными из расчета содержания в растворе ионов K^+ и Na^+ . В этом случае для приготовления эталонных растворов используют те же соли, но величина навесок будет иная:

1) основной эталонный раствор с содержанием K^+ 1 мг/мл получают растворением 1,908 г х. ч. KCl в 1 л дистиллированной воды;

2) основной раствор на Na^+ получают растворением 2,542 г х. ч. NaCl в 1 л дистиллированной воды.

Для приготовления эталонных растворов можно использовать реактивы для колориметрии и нефелометрии (ГОСТ 4212—48), выпускаемые в стеклянных ампулах.

Каждая ампула содержит точную навеску х. ч. KCl или NaCl. Содержимое ампулы переносят в мерную колбу емкостью 1 л также, как фиксанал. Растворяют в воде, доводят объем раствора до 1 л, тщательно перемешивают и получают раствор с содержанием калия или натрия 1 мг/мл.

ПРОВЕРКА ТОЧНОСТИ, ОБРАБОТКА И ИСПОЛЬЗОВАНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ ВАЛОВОГО АНАЛИЗА

Прежде чем использовать результаты валового анализа для каких-либо выводов и практических целей, следует иметь представление о точности полученных данных, т. е. о степени соответствия их истинному содержанию определяемых элементов.

Точность результатов анализа минеральной части почв оценивается по величине суммы процентного содержания входящих в минеральную часть окислов (вычисленных на сухую навеску), вместе с величиной потери от прокаливания. Указанная сумма должна быть равна 100% или отклоняться от нее в пределах $\pm 1—1,5\%$ (в зависимости от состава почвы).

В качестве примера аналитического баланса приводим результаты суммирования данных анализа гор. A_1 серой лесной почвы (в %):

SiO_2	—77,85	MgO	—0,52
Al_2O_3	— 8,50	SO_3	—0,34
Fe_2O_3	— 2,23	P_2O_5	—0,12
TiO_2	— 0,58	K_2O	—1,51
MnO	— 0,15	Na_2O	—1,56
CaO	— 0,91	п. п. п.	—5,71

Сумма=99,98%

Поскольку отклонение от 100 не превышает указанного предела, точность анализа следует признать удовлетворительной.

Значительные отклонения суммы от 100 объясняются ошибками, допущенными в процессе выполнения анализа. Сумма больше 100 получается при плохом промывании и прокаливании осадков. Сумма меньше 100 связана с потерей анализируемого вещества.

Валовой состав почв принято представлять в форме процентного содержания различных окислов. Такой прием является условным и не совсем точным, так как для элементов с переменной валентностью (железо, марганец, сера) не всегда известно содержание в исследуемой почве всех их окислов. Поэтому химический состав

почвы целесообразнее представлять в процентном содержании элементов, а не их окислов. Аналитический баланс в этом случае будет более правильно отражать действительность и давать более широкое представление о составе почвы, так как в нем будет представлена не только минеральная, но и органическая часть почвы.

Поскольку представление результатов в форме окислов имеет то преимущество, что позволяет проверить точность анализа простым суммированием²⁰⁷, следует сначала вычислить состав минеральной части почвы в окислах, проверить точность анализа, как указано выше, затем сделать пересчет окислов на элементы.

Пересчет содержания окислов на элементы. Для такого пересчета процентное содержание окисла умножают на соответствующий коэффициент. Этот коэффициент представляет собой частное от деления атомного веса определяемого элемента на молекулярный вес соответствующего окисла²⁰⁸.

Коэффициенты пересчета окислов на элементы:

$$\text{SiO}_2 \rightarrow \text{Si} = \frac{\text{Si}}{\text{SiO}_2} = \frac{28,09}{60,06} = 0,468;$$

$$\text{Al}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{Al} = \frac{2\text{Al}}{\text{Al}_2\text{O}_3} = \frac{26,98 \times 2}{101,94} = 0,529;$$

$$\text{Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{Fe} = \frac{2\text{Fe}}{\text{Fe}_2\text{O}_3} = \frac{55,85 \times 2}{159,70} = 0,699;$$

$$\text{TiO}_2 \rightarrow \text{Ti} = \frac{\text{Ti}}{\text{TiO}_2} = \frac{47,90}{79,90} = 0,599;$$

$$\text{MnO} \rightarrow \text{Mn} = \frac{\text{Mn}}{\text{MnO}} = \frac{54,94}{70,93} = 0,774;$$

$$\text{CaO} \rightarrow \text{Ca} = \frac{\text{Ca}}{\text{CaO}} = \frac{40,08}{56,08} = 0,715;$$

$$\text{MgO} \rightarrow \text{Mg} = \frac{\text{Mg}}{\text{MgO}} = \frac{24,32}{40,32} = 0,603;$$

$$\text{SO}_3 \rightarrow \text{S} = \frac{\text{S}}{\text{SO}_3} = \frac{32,06}{80,06} = 0,400;$$

$$\text{P}_2\text{O}_5 \rightarrow \text{P} = \frac{2\text{P}}{\text{P}_2\text{O}_5} = \frac{30,97 \times 2}{142,04} = 0,436;$$

$$\text{K}_2\text{O} \rightarrow \text{K} = \frac{2\text{K}}{\text{K}_2\text{O}} = \frac{30,10 \times 2}{94,2} = 0,830;$$

$$\text{Na}_2\text{O} \rightarrow \text{Na} = \frac{2\text{Na}}{\text{Na}_2\text{O}} = \frac{23,00 \times 2}{62,00} = 0,742.$$

²⁰⁷ Такая проверка затруднительна в случае, когда состав почвы представлен процентным содержанием элементов, так как все ошибки анализа будут относиться к кислороду и водороду, содержание которых вычисляют по разности.

²⁰⁸ Напоминаем мнемоническое правило вычисления пересчетных коэффициентов: что ищут, делят на то, что дано.

Перегной (гумус) пересчитывают на органический углерод, умножая процентное содержание гумуса на коэффициент 0,579, округленно 0,58.

Для примера приведем пересчет содержания окислов на элементы для тех данных, которые приведены на стр. 252:

$$\begin{array}{rcl}
 \text{SiO}_2 & -77,85 \times 0,468 & = 36,43 \% \text{ Si;} \\
 \text{Al}_2\text{O}_3 & -8,50 \times 0,529 & = 4,50 \% \text{ Al;} \\
 \text{Fe}_2\text{O}_3 & -2,23 \times 0,699 & = 1,56 \% \text{ Fe;} \\
 \text{TiO}_2 & -0,58 \times 0,599 & = 0,35 \% \text{ Ti;} \\
 \text{MnO} & -0,15 \times 0,774 & = 0,12 \% \text{ Mn;} \\
 \text{CaO} & -0,91 \times 0,715 & = 0,65 \% \text{ Ca;} \\
 \text{MgO} & -0,52 \times 0,603 & = 0,31 \% \text{ Mg;} \\
 \text{SO}_3 & -0,34 \times 0,400 & = 0,14 \% \text{ S;} \\
 \text{P}_2\text{O}_5 & -0,12 \times 0,436 & = 0,05 \% \text{ P;} \\
 \text{K}_2\text{O} & -1,51 \times 0,830 & = 1,25 \% \text{ K;} \\
 \text{Na}_2\text{O} & -1,56 \times 0,742 & = 1,16 \% \text{ Na.}
 \end{array}$$

Результаты валового анализа в процентах могут быть пересчитаны разными способами в зависимости от поставленной цели.

Пересчеты данных валового анализа позволяют получить правильное представление о химическом составе минеральной части почв и сравнить его с составом материнской породы. Такое сравнение дает возможность выявить наличие или отсутствие разрушения минералов и перемещения, т. е. относительного перераспределения элементов по почвенному профилю, что требуется знать для установления характера почвообразовательного процесса и определения типа почв.

Применяемые в валовом анализе пересчеты очень разнообразны. Наиболее часто пользуются пересчетами на: 1) прокаленную, 2) безгумусную (бесперегнойную), 3) бескарбонатную навеску²⁰⁹.

Пересчет на прокаленную почву. В бескарбонатных почвах этот пересчет является одновременно пересчетом на безгумусную и безводную навеску, поскольку в величину потери при прокаливании (п. п. п.) этих почв входят гумус и химически связанная вода. Пересчет производят умножением процентного содержания окислов на коэффициент

$$K = \frac{100}{100 - \% \text{ п. п. п. }} \cdot$$

Пример пересчета. Потеря при прокаливании равна 5,71%. Коэффициент пересчета на прокаленную навеску $\frac{100}{100 - 5,71} = 1,06$. Содержание SiO_2 в % на прокаленную навеску равно $77,85 \times 1,06 = 82,52$; $\text{Al}_2\text{O}_3 - 8,50 \times 1,06 = 9,01$; $\text{Fe}_2\text{O}_3 - 2,23 \times 1,06 = 2,36$ и т. д.

²⁰⁹ Можно пользоваться также пересчетом на безводную навеску, т. е. навеску, из которой исключена химически связанная вода. В настоящее время такой пересчет отдельно выполняют сравнительно редко, совмещая его с пересчетом на безгумусную и бескарбонатную почву.

Изменение полученных данных при пересчете на прокаленную навеску можно видеть из следующего сопоставления:

Окислы	В % от сухой навески	В % от прокаленной навески
SiO ₂	77,85	82,52
Al ₂ O ₃	8,50	9,01
Fe ₂ O ₃	2,23	2,36
TiO ₂	0,58	0,61
MnO	0,15	0,16
CaO	0,91	0,96
MgO	0,52	0,55
SO ₃	0,34	0,36
P ₂ O ₅	0,12	0,13
K ₂ O	1,51	1,60
Na ₂ O	1,56	1,65

Пересчет на безгумусную (бесперегнойную) навеску. Пересчет производят умножением процентного содержания окислов на коэффициент $K = \frac{100}{100 - \% \text{ гумуса}}$. Этот пересчет иногда называют пересчетом на минеральную часть или минеральное вещество почвы.

Пример пересчета. Содержание перегноя в гор. А мощного тяжелосуглинистого чернозема Курской обл. (табл. 13) равно 10,33%. Коэффициент пересчета $K = \frac{100}{100 - 10,33} = 1,11$. Содержание окислов в процентах на безгумусную навеску для SiO₂—65,67 × 1,11=72,89; Al₂O₃—9,60 × 1,11=10,66; Fe₂O₃—3,22 × 1,11=3,57.

Пересчет на бескарбонатную навеску производят умножением процентного содержания окислов на $K = \frac{100}{100 - \% \text{ CaCO}_3}$, поскольку карбонаты почвы представлены преимущественно карбонатом кальция.

Общее количество карбонатов в почве узнают по содержанию CO₂ карбонатов. Для этого количество CO₂ умножают на коэффициент 2,274, вычисленный из отношения $\frac{\text{CaCO}_3}{\text{CO}_2} = \frac{100,09}{44,01} = 2,274$.

На этом коэффициент умножают содержание всех окислов, кроме CaO, так как содержание этого окисла представляет собой сумму карбонатного и некарбонатного CaO. Поэтому необходимо вычислить содержание карбонатной окиси кальция путем умножения процентного содержания CO₂ на коэффициент 1,274 (коэффициент пересчета CO₂ в CaO, вычисленный из отношения $\frac{\text{CaO}}{\text{CO}_2} = \frac{56,08}{44,01} = 1,274$). Полученную величину вычитают из общего содержания окиси кальция

CaO — CaO = CaO.
общий карбонат- силикатный
 ный

Для того чтобы узнать содержание силикатного СаО в бескарбонатной навеске, количество силикатного СаО умножают на коэффициент K .

Пересчет на бескарбонатную навеску обычно совмещают с пересчетом на безгумусную или прокаленную почву.

Пересчет на безгумусную и бескарбонатную почву. В этом случае коэффициент пересчета вычисляют из отношения:

$$K = \frac{100}{100 - (\% \text{ гумуса} + \% \text{ СаСО}_3)}.$$

Предварительно следует установить содержание в данной почве карбонатов, для чего необходимо умножить процентное содержание СО_2 карбонатов на коэффициент 2,274.

Допустим, что количество СО_2 равно 0,25%, а содержание гумуса — 2,42%. Содержание СаСО_3 равно

$$0,25 \cdot 2,274 = 0,57\% \text{ и}$$

коэффициент пересчета $K = \frac{100}{100 - (2,42 + 0,57)} = 1,03$.

Содержание карбонатной окиси кальция узнают, как и в предыдущем случае, умножением процентного содержания СО_2 на коэффициент 1,274 и полученную величину вычитают из общего содержания окиси кальция. Разность соответствует содержанию силикатной окиси кальция. Силикатный, т. е. некарбонатный СаО, как и другие окислы, умножают затем на 1,03.

Пересчет на прокаленную и бескарбонатную почву. Поскольку СО_2 входит в величину п. п. п., коэффициент пересчета на прокаленную и бескарбонатную почву

$$K = \frac{100}{100 - (\% \text{ п. п. п.} + \% \text{ СаО}_{\text{карбон}})}$$

Применение указанного коэффициента для соответствующего пересчета видно из следующего примера.

Пример пересчета. Допустим, что потеря при прокаливании равна 8,36%. Содержание СО_2 в данной почве составляет 3,53%.

Процентное содержание окислов на сухую почву равно: SiO_2 — 59,95%; Al_2O_3 — 13,88%; Fe_2O_3 — 4,89%; СаО — 6,21%; MgО — 2,47% и т. д.

Карбонатная окись кальция составляет $3,53 \times 1,274 = 4,50\%$. Следовательно, сумма п. п. п. + СаО карбонатов соответствует $8,36 + 4,50 = 12,86\%$. Подставляют эту величину в формулу для вычисления коэффициента пересчета и получают:

$$K = \frac{100}{100 - 12,86} = 1,15.$$

Умножают на этот коэффициент процентное содержание всех окислов (кроме CaO) и получают для SiO_2 68,94%; Al_2O_3 — 14,96%; Fe_2O_3 — 5,62%; MgO — 2,84%. Из общего содержания CaO вычитают количество карбонатной окиси кальция и получают разность $6,21 - 4,50 = 1,71\%$, которую умножают на вычисленный общий коэффициент: $1,71 \times 1,15 = 1,97\%$, что соответствует силикатному CaO в пересчете на прокаленную и бескарбонатную почву.

Пересчет на безгумусную, безводную и бескарбонатную почву. Коэффициент пересчета в данном случае будет равен

$$K = \frac{100}{100 - (\text{гумус} + \text{химически связанная вода} + \text{CaCO}_3)}.$$

Пересчет производят умножением на указанный коэффициент процентного содержания каждого окисла, вычисленного на сухую навеску. При пересчете CaO на этот коэффициент умножают лишь его силикатную часть, содержание которой вычисляют, как указано в предыдущем пересчете.

Пересчет на безгумусную, безводную и бескарбонатную почву аналогичен пересчету на прокаленную и бескарбонатную навеску. Оба эти пересчета позволяют наиболее полно выявить изменения в химическом составе минеральной части почв по сравнению с материнской породой, поэтому ими часто пользуются при исследовании карбонатных почв.

Кроме описанных пересчетов, применяют и другие, основанные на том же принципе. При исследовании засоленных почв производят пересчет на безгипсовую и бессолевую навески²¹⁰.

Вычисление молярных отношений. Данные валового анализа, вычисленные на прокаленную или безгумусную навеску, в некоторых случаях используют для вычисления молярных отношений различных окислов. Особенно часто пользуются отношениями $\frac{\text{SiO}_2}{\text{Al}_2\text{O}_3}$, $\frac{\text{SiO}_2}{\text{R}_2\text{O}_3}$, $\frac{\text{Al}_2\text{O}_3}{\text{Fe}_2\text{O}_3}$, которые позволяют выявить относительное перемещение или накопление указанных окислов в генетических горизонтах почвенного профиля. При исследовании почвенных коллоидов отношение $\frac{\text{SiO}_2}{\text{R}_2\text{O}_3}$, дает возможность установить присутствие в них тех или иных минералов, так как величина этого отношения характерна для химического состава многих минералов²¹¹.

²¹⁰ Пересчеты на безгипсовую и бессолевую навески описаны Н. И. Базилевич в сб.: «Тақыры Западнй Түркмении и пути их сельскохозяйственного освоения». М., Изд-во АН СССР, 1956, стр. 115.

²¹¹ Величины этих отношений для главнейших минералов приведены в кн.: Н. И. Горбунов, И. Г. Цурюпа и Е. А. Шурьгина. «Рентгенограммы, термограммы и кривые обезвоживания минералов, встречающихся в почвах и глинах». М., Изд-во АН СССР, 1952.

При вычислении молярных отношений прежде всего вычисляют молярные количества, или молярные величины, путем деления процентного содержания окисла на его молярный вес. После этого молярное количество одного окисла делят на молярное количество другого окисла и получают величину молярного отношения.

Допустим, требуется вычислить молярное отношение $\frac{\text{SiO}_2}{\text{Al}_2\text{O}_3}$ при содержании SiO_2 , равном 60,97% и содержании Al_2O_3 — 20,73%. Молярное количество SiO_2 будет равно $60,97 : 60,06 = 1,014$; для Al_2O_3 молярное количество $20,73 : 101,94 = 0,203$.

Полученные данные используют для вычисления молярного отношения $\frac{\text{SiO}_2}{\text{Al}_2\text{O}_3}$, которое в данном случае равно $\frac{1,014}{0,203} = 4,99$.

Молярное отношение $\frac{\text{SiO}_2}{\text{R}_2\text{O}_3}$, т. е. отношение $\frac{\text{SiO}_2}{\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3}$ вычисляют таким образом. Предположим, что содержание указанных окислов в процентах на прокаленную навеску равно для SiO_2 — 57,85; Al_2O_3 — 21,38; Fe_2O_3 — 8,62.

Молярное количество для каждого окисла равно $\text{SiO}_2 = 57,85 : 60,06 = 0,964$; $\text{Al}_2\text{O}_3 = 21,38 : 101,94 = 0,210$; $\text{Fe}_2\text{O}_3 = 8,62 : 159,68 = 0,054$.

Так как требуется знать величину молярного отношения кремнезема к сумме полуторных окислов, следует вычислить сумму молярных количеств Al_2O_3 и Fe_2O_3 , которая в данном случае равна

$$\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3 = 0,210 + 0,054 = 0,264.$$

Затем вычисляют молярное отношение $\frac{\text{SiO}_2}{\text{R}_2\text{O}_3}$ путем деления молярного количества SiO_2 на указанную сумму и получают

$$\frac{\text{SiO}_2}{\text{R}_2\text{O}_3} = \frac{0,964}{0,264} = 3,65.$$

При вычислении молярных количеств удобно пользоваться следующими округленными величинами молекулярного веса окислов:

$\text{SiO}_2 = 60$;	$\text{TiO}_2 = 80$;	$\text{SO}_3 = 80$;
$\text{Al}_2\text{O}_3 = 102$;	$\text{MnO} = 71$;	$\text{P}_2\text{O}_5 = 142$;
$\text{Fe}_2\text{O}_3 = 160$;	$\text{CaO} = 56$;	$\text{K}_2\text{O} = 94$;
$\text{FeO} = 72$;	$\text{MgO} = 40$;	$\text{Na}_2\text{O} = 62$.

Вычисление молярных отношений может быть значительно облегчено при пользовании таблицами для вычисления молярных количеств, приведенных в книге А. Н. Заварицкого²¹².

Вычисление величины отношения C:N. Величина отношения углерода к азоту характеризует состав перегноя и его агрономическую ценность.

²¹² А. Н. Заварицкий. Введение в петрохимию изверженных горных пород. М., Изд-во АН СССР, 1950, стр. 389—395.

По данным И. В. Тюрина²¹³, отношение С:N в слое 0—20 см целинных подзолистых почв хвойных лесов равно 15,4; целинных дерново-подзолистых почв лиственных лесов — 10,4; в пахотных дерново-подзолистых почвах — 9,7; в серых и темно-серых почвах лесостепной полосы — 10,5; в черноземах: выщелоченных — 11,8; мощных — 11,5; обыкновенных — 11,3; в темно-каштановых почвах — 11,2; в сероземах — 8,1; в красноземах — 18,9; в торфяно-болотных почвах низинных болот это отношение равно 17,0; болот переходного типа — 18,0 и верховых болот — 35,0 (приблизительно).

Отношение С:N в красноземах и болотных почвах (17—35) говорит о малом содержании азота в перегное этих почв. Отношение в сероземах (равное 8) указывает на обогащенность азотом их гумуса.

В том случае, когда известно содержание органического углерода, величину отношения С:N легко вычислить простым делением процентного содержания углерода на процентное содержание азота. Если же количество органического углерода представлено в процентном содержании перегноя, необходимо предварительно перевести эту величину в величину содержания углерода. Для этого процентное содержание перегноя умножают на коэффициент 0,579 (округленно 0,58).

Вычисление общего запаса питательных веществ почвы. Данные валового анализа часто используют для вычисления общего запаса перегноя, азота, фосфора и калия, что дает представление о потенциальном плодородии почвы. Вычислением запаса, т. е. содержания в определенном объеме почвы, определяемых компонентов широко пользуются также при решении вопросов генезиса и мелиорации почв. Величина запаса позволяет установить накопление того или иного элемента на единицу площади и выявить перемещение его из одного горизонта в другой. Сравнение запасов дает более правильное представление о миграции элементов, чем сравнение их процентного содержания, так как генетические горизонты одинаковой мощности и с одинаковым процентным содержанием элемента будут различны по его запасу, если объемный вес почвы сравниваемых горизонтов будет различным.

Для вычисления запасов питательных веществ необходимо знать объемный вес почвы²¹⁴, мощность горизонта и процентное содержание в нем того элемента, запас которого вычисляют. Запа-

²¹³ И. В. Тюрин. Почвообразовательный процесс, плодородие почв и проблема азота в почвоведении и земледелии. «Почвоведение», 1956, № 3, стр. 1—17.

²¹⁴ Объемным весом называют вес (в граммах) 1 см³ сухой почвы ненарушенного сложения. Число граммов объемного веса равно числу тонн почвы в кубометре. Величина объемного веса в верхнем горизонте варьирует от 0,2 (торфяно-болотная почва) до 1,1 (чернозем) и 1,5 (подзолистая тяжелосуглинистая почва). С увеличением содержания перегноя и рыхлости почвы объемный вес уменьшается. Вниз по почвенному профилю объемный вес увеличивается до 1,8.

Валовой состав почв основных почвенных типов (в % на навеску, высушенную им. М. В. Ло

Название почвы	Горизонт и глубина взятия образца, см	Гигро-скопическая вода	Гумус	C	N	C/N	CO ₂ карбон.
Торфянисто-глебовая моховой тундры, Западная Сибирь	A ₀ 0—5	7,61	—	—	—	—	—
	Ag 5—13	2,58	2,82	1,64	0,15	10,93	—
	G 60—70	2,55	0,23	0,13	0,05	2,60	—
Дерново-слабоподзолистая среднесуглинистая на тяжелом покрывном суглинке, Московская обл.	A ₁ 0—4	3,16	6,67	3,87	0,32	12,09	—
	» 8—14	1,79	1,90	1,10	0,12	9,16	—
	A/B 18—24	2,47	0,67	0,39	0,06	6,50	—
	B ₂ 40—50	2,23	0,35	0,20	0,05	4,00	—
	» 70—80	4,45	—	—	—	—	—
	B/C 100—110	4,64	—	—	—	—	—
Светло-серая лесная легко-суглинистая на лессовидном суглинке, Тульская обл.	A ₁ 0—8	2,11	4,52	2,62	0,23	11,39	—
	A ₁ 12—22	1,14	0,93	0,54	0,05	10,80	—
	B ₁ 40—50	3,90	0,54	0,31	—	—	—
	B ₂ 90—100	3,90	0,41	0,23	—	—	—
	» 140—150	4,16	—	—	—	—	—
	C 190—200	4,01	—	—	—	—	—
Серая лесная тяжелосуглинистая на лессовидном тяжелом суглинке, Тульская обл.	A ₁ 1—11	1,85	3,78	2,19	0,18	12,16	—
	» 18—28	1,72	1,04	0,60	0,07	8,57	—
	B ₁ 38—48	3,03	1,15	0,67	0,05	13,40	—
	B ₂ 76—86	3,97	0,68	0,39	следы	—	—
	» 120—130	3,83	—	—	—	—	—
	C 180—195	4,92	—	—	—	—	0,12
Темно-серая лесная легко-суглинистая на слабопесчанном суглинке, Тульская обл.	A ₁ 0—10	4,39	6,46	3,75	0,35	10,71	—
	» 16—26	2,22	1,78	1,03	0,09	11,44	—
	A/B 29—39	4,04	1,53	0,89	0,06	14,83	—
	B ₁ 50—60	4,86	0,85	0,49	0,05	9,80	—
	B ₂ 70—80	5,96	0,65	0,38	0,05	7,60	—
	B/C 100—110	5,53	0,43	0,25	следы	—	—
	C 140—150	6,19	0,46	0,27	следы	—	—
	» 190—200	6,01	—	—	—	—	0,19
Выщелоченный тяжелосуглинистый чернозем на светло-палеовом лессовидном суглинке, Курская обл.	A 0—10	5,81	8,55	4,96	0,45	11,02	—
	» 20—30	4,80	5,82	3,38	0,26	13,00	—
	» 40—50	4,62	3,47	2,01	0,18	11,16	—
	» 58—68	4,32	2,89	1,68	0,16	10,50	0,08
	A/B 71—81	3,91	2,61	1,52	—	—	0,09
	B 100—110	4,16	1,43	0,83	—	—	0,27
	C 190—200	3,75	—	—	—	—	6,05
	» 202—212	4,67	—	—	—	—	4,88
Мощный тяжелосуглинистый чернозем на светло-палеовом лессовидном суглинке, Курская обл.	A 0—10	5,41	10,33	5,99	0,54	11,09	—
	» 10—20	5,03	6,98	4,05	0,31	13,06	—
	» 36—46	5,00	4,55	2,64	0,22	12,00	—
	» 60—70	4,67	3,36	1,95	0,17	11,47	0,13
	B ₁ 100—110	3,97	1,57	0,92	—	—	2,95
	B ₂ /C 160—170	4,12	—	—	—	—	3,81
	C 202—212	4,67	—	—	—	—	4,88

при 100—105°) по материалам Музея земледелия Московского университета моносова

Потери при прокаливании	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	MnO	CaO	MgO	SO ₃	P ₂ O ₅	K ₂ O	Na ₂ O
42,42	43,72	6,64	3,04	0,42	0,12	0,71	0,53	0,22	0,18	1,29	1,13
6,50	71,62	13,64	2,58	0,67	0,06	1,18	0,82	0,25	0,10	1,70	2,80
2,10	74,50	13,33	3,60	0,63	0,06	1,33	0,85	0,21	0,09	1,74	2,23
9,22	72,46	10,05	2,48	0,53	0,20	1,01	0,63	0,58	0,19	1,73	1,15
4,13	77,29	10,12	2,48	0,53	0,20	0,88	0,66	0,48	0,15	1,72	1,48
2,96	76,70	11,28	3,26	0,56	0,09	0,89	0,66	0,45	0,11	1,83	1,28
3,27	73,44	13,19	4,30	0,56	0,06	0,89	0,92	0,45	0,13	1,36	1,59
3,93	71,69	13,52	5,01	0,53	0,06	0,90	0,92	0,34	0,13	1,60	1,47
3,63	72,20	13,34	4,88	0,53	0,06	0,90	0,80	0,31	0,11	1,54	1,59
7,44	76,11	8,86	1,72	0,54	0,21	0,92	0,55	0,30	0,10	1,76	1,60
2,20	81,26	9,13	1,71	0,58	0,16	0,75	0,61	0,27	0,09	1,86	1,60
3,12	74,25	13,30	4,07	0,59	0,08	0,77	0,64	0,28	0,08	1,79	1,36
3,22	73,78	13,27	4,30	0,59	0,08	0,77	0,64	1,25	0,08	1,93	1,36
3,06	73,63	13,32	4,30	0,59	0,08	0,69	0,72	0,28	0,09	2,01	1,40
3,17	74,16	12,59	4,64	0,59	0,08	0,71	0,60	0,20	0,07	1,63	1,38
5,70	77,85	8,63	2,27	0,58	0,19	0,92	0,52	0,34	0,12	1,51	1,57
2,75	79,40	9,80	2,75	0,58	0,14	0,87	0,55	0,30	0,08	1,59	1,51
3,70	74,98	11,89	3,64	0,58	0,07	0,93	0,58	0,27	0,06	2,09	1,42
3,79	73,00	13,69	4,30	0,59	0,07	0,88	0,56	0,27	0,08	1,84	1,29
3,59	73,13	13,54	4,30	0,59	0,06	0,85	0,56	0,26	0,08	1,84	1,44
4,18	70,76	14,18	4,88	0,60	0,06	0,93	0,61	0,17	0,08	1,80	1,65
9,13	72,75	10,09	2,32	0,50	0,27	0,88	0,72	0,28	0,19	1,74	1,41
3,42	79,15	9,77	2,23	0,57	0,17	0,75	0,71	0,14	0,09	1,56	1,38
3,54	75,70	11,48	3,52	0,57	0,10	0,70	0,65	0,18	0,10	1,96	1,52
4,00	74,26	11,94	4,18	0,59	0,09	0,71	0,76	0,15	0,10	1,74	1,47
3,71	72,18	14,42	4,49	0,61	0,08	0,71	0,69	0,10	0,08	1,66	1,58
3,30	73,53	13,03	4,49	0,60	0,08	0,77	0,72	0,14	0,08	1,65	1,54
4,19	74,17	12,68	4,38	0,53	0,08	0,71	0,76	0,26	0,05	1,20	1,06
3,41	76,00	12,48	4,22	0,48	0,06	0,66	0,60	0,19	0,04	0,90	1,03
13,33	66,46	10,96	3,29	0,52	0,07	1,59	0,56	0,28	0,18	1,81	1,54
8,46	70,30	11,43	4,07	0,52	0,06	1,45	0,60	0,20	0,10	1,82	1,52
6,86	71,83	11,51	4,03	0,53	0,06	1,36	0,63	0,19	0,09	1,77	1,58
6,73	71,87	11,61	4,03	0,53	0,06	1,29	0,53	0,19	0,09	1,80	1,52
5,36	73,34	11,77	4,03	0,58	0,06	1,14	0,62	0,19	0,09	1,91	1,29
4,69	73,49	12,68	3,64	0,53	0,06	1,07	0,60	0,17	0,09	1,88	1,28
9,24	63,90	10,16	3,83	0,53	0,06	8,47	1,57	0,19	0,07	1,64	0,75
14,55	65,67	9,60	3,22	0,48	0,06	1,64	0,65	0,28	0,12	2,35	1,46
10,61	67,51	10,42	3,57	0,52	0,07	1,57	0,72	0,29	0,11	2,45	1,99
8,12	71,22	10,38	3,57	0,50	0,07	1,39	0,70	0,21	0,10	2,29	1,36
5,76	72,02	11,46	3,28	0,55	0,06	1,32	0,78	0,25	0,14	2,35	1,92
7,82	66,37	10,25	3,28	0,55	0,06	6,29	0,99	0,30	0,12	2,60	1,31
8,02	64,87	9,99	3,53	0,57	0,06	7,18	1,17	0,32	0,11	2,48	1,50
7,84	63,89	10,89	4,21	0,61	0,05	6,73	1,21	0,32	0,07	2,45	1,70

Название почвы	Горизонт и глубина взятия образца, см	Гигро-скопическая вода	Гумус	C	N	C/N	CO ₂ карбон.
Обыкновенный тяжелосуглинистый чернозем на лессовидном тяжелом суглинке, Воронежская обл.	A 4—14	5,77	9,75	5,66	0,55	10,29	—
	» 14—24	5,68	8,98	5,21	0,49	10,63	0,27
	» 30—40	5,37	6,40	3,71	0,35	10,60	0,11
	B ₁ 55—65	4,23	3,00	1,74	0,25	6,96	6,00
	C ₁ 100—110	4,10	0,84	0,49	—	—	7,31
	C ₂ 190—200	4,47	0,72	0,42	—	—	4,91
Южный легкосуглинистый чернозем на лессовидном суглинке, Херсонская обл.	A 0—10	3,77	4,21	2,45	0,26	9,42	—
	» 15—25	4,41	3,16	1,84	0,21	8,76	—
	A/B 35—45	4,23	2,13	1,24	0,17	7,29	0,20
	C ₁ 70—80	2,63	0,68	0,39	—	—	8,71
	C ₂ 140—150	3,41	—	—	—	—	5,82
Каштановая тяжелосуглинистая на лессовидном тяжелом суглинке, Волгоградская обл.	A 0—10	2,80	2,41	1,39	0,14	9,93	0,09
	» 18—28	3,60	1,68	0,98	0,10	9,80	0,12
	B/C 35—45	2,94	0,98	0,57	0,09	6,33	2,18
	C 65—75	1,97	0,86	0,49	—	—	2,69
	» 100—110	2,53	—	—	—	—	1,15
	» 200—210	3,48	—	—	—	—	1,07
Светло-каштановая тяжелосуглинистая на лессовидном тяжелом суглинке, Волгоградская обл.	A 0—10	2,49	2,42	1,41	0,15	9,40	0,25
	» 14—24	3,11	0,92	0,54	0,08	6,75	0,59
	B 30—40	3,09	—	—	0,05	—	2,71
	C ₁ 45—55	1,72	0,35	0,20	—	—	5,79
	C ₂ 150—160	2,31	—	—	—	—	4,06
Светлый серозем легкосуглинистый на лессе, Южно-Казахстанская обл.	A 0—5	0,90	1,09	0,63	0,10	6,30	6,67
	B 8—15	0,95	0,27	0,16	следы	—	7,00
	C 15—25	0,76	0,19	0,11	следы	—	7,98
	40—50	0,93	—	—	—	—	9,29
	80—100	1,01	—	—	—	—	7,09

сы вычисляют в тоннах на гектар или в килограммах на квадратный метр.

Запасы в тоннах на гектар вычисляют по формуле: объемный вес × мощность (в см) × процентное содержание = т/га.

Запасы в тоннах на гектар легко перечислить в килограммы на гектар умножением на 1000 или переносом запятой влево на 3 десятичных знака.

Потеря при прокаливании	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	MnO	CaO	MgO	SO ₃	P ₂ O ₅	K ₂ O	Na ₂ O
13,78	60,84	12,25	5,83	0,57	0,10	2,06	1,87	0,66	0,17	1,45	0,58
13,59	60,93	12,43	5,69	0,57	0,10	2,13	1,87	0,58	0,17	1,45	0,64
11,05	62,16	13,56	5,69	0,58	0,10	2,11	1,94	0,61	0,17	1,59	0,67
12,72	56,39	11,95	4,92	0,56	0,08	8,52	2,23	0,50	0,15	1,26	0,75
11,56	56,37	12,09	5,32	0,56	0,08	9,41	2,49	0,50	0,09	1,13	0,66
9,91	58,78	12,09	5,60	0,56	0,08	7,32	2,37	0,64	0,09	1,15	0,70
8,35	69,26	12,38	4,26	0,58	0,11	1,20	1,21	0,47	0,15	1,40	0,63
6,90	68,60	13,02	5,60	0,58	0,10	1,21	1,47	0,47	0,12	1,38	0,71
6,34	68,99	12,87	5,66	0,60	0,09	1,20	1,65	0,43	0,11	1,47	0,73
12,17	56,57	9,80	5,27	0,55	0,08	10,95	2,05	0,46	0,14	1,36	0,63
9,53	60,36	11,07	5,34	0,55	0,08	8,06	2,28	0,56	0,14	1,57	0,72
5,12	71,68	13,44	4,47	0,64	0,10	1,02	1,19	0,30	0,15	1,70	0,98
4,52	67,85	15,25	6,62	0,71	0,08	1,09	1,51	0,25	0,13	1,93	0,70
6,04	66,33	14,04	5,07	0,54	0,06	2,87	2,05	0,42	0,13	1,61	0,99
9,20	61,39	11,79	3,99	0,66	0,07	8,48	1,89	0,48	0,12	1,37	1,22
9,14	60,77	11,34	4,03	0,59	0,07	9,03	1,96	0,46	0,11	1,64	1,21
7,82	60,56	13,52	4,47	0,58	0,08	7,96	2,14	0,52	0,11	1,55	1,00
6,06	71,69	11,95	4,30	0,52	0,09	0,97	1,33	0,21	0,12	1,72	1,68
5,61	66,79	14,80	5,82	0,54	0,07	1,71	1,49	0,18	0,10	1,96	1,41
6,86	65,61	13,58	3,21	0,47	0,09	3,13	1,79	0,42	0,10	1,93	1,61
10,18	60,45	11,88	3,49	0,42	0,06	8,59	1,89	0,38	0,12	1,51	1,65
7,70	64,26	12,67	4,41	0,41	0,08	5,97	1,33	0,48	0,10	1,59	1,48
10,73	59,37	10,76	3,36	0,32	0,07	9,28	2,27	0,48	0,14	1,54	1,88
11,33	56,50	11,11	3,62	0,32	0,07	11,10	2,56	0,45	0,13	1,32	1,71
11,21	56,21	11,04	3,62	0,34	0,07	11,39	2,67	0,45	0,11	1,23	1,86
11,10	56,54	11,31	3,62	0,32	0,06	11,10	2,67	0,48	0,11	1,23	1,71
11,45	56,01	11,21	3,62	0,32	0,07	11,46	2,60	0,45	0,11	1,17	1,71

Пример вычисления. Требуется вычислить запас азота в гор. A₁, глубиной 0—8 см. Объемный вес горизонта почвы равен 1,34; содержание азота составляет 0,23%.

Запас в т/га = 1,34 · 8 · 0,23 = 2,47.

Оформление результатов валового анализа почв. Результаты валового анализа оформляют в виде сводной таблицы, образцом которой может служить табл. 13.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ КАТИНООБМЕННОЙ СПОСОБНОСТИ ПОЧВ

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 кислоты²¹⁵. 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 вытес-

²¹⁵ Поглощающим комплексом называют комплекс почвенных коллоидов, т. е. частиц диаметром меньше 0,0002 мм. Частицы 0,001—0,0002 мм также обладают заметной поглотительной способностью.

няют 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 СССР в пределах 5—70 мг·экв, за исключением торфяных почв, отличающихся весьма большой емкостью (табл. 16).

Емкость поглощения определяют с целью выявления величины 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%-

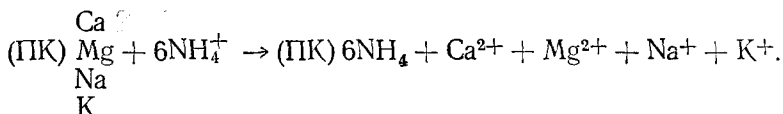
ного раствора BaCl_2 и перемешивают. В присутствии сульфат-иона выпадает белый осадок BaSO_4 ²¹⁶.

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 SO_4^{2-} 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.

ВЫТЕСНЕНИЕ ОБМЕННЫХ КАТИОНОВ АММОНИЙНЫМ ИОНОМ ХЛОРИСТОГО АММОНИЯ

Вытеснение обменных катионов аммонийным ионом 1,0 н. раствора NH_4Cl (метод Гедройца) 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 полутвердые 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 больше²¹⁷. Одновременно берут навеску для определения гигроскопической воды.

²¹⁶ 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.

²¹⁷ З. Г. Ильковская (1965) рекомендует устанавливать величину навески для вытеснения обменных катионов пробой со щавелевокислым аммонием: берут в стаканчик 1—2 г почвы, приливают 25 мл 1,0 н. NH_4Cl , перемешивают и фильтруют в пробирку. Приливают 1 мл насыщенного раствора $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ и кипятят 1 мин. Если выделится легкая муть от следов щавелевокислого кальция, для вытеснения берут 10—20 г почвы. В случае осадка берут 5—10 г, а при обильном осадке (сразу закрывает дно пробирки) достаточно взять 2,5 г почвы.

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

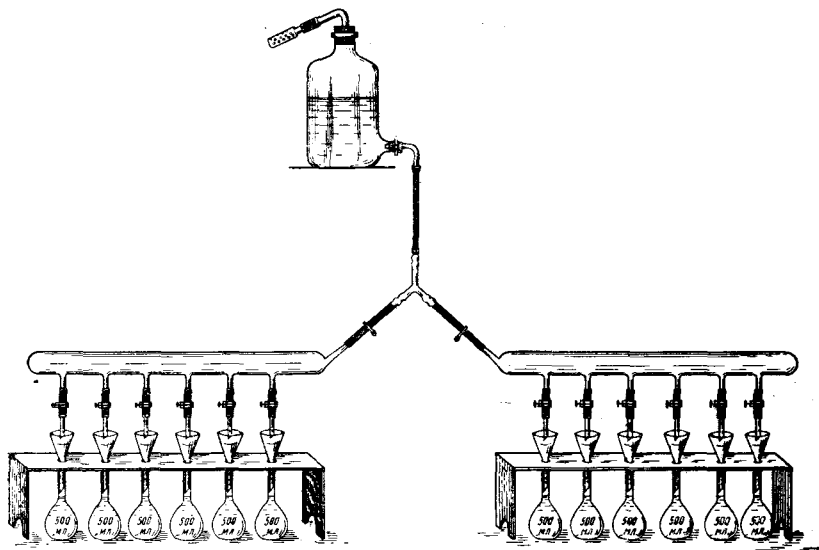


Рис. 70. Установка для автоматического вытеснения обменных катионов из почвы

высыхание фильтра сопровождается поднятием NH_4Cl к его краям²¹⁸. При массовых определениях вытеснение обменных катионов проводят на воронках с помощью установки для автоматического промывания почвы раствором соли (рис. 70). После того как фильтрата соберут примерно половину колбы, производят первую пробу на полноту вытеснения катионов.

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 рН 10 с добавкой гидроксиламинна. Перемешивают раствор и вносят металлндикатор 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

²¹⁸ В процессе вытеснения нельзя делать перерывов в несколько дней, так как подсыхание почвы способствует переходу в вытяжку необменных форм катионов.

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 гидроксилamina 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 больше²¹⁹ и вносят на каждый миллилитр взятой аликвотной части 0,5 мл 10%-ного раствора²²⁰ NaOH или KOH или соответствующее количество 20%-ного раствора щелочи и добавляют еще небольшой избыток, чтобы обеспечить величину pH среды $\geq 12,5$. Прибавляют мурексида 30—50 мг²²¹, 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 ($\text{мг} \cdot \text{экв}$) на 100 г почвы проводят в два приема: 1) сначала вычисляют процентное содержание определяемого иона; 2) процентное содержание перечисляют в миллиграмм-эквиваленты.

Процентное содержание обменного кальция вычисляют по формуле:

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

²¹⁹ 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).

²²⁰ В. А. Рабинович, О. В. Куровская. К методике комплексонометрического определения обменных кальция и магния. «Почвоведение», 1961, № 10, стр. 97—99. Большое количество щелочи при определении иона кальция в NH_4Cl -вытяжке требуется потому, что NH_4Cl в щелочной области обладает высокой буферностью.

²²¹ Определение кальция и магния из одной аликвотной части вытяжки можно провести по индикатору хром темно-синему.

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; g — 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 равно $\frac{0,0004008 \cdot 6,4 \cdot 500 \cdot 100}{2,6458 \cdot 100} \cdot 1,05 = 0,50 \% Ca^{2+}$,

где 0,0004008 — титр 0,01 М раствора комплексона III по кальцию (табл. 3). Содержание обменного кальция в *мг*·*экв* соответствует $49,9 \cdot 0,50 = 24,9$ *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 магния²²².

Бросают в раствор кусочек бумажки конго красного и прибавляют при перемешивании разбавленную HCl 1:1 до изменения красной окраски бумажки в сине-фиолетовую (pH 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 pH 10. Добавлять Na_2S и гидроксилламин нет необходимости, так как эти реактивы добавлены при титровании кальция. Если же проследить

²²² Для проверки можно взять другую аликвотную часть солевой вытяжки, оттитровать сумму $Ca+Mg$ по хромогену черному и вычислить содержание магния в ней по разности.

изменение окраски в точке эквивалентности невозможно, то следует добавить еще некоторое количество гидроксилamina²²³.

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

$$\frac{a \cdot T_{Mg} \cdot V \cdot 100}{e \cdot V_I} \cdot K = \% Mg^{2+},$$

где T_{Mg} — титр молярного раствора комплексона III по магнию (табл. 3). Другие обозначения те же, что и в формуле вычисления кальция. Пересчет содержания магния в *мг·экв* производят по формуле

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

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 (табл. 3). Содержание обменного магния в *мг·экв* равно $82,2 \cdot 0,1 = 8,2 \text{ мг·экв}$. 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, как описано на стр. 250—252.

²²³ В. А. Рабинович и О. В. Куровская (1961) 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.

Реактивы. 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 $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$.*

Раствор хранится не более 5 дней. Лучше пользоваться свежеприготовленным раствором.

3. *5%-ный водный раствор солянокислого гидроксилamina $\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$.* Вместо водного раствора можно пользоваться сухим препаратом — кристаллическим гидроксиламином. Гидроксиламин не мешает титрованию комплексом 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; имеется в продаже и может быть приготовлена, как описано на стр. 204.*

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

гидроксиламина 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 + NH_4Cl = почва- NH_4 + HCl . Соляная кислота растворяет часть полуторных окислов, присутствие которых в растворе осложняет комплексометрическое определение кальция и магния. А. А. Поповцева²²⁴ рекомендует связать железо добавкой 2 мл триэаноламина, разбавленного 1:10, и титровать сумму $\text{Ca} + \text{Mg}$ по хромогену черному. Наши наблюдения показали, что титрование в присутствии триэаноламина возможно лишь по металл-индикатору метилтимоловому синему, так как хромоген разрушается комплексом железа с триэаноламином.

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.

²²⁴ А. А. Поповцева. Комплексометрическое определение обменных оснований Ca и Mg в NH_4Cl -вытяжках. «Тр. Коми фил.-ла АН СССР», 1965, № 14, стр. 139—142.

Нейтрализуют кислоту по бумажке конго и проводят комплексно-нометрическое титрование²²⁵.

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 движением 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 (стр. 230).

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

Вытеснение обменных катионов 1,0 н. раствором $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ (метод Шолленбергера) происходит по схеме, представленной на стр. 266.

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 комплексно-нометрически, а натрий и калий (если требуется) пламеннофотометрическим методом.

Выполнение определения. Отвешивают в стаканчике на аналитических весах 2—20 г почвы, просеянной через сито с отверстия-

²²⁵ Если раствор перенесен в мерную колбу, для титрования берут aliquотную часть.

ми диаметром 1 мм. Глинистые и богатые перегноем почвы берут в количестве 2—2,5 г, супесчаные и песчаные — в количестве 20 г и больше²²⁶. 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 катионов²²⁷ 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 досуха²²⁸.

Сухой остаток подсушивают, а затем прокаливают 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 температура²²⁹.

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 и дальше поступают, как описано на стр. 268—270.

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

²²⁶ Величину навески почвы лучше установить качественной пробой на кальций со щавелевокислым аммонием как описано в предыдущем методе, с той разницей, что для вытеснения обменных оснований из взятой пробы почвы (1—2 г) в данном случае используют 1,0 н. раствор ацетата аммония.

²²⁷ Пробу на полноту вытеснения обменных катионов производят не ранее, как соберут фильтрат в объеме немного больше половины мерной колбы. Пробу делают щавелевокислым аммонием и дополнительно хромогеном черным.

²²⁸ Можно выпаривать весь фильтрат вытяжки по частям одновременно с вытеснением обменных катионов. В этом случае фильтрат собирают в химический стакан, выпаривают и прокаливают в чашке, а прокаленный остаток растворяют в мерную колбу и затем берут аликвотные части для определений.

²²⁹ Органические вещества можно разложить царской водкой, но нельзя применять перекись водорода, так как H_2O_2 содержит значительное количество P_2O_5 , мешающее комплексонометрическому определению кальция и магния.

$pH \geq 12,5$ и pH 10 должен быть значительно уменьшен с учетом величины аликвотной части и степени ее разбавления. Величину pH 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.

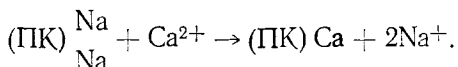
Реактивы. 1. 1,0 н. раствор CH_3COONH_4 с pH 7,0. Раствор можно приготовить из соли ацетата аммония из расчета 77,08 г CH_3COONH_4 на 1 л. В приготовленный раствор добавляют NH_4OH до pH 7,0, после чего раствор проверяют на содержание Ca^{2+} и Mg^{2+} , а также Na^+ и K^+ , если последние будут определяться 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.

2. Другие необходимые реактивы указаны на стр. 271—272.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОБМЕННОГО НАТРИЯ В СОЛОНЦЕВАТЫХ ПОЧВАХ ПО МЕТОДУ АНТИПОВА-КАРАТАЕВА И МАМАЕВОЙ²³⁰

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.

²³⁰ И. Н. Антипов-Каратаев и Л. Я. Мамаева. О доступных лабораторных методах определения степени солонцеватости почвы. «Почвоведение», 1955, № 8, стр. 61—65.

Выполнение определения. 5—10 г почвы²³¹, пропущенной через сито с отверстиями диаметром 0,25 мм, помещают в колбу емкостью 250—500 мл и прибавляют точно 200 мл титрованного (насыщенного) раствора $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Колбу закрывают пробкой, несколько раз взбалтывают и оставляют стоять 24—48 час. 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 осадка²³².

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 прозрачного²³³ фильтрата, помещают в коническую колбу и титруют избыток щелочи 0,1 н. раствором HCl по метиловому оранжевому.

По количеству оставшейся в растворе щелочной смеси находят количество Ca^{2+} в осадке CaCO_3 и по разности — количество обменного натрия в исследуемом растворе²³⁴.

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. $22,5 \times 2 = 45$ мл. Это количество миллилитров будет затрачено на весь раствор в объеме 200 мл.

²³¹ При содержании обменного натрия 15—20 мг·экв и выше берут 5 г, при меньшем содержании натрия навеску увеличивают до 10 г.

²³² 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.

²³³ Фильтрат должен быть совершенно прозрачен, иначе прошедший через фильтр CaCO_3 также будет титроваться кислотой.

²³⁴ 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.

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 $25 \times 2 \times 0,1 = 5$ 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 $0,9 \times 20 = 18$ мг·экв $\times K$ (коэффициент пересчета на сухую навеску). Внося поправку на общую щелочность, получим:

$$18 - 3 = 15 \text{ мг·экв} \times K \text{ обменного натрия,}$$

где K — коэффициент пересчета на сухую навеску.

Реактивы. 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 бутыл и приливают соответствующее количество дистиллированной воды.

Дают стоять 3—4 час 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.

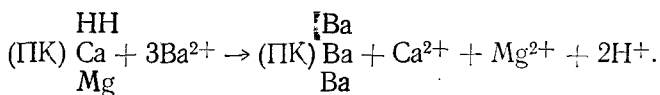
2. *Щелочная смесь.* Приготавливают по отдельности точно 0,1 н. раствор Na_2CO_3 и NaOH , смешивают эти растворы в отношении 2 объема Na_2CO_3 и 1 объем NaOH .

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.

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 Аскинази²³⁵ разработали данный метод для определения емкости поглощения ненасыщенных основаниями почв. Грабаров и Уварова²³⁶ ввели предварительное разрушение карбонатов в карбонатных почвах и снизили концентрацию BaCl_2 до 0,1 н.; кроме того, для вытеснения применили забуференный раствор этой соли с рН 6,5.

Применение забуференного 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 забуференным раствором BaCl_2 с рН 6,5, постепенно перенося почву на фильтр и продолжая насыщение ее барием на воронке²³⁷.

Насыщение ведут до тех пор, пока окраска пробы фильтрата от индикатора бромтимолового синего не перестанет заметно отли-

²³⁵ Е. В. Бобко и Д. Л. Аскинази. Об определении емкости поглощения и ненасыщенности почв. «Тр. Научн. ин-та удобр.», 1925, вып. 26, стр. 1—42.

²³⁶ П. Г. Грабаров и З. А. Уварова. Новый метод определения емкости карбонатных почв с помощью буферного раствора хлористого бария. «Почвоведение», 1940, № 9, стр. 61—69.

²³⁷ Для вытеснения всех обменных катионов, включая и H -ион раствор BaCl_2 должен быть забуферен при рН 7,0.

чатся 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 беззольный фильтр, отмывают от избытка H_2SO_4 горячей водой, подкисленной 10 %-ным раствором HCl . Осадок подсушивают, озолотят и прокаливают при температуре не выше 750°.

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, как рекомендуют это делать Н. И. Горбунов и Е. Д. Зайцева²³⁸.

Реактивы. 1. Раствор BaCl_2 с pH 6,5. На технических весах отвешивают 78,37 г $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, 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 $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, перемешивают и контролируют pH полученного раствора по универсальной индикаторной бумажке. Если уксуснокислый барий имеется в виде готовой соли, указанный раствор готовят прибавлением к 10 л дистиллированной водой 68 г $\text{Ba}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ и 61 г $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

По Никольскому, Парамоновой и Малиновской 10 л раствора BaCl_2 с pH 6,5 получают добавлением малеиновой кислоты $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4$. В этом случае 122 г $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и 5,8 г малеиновой кислоты растворяют в 10 л дистиллированной воды и прибавляют около 900 мл 0,1 н. раствора $\text{Ba}(\text{OH})_2$, 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. Бушуевой²³⁹ 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

²³⁸ Н. И. Горбунов и Е. Д. Зайцева. Об ошибках, допускаемых при определении емкости поглощения катионов почвами, осадками водоемов и минералами. «Почвоведение», 1968, № 3, стр. 117—120.

²³⁹ А. А. Поповцева, Е. Н. Бушуева. Комплексонометрическое определение емкости поглощения почв. «Агрохимия», 1968, № 2, стр. 117—121.

Формула расчета для молярного раствора комплексона дана автором данного руководства.

5 М 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:

$$\frac{a \cdot T_{\text{Ba}} \cdot V \cdot 100}{2 \cdot V_1} \cdot K = \% \text{Ba} \cdot 14,56 = \text{мг} \cdot \text{экв} \text{ бария},$$

где T_{Ba} — титр молярного раствора комплексона III по бария (табл. 3).

14,56 — коэффициент пересчета процентного содержания Ba^{2+} в мг·экв. Остальные обозначения указаны на стр. 269.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЕМКОСТИ ПОГЛОЩЕНИЯ СОЛОНЦЕВАТЫХ ПОЧВ ПО МЕТОДУ АНТИПОВА-КАРАТАЕВА И МАМАЕВОЙ²⁴⁰

Метод состоит в насыщении почвы натрием путем обработки навески 0,5 н. раствором NaCl и последующим определением натрия гипсовым методом, описанным на стр. 276—277.

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

Выполнение определения. Навеску почвы 5—10 г²⁴¹ 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.

²⁴⁰ И. Н. Антипов-Каратаев и Л. Я. Мамаева. О доступных лабораторных методах определения степени солонцеватости почв. «Почвоведение», 1955, № 8.

²⁴¹ 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.

Реактивы. 1. 0,5 н. раствор NaCl . На технических весах отвешивают навеску ч. д. а. 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.

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:

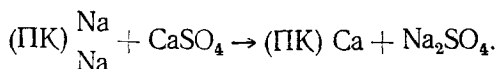
солонец	свыше 20%
солонцеватая	10—20%
слабосолонцеватая	5—10%

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.

Вычисление доз гипса для гипсования солонцов и солонцеватых почв

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 со-

лонцов 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 поглощения²⁴². Количество гипса, необходимого для замены избытка обменного натрия кальцием, вычисляют по формуле²⁴³:

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

где Na — содержание обменного натрия в $mg \cdot экв$ на 100 г почвы, T — емкость поглощения в $mg \cdot экв$ на 100 г почвы, H_h — глубина пахотного слоя в cm ; 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 ($\text{Na} - 0,05 T$) $mg \cdot экв$ на 100 г почвы.

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

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

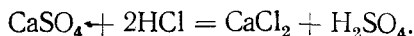
Вычисленную по содержанию обменного натрия дозу гипса следует перечислить в t/ga того материала, который будет применяться для гипсования. Так как в различных материалах, используемых для гипсования, содержание сульфата кальция различно, вычисление количества удобрения производят по формуле:

$$\text{количество удобрений} = \frac{\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \cdot 100}{\% \text{ CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \text{ в удобрении}} \cdot \frac{1}{m/ga}$$

Содержание $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ в удобрении определяют по нижеописанной методике.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ГИПСА В ПОЧВЕ

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



²⁴² Слабосолонцеватые почвы, содержащие 5—10% обменного натрия, в условиях орошения можно улучшить травосеянием на фоне специальной мелиоративной (глубокой) обработки.

²⁴³ Агрономическая химия. М., Сельхозгиз, 1954, стр. 319.

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. Из образца почвы, растертого в халцедоновой, агатовой или яшмовой ступке и пропущенного через сито с отверстиями диаметром 0,25 мм, отвешивают на аналитических весах 1—5 г почвы²⁴⁴, помещают в химический стакан, заливают 100 мл 0,2 н. раствора HCl , тщательно перемешивают и оставляют стоять до следующего дня.

На другой день декантируют раствор через плотный фильтр и многократно промывают почву декантацией той же кислотой, пока проба стекающей с воронки жидкости не даст отрицательных показаний на SO_4^{2-} . Первую пробу следует делать не раньше, чем будет получено 300 мл фильтрата.

Пробу на SO_4^{2-} производят прибавлением к 5—10 мл фильтрата нескольких капель 10%-ного раствора BaCl_2 , затем пробу в пробирке доводят до кипения и оставляют на 2 час.

Приливают новую порцию 0,2 н. раствора HCl перемешивают содержимое стакана стеклянной палочкой, дают главной массе взвешенных частиц осесть на дно и только после этого декантируют раствор. Фильтрат²⁴⁵ концентрируют до объема 150—200 мл и осаждают SO_4^{2-} .

Вес прокаленного осадка BaSO_4 пересчитывают на SO_4^{2-} умножением на коэффициент 0,411.

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.

Реактивы. 1. 0,2 н. раствор HCl .

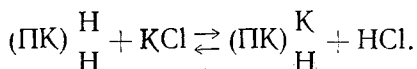
2. 10%-ный раствор $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

²⁴⁴ Если почва очень богата гипсом, берут 0,2—1,0 г.

²⁴⁵ 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 полуторные окислы и только после этого осадить SO_4^{2-} или определить сульфат-ион объемным методом (комплексометрически или с металлиндикатором нитхромазо, стр. 410).

ОПРЕДЕЛЕНИЕ pH СОЛЕВОЙ ВЫТЯЖКИ КИСЛЫХ ПОЧВ

Определение pH солевой вытяжки является первоочередным приемом исследования кислых почв, основанным на вытеснении обменного водорода 1,0 н. раствором KCl при pH 5,6—6,0 по схеме:



По величине pH солевой вытяжки выявляют степень кислотности почв²⁴⁶ и в зависимости от нее устанавливают дозы извести (стр. 308), необходимые для нейтрализации обменной кислотности²⁴⁷. Величина pH солевой вытяжки позволяет наметить пути дальнейших исследований кислых почв. Так, в почвах с pH < 5 проводят определение содержания подвижного алюминия, а в почвах с pH 4,5 и ниже, кроме того, проводят количественное определение обменной кислотности титрованием щелочью с целью выявления наиболее кислых почв.

Приготовление солевой вытяжки

Отвешивают на технических весах 20 г (можно меньше) воздушно-сухой (или сырой) почвы и помещают в сухую чистую колбу емкостью 100 мл²⁴⁸.

Приливают 50 мл 1,0 н. раствора KCl²⁴⁹, закрывают чистой пробкой и энергично встряхивают 5 мин. Отмеривать 1,0 н. раствор KCl удобно дозатором емкостью 50 мл (рис. 71). Через 10—15 мин после встряхивания, когда большая часть почвы осядет на дно, пробку приподнимают и дают стечь жидкости, задержавшейся между пробкой и стеклом. Снова закрывают колбу проб-

²⁴⁶ В зависимости от величины pH, т. е. концентрации водородных ионов, реакция почв может быть кислой, нейтральной или щелочной.

Реакция почвы	pH	[H ⁺] г/л
Очень сильноокислая	3	0,001 = 10 ⁻³
Сильноокислая	4	0,0001 = 10 ⁻⁴
Кислая	5	0,00001 = 10 ⁻⁵
Слабоокислая	6	0,000 001 = 10 ⁻⁶
Нейтральная	7	0,000 000 1 = 10 ⁻⁷
Слабощелочная	8	0,000 000 01 = 10 ⁻⁸
Щелочная	9	0,000 000 001 = 10 ⁻⁹

Как показывают концентрации H⁺-ионов, почва с pH 4 в 10 раз кислее почвы с pH 5 и в 100 раз кислее почвы с pH 6.

²⁴⁷ Дозы извести для нейтрализации всей почвенной кислотности устанавливают по величине гидролитической кислотности с учетом степени насыщенности почв основаниями.

²⁴⁸ При поточном методе берут 30 г воздушно-сухой почвы и приливают 75 мл 1,0 н. раствора KCl, соблюдая отношение 1:2,5.

²⁴⁹ При навеске почвы меньше 20 г количество раствора уменьшают, соответственно отношению 1:2,5.

кой и, наклоняя колбу, смывают отстоявшейся жидкостью частицы почвы со стенок колбы. Если это не удастся сделать за один прием, минут через 10 повторяют смывание еще раз, после чего колбу оставляют стоять 18—24 час.

По истечении срока отстаивания берут пипеткой часть раствора (фильтровать нельзя, так как фильтр может изменить реакцию

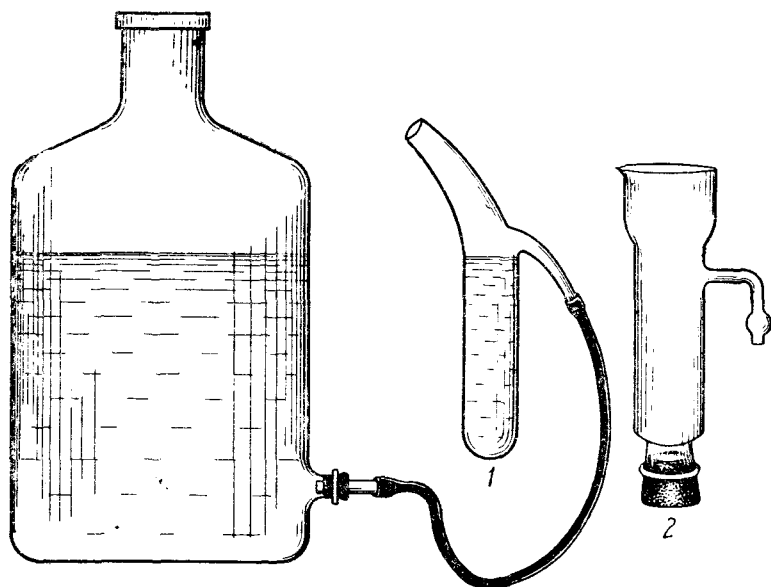


Рис. 71. Дозаторы для отмеривания растворов: 1 — ВИУА; 2 — Грабарова

вытяжки) и определяют рН потенциметрически или колориметрическим методом (по Алямовскому).

Реактивы. 1,0 н. раствор KCl с рН 5,6—6,0. Отвешивают на технических весах 75 г KCl (ч. д. а. или ч.) и растворяют примерно в 300—400 мл воды, фильтруют в измерительный цилиндр и доводят объем раствора водой до 1 л. Переливают раствор в склянку, перемешивают, берут 5—10 мл в чистую пробирку и проверяют рН индикатором Алямовского. Если рН меньше 5,6, раствор подщелачивают несколькими каплями щелочи; если рН больше 6,0, подкисляют соляной кислотой и таким путем доводят рН до заданной величины²⁵⁰.

²⁵⁰ Исследования Н. Д. Пустовойтова (1939) и Н. И. Алямовского (1955) показали, что колебания рН 1,0 н. раствора в пределах 5,1—7,6 не отражаются на величине рН солевых вытяжек из почв. Однако за стандарт лучше брать значение рН равное 5,6—6,0.

Колориметрическое определение рН по Алямовскому

Для определения рН солевых и водных вытяжек из почв, а также в любых бесцветных или слабоокрашенных жидкостях в интервале рН 4,0—7,8, Алямовским сконструирован прибор (прибор ВИУАА), представленный на рис. 72.

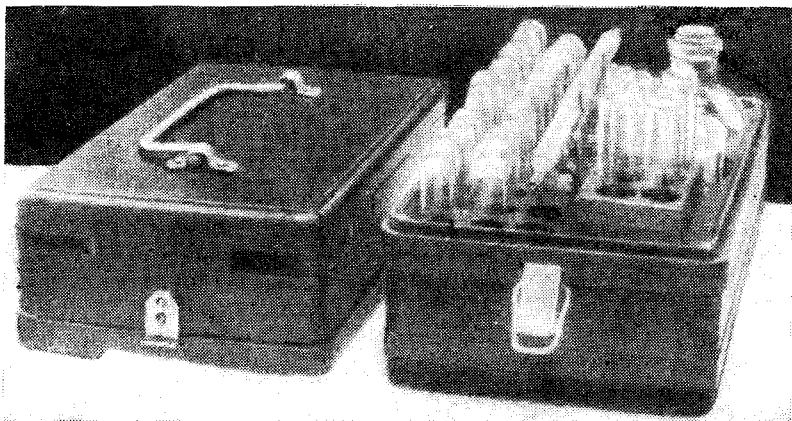


Рис. 72. Прибор Алямовского со шкалой из смеси минеральных солей

Прибор Алямовского состоит из следующих частей²⁵¹: 1) склянки из темного стекла емкостью 100 мл с комбинированным индикатором, позволяющим определять концентрацию водородных ионов в интервале рН 4,0—8,0; 2) невыцветающей стандартной шкалой для значения рН от 4,0 до 7,8 с интервалами в 0,2 рН; эталонами шкалы являются 20 ампул с окрашенными растворами минеральных солей; 3) пипетки емкостью 5 мл для отмеривания анализируемой жидкости; 4) пипетки емкостью 0,3 мл для отмеривания комбинированного индикатора; 5) компаратора с шестью пробирками; 6) склянки с 1,0 н. раствором КСl и нескольких пробирок с сухим КСl для приготовления этого раствора.

Выполнение определения. Чистой пипеткой из прибора берут небольшое количество отстоявшейся прозрачной вытяжки и обмывают ею одну из пробирок, имеющихся в компараторе. Пипетку вторично погружают в вытяжку и набирают раствор для колориметрирования.

²⁵¹ Н. И. Алямовский. Инструкция к прибору Н. И. Алямовского для определения кислотности почвы. Саратов, 1957.

Просто и удобно брать раствор пробиркой с небольшим боковым отверстием на высоте, соответствующей объему, равному 5 мл, как предложено В. М. Клычниковым (рис. 73).

Раствор для колориметрирования должен быть совершенно прозрачным. Из компаратора берут пробирку, ополоснутую испытуемой жидкостью и выливают в нее отмеренный объем вытяжки. Маленькой пипеткой приливают соответствующее количество комбинированного индикатора²⁵².

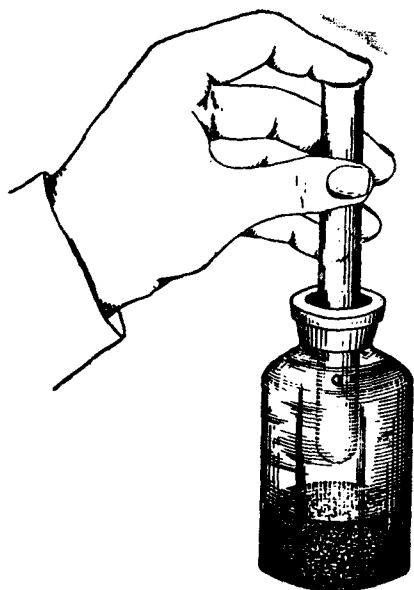


Рис. 73. Взятие солевой вытяжки пробиркой с боковым отверстием

Перемешивают индикатор с вытяжкой легким встряхиванием, не закрывая отверстие пробирки, чтобы не загрязнить раствор. Пробирку с окрашенной вытяжкой помещают в среднее переднее гнездо компаратора, а в крайние гнезда ставят эталоны pH с близкой окраской. Сравнивая окраску раствора (рис. 74), подбирают эталон pH, окраска которого одинакова с окраской испытуемой вытяжки, и таким путем узнают величину pH этой вытяжки.

Реактивы. *Двухкомпонентный комбинированный индикатор*²⁵³. Смешивают 1 часть 0,02%-ного раствора метилового красного с 2 частями 0,04%-ного раствора бромтимолового синего. Послед-

ний раствор приливают к первому при периодическом помешивании.

Проверяют показания приготовленного индикатора по буферным смесям с точно установленными значениями pH. Чаще всего несовпадение окрасок наблюдается при pH 4—5. Прибавлением небольшого количества метилового красного указанный недостаток удастся исправить. Через 6—7 месяцев после изготовления индикатора его следует периодически (раз в 3—4 недели) проверять на правильность показаний. Хранить индикатор и исходные растворы следует в склянках коричневого стекла с притертой пробкой в прохладном месте. Исходные растворы готовят следующим образом.

0,02%-ный раствор индикатора метилового красного 0,1 г метилового красного после растирания в агатовой ступке растворяют

²⁵² На объем 2,5 мл вносят 0,15 мл, на 5 мл — 0,3 мл, на 10 мл — 0,6 мл комбинированного индикатора Алямовского.

²⁵³ Н. И. Алямовский. О комбинированном индикаторе к прибору для определения кислотности почв. «Земледелие», 1955, № 6, стр. 120—121.

в 300 мл этилового спирта²⁵⁴. Добавляют 7,4 мл 0,05 н. раствора NaOH или соответствующее количество раствора щелочи другой нормальности (для перевода индикатора в растворимую натриевую соль). Доводят раствор дистиллированной водой в мерной колбе емкостью 500 мл до метки и получают 0,02 %-ный раствор.

0,04 %-ный раствор индикатора бромтимолового синего. 0,4 г бромтимолового синего растворяют в 208 мл этилового спирта, добавляют 12,8 мл 0,05 н. раствора NaOH, доводят дистиллированной водой до 1 л, перемешивают и получают 0,04 %-ный раствор индикатора.

Растворы указанных индикаторов готовят на этиловом спирте-ректификате. Гидролизный спирт для их растворения непригоден по той причине, что он кислый и потому изменяет окраску индикаторов.

Примечание. Для приготовления невыцветающей пробирочной шкалы необходимо иметь 4 исходных раствора. Три из них готовят на 1 %-ной соляной кислоте: $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ — 59,5 г/л; $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ — 45,05 г/л; $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ — 400 г/л. Четвертый раствор $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ — 200 г/л готовят на 1 %-ной серной кислоте. Смешивание указанных растворов для получения невыцветающей шкалы проводят в количествах, приведенных в табл. 14.

Поскольку соли для приготовления невыцветающей шкалы могут различаться по содержанию кристаллизационной воды, и оттенок их окраски поэтому несколько меняется, окраску каждого эталона следует проверить по окраске буферной смеси. Величину pH буферных смесей следует предварительно проверить потенциометром.

Из буферных смесей лучше пользоваться фосфатно-цитратной буферной смесью. Для приготовления окрашенных буферных растворов в сухие чистые пробирки одинакового диаметра помещают по 10 мл фосфатно-цитратной смеси. В каждую пробирку приливают по 0,6 мл комбинированного индикатора и полученную окра-



Рис. 74. Сравнение окраски растворов с помощью компаратора

²⁵⁴ Растворение метилового красного в 300 мл этилового спирта обеспечивает получение комбинированного индикатора лучшего качества, чем растворение в 100 мл, рекомендованное автором ранее (1939).

ску сравнивают с эталонами невыцветающей шкалы, приготовленной по табл. 14.

Таблица 14

Соотношение солей Fe, Co и Cu в искусственной эталонной шкале рН Алямовского (в миллилитрах исходных растворов)

рН	CoCl ₂	FeCl ₃	CuCl ₂	CuSO ₄	H ₂ O	рН	CoCl ₂	FeCl ₃	CuCl ₂	CuSO ₄	H ₂ O
4,0	9,60	0,30	—	—	0,10	6,2	1,40	5,50	0,25	—	2,85
4,2	9,15	0,45	—	—	0,40	6,4	1,40	5,00	0,40	—	3,20
4,4	8,05	0,65	—	—	1,30	6,6	1,40	4,20	0,70	—	3,70
4,6	7,25	0,90	—	—	1,85	6,8	1,90	3,05	1,00	0,40	3,65
4,8	6,05	1,50	—	—	2,45	7,0	1,90	2,50	1,05	1,15	3,40
5,0	5,25	2,80	—	—	1,95	7,2	2,10	1,80	1,75	1,10	3,25
5,2	3,85	4,00	—	—	2,15	7,4	2,20	1,60	1,80	1,90	2,50
5,4	2,60	4,70	—	—	2,70	7,6	2,20	1,10	2,25	2,20	2,20
5,6	1,65	5,55	—	—	2,80	7,8	2,20	1,05	2,20	3,10	1,45
5,8	1,35	5,85	0,05	—	2,75	8,0	2,20	1,00	2,10	4,00	0,70
6,0	1,30	5,50	0,15	—	3,05	—	—	—	—	—	—

В случае расхождения окрасок в минеральную смесь добавляют несколько капель той или иной соли, чтобы уравнять окраску минеральной смеси с окраской буферной.

После того как окраска смеси минеральных солей будет проверена во всех пробирках, пробирки закрывают сухими чистыми пробками и заливают менделеевской замазкой или запаивают в виде ампулы. Изготовление ампулы для шкалы минеральных солей показано на рис. 75.

Обозначения величины рН на эталонах цветной шкалы лучше делать черным асфальтовым лаком.

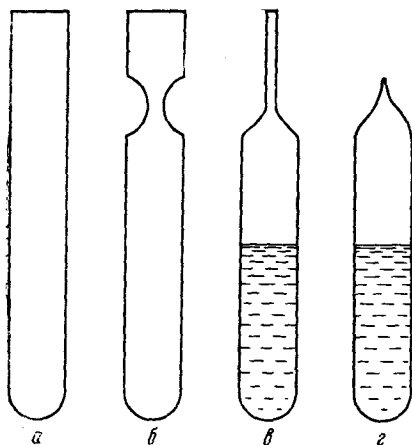


Рис. 75. Изготовление ампулы: а — пробирка с правильно запаянным дном; б — шейка на пробирке; в — оттянутый верхний конец пробирки; г — правильно запаянный верхний конец пробирки

Колориметрическое определение кислотности торфа и заболоченных почв²⁵⁵

Ввиду большой влагоемкости торфа солевую и водную вытяжку из него готовят при отношении 1:25. При использовании BaSO₄, для осветления вытяжек из заболоченных почв,

²⁵⁵ Н. И. Алямовский. Колориметрический метод определения кислотности торфяных и заболоченных почв. «Тр. ВИУАА», 1955, вып. 31, стр. 550—557.

вытяжку готовят при обычном отношении 1:2,5. В этом случае сульфат бария берут в половинном количестве по отношению к весу почвы или больше, в зависимости от степени окрашенности и мутности вытяжки.

Величина pH в солевой вытяжке из торфа позволяет выявить его кислотность и установить его генезис: pH 2,5—4,0 характерна для торфа верхового болота; pH 4,0—6,0 — для переходного и pH 4,5—7,5 — для низинного.

Выполнение определения. Берут 0,6 г воздушно-сухого торфа и 1,2 г BaSO_4 , помещают в пробирку диаметром 1,5—2 см, приливают 15 мл 1,0 н. раствора KCl, закрывают чистой пробкой, взбалтывают 5 мин и ставят в штатив для отстаивания.

Через 1—2 час стеклянной ложечкой снимают всплывшие на поверхность частицы торфа и пену. В тех образцах, где всплывшие частицы образуют слой толщиной больше 3—5 мм, что наблюдается при работе с малозольными и пересушенными образцами торфа²⁵⁶, через 1—2 час после первого взбалтывания проводят повторное взбалтывание и через полчаса после него снимают всплывшие на поверхность вытяжки частицы торфа.

Наклоняя пробирку, смывают отстоявшейся жидкостью частицы торфа и BaSO_4 , прилипшие к стенкам пробирки; пробирку помещают в штатив и оставляют стоять до следующего дня. Если BaSO_4 недостаточно для обесцвечивания и осветления вытяжки, следует внести еще 1—2 г или больше (в зависимости от окрашенности и мутности вытяжки), затем содержимое пробирки перемешивают 3—4 мин и оставляют стоять 18—24 час.

На следующий день пипеткой берут бесцветную прозрачную вытяжку и проводят колориметрическое определение pH прибором Алямовского или по шкале Таубе. Если вытяжка слегка окрашена или мутна, сравнение проводят в компараторе, помещая в гнезде за эталонами пробирки с вытяжкой без индикатора, а за пробиркой с окрашенной индикатором вытяжкой — пробирку с дистиллированной водой.

Реактивы. 1. 1,0 н. раствор KCl pH 5,6—6,0 стр. 286.

2. BaSO_4 ч. д. а. Реактив не должен смещать реакцию дистиллированной воды больше, чем на 0,2—0,3 pH, и не должно содержать Cl^- . Загрязненный реактив промывают дистиллированной водой до удаления примесей. Реактив можно приготовить, приливая к раствору BaCl_2 (при помешивании) разбавленную H_2SO_4 . Осадок декантируют, отфильтровывают, промывают горячей водой до удаления Cl^- и высушивают в сушильном шкафу.

Примечание. Поскольку комбинированный индикатор Алямовского непригоден для определения кислотности в интервале pH 2,0—4,0, для окрашивания вытяжек из торфов верховых болот пользуются индикаторами тимоловым синим и метиловым оранжевым.

²⁵⁶ Поскольку сухой торф плохо смачивается, определение лучше проводить на сырых образцах.

При сравнении с тимоловым синим (0,5 мл индикатора на 10 мл испытуемого раствора) для указанных величин рН берут следующие соотношения минеральных солей и воды (в мл):

рН	2,0	2,2	2,4	2,6	2,8
CoCl ₂	3,2	2,2	1,9	1,6	1,3
FeCl ₃	0,8	1,8	2,2	2,7	3,0
H ₂ O	6,0	6,0	5,9	5,7	5,7

Для сравнения с метиловым оранжевым (0,3 мл индикатора на 10 мл испытуемого раствора):

рН	3,0	3,2	3,4	3,6	3,8	4,0	4,2	4,4
CoCl ₂	8,1	7,5	6,5	5,8	4,8	4,0	3,4	2,8
FeCl ₃	0,3	0,6	1,0	1,9	2,9	4,0	5,0	5,8
H ₂ O	1,6	1,9	2,5	2,3	2,3	2,0	1,6	1,4

Исходными растворами солей для составления вышеуказанных смесей являются: 1) CoCl₂·6H₂O в концентрации 59,497 г на 1 л 1%-ного раствора HCl и 2) FeCl₃·6H₂O в концентрации 45,054 г на 1 л 1%-ного раствора HCl.

Растворы индикаторов готовят следующим образом: а) 0,1 г тимолового синего растворяют в 52 мл 95%-ного спирта, к которому добавляют 3,4 мл 0,05 н. раствора NaOH. Раствор помещают в мерную колбу емкостью 250 мл, доводят дистиллированной водой до метки и перемешивают; б) 0,1 г метилового оранжевого растворяют в 25 мл воды. Раствор переливают в мерную колбу емкостью 250 мл, доводят дистиллированной водой до метки и перемешивают.

Колориметрическое определение рН трехкомпонентным индикатором Круминьша

Кроме двухкомпонентного индикатора Алямовского величину рН в водных и солевых вытяжках из почв можно определить трехкомпонентным индикатором Круминьша²⁵⁷. Этот индикатор особенно пригоден для исследования южных почв, так как область изменения окраски его соответствует рН 4,0—9,6.

По составу индикатор Круминьша отличается от индикатора Алямовского тем, что содержит кроме двух индикаторов, которые использует Алямовский, еще третий индикатор — тимоловый синий, интервал изменения окраски которого равен рН 8,0—9,6.

Трехкомпонентный индикатор Круминьша готовят следующим образом:

1) 0,1 г индикатора метилового красного растворяют в 100 мл этилового спирта ректификата²⁵⁸. К раствору прибавляют 7,4 мл

²⁵⁷ К. А. Круминьш. Полевые и скоростные агрохимические методы анализа почв. Сб. «Методы агрохимического исследования почв». Рига, 1955.

²⁵⁸ Спирт должен быть ректификат потому, что гидролизный спирт подкисляет раствор.

0,05 н. раствора NaOH или КОН и доводят объем раствора до 500 мл дистиллированной прокипяченной водой.

2) 0,4 г индикатора бромтимолового синего растворяют в 200 мл этилового спирта ректификата. К раствору прибавляют 12,8 мл 0,05 н. раствора NaOH или КОН и доводят дистиллированной прокипяченной водой до 1 л.

3) 0,4 г индикатора тимолового синего растворяют в 200 мл этилового спирта ректификата. К раствору прибавляют 17,2 мл 0,05 н. раствора NaOH или КОН и доводят раствор прокипяченной дистиллированной водой до 1 л.

Полученные растворы смешивают и получают 2500 мл трехкомпонентного индикатора или же растворы используемых индикаторов хранят отдельно и смешивают по мере надобности в отношении 1:2:2, т. е. берут 1 часть метилового красного, 2 части бромтимолового синего и 2 части раствора тимолового синего. Индикатор должен быть зеленовато-желтого цвета. Если окраска иная, к раствору добавляют несколько капель сильно разбавленного раствора щелочи (в случае желтой или красной окраски) или кислоты в случае синей или синевато-зеленой окраски, добываясь требуемой окраски.

Хранить трехкомпонентный индикатор или исходные растворы индикаторов следует в склянках из коричневого стекла с хорошо притертыми пробками в темном и прохладном месте.

Для определения pH солевой вытяжки на каждый литр приготовленной смеси индикаторов прибавляют 74,56 г х. ч. KCl.

Цветной шкалой для трехкомпонентного индикатора в интервале pH 4,0—8,0 служит шкала Алямовского, а для индикатора тимолового синего, т. е. для интервала pH щелочного ряда следует приготовить следующую шкалу из минеральных солей (табл. 15).

Таблица 15

Цветная шкала тимолового синего в интервале pH 8,2—9,4

pH	Раствор. мл						Дистиллированная вода
	0,5 н. Со	0,5 н. Fe	0,5 н. Cu	0,05 н. Cr	0,01 н. CrO ₃	пиридин	
8,2	0,91	0,95	1,45	0,42	—	—	1,27
8,4	1,20	0,60	2,60	—	—	—	0,60
8,6	1,21	0,25	3,54	—	—	—	—
8,8	1,10	—	0,45	—	3,0	10,0	до 25
9,0	1,55	—	0,60	—	1,6	10,0	» 25
9,2	1,40	—	0,60	—	—	10,0	» 25
9,4	2,70	—	0,90	—	—	10,0	» 25

Для шкалы готовят растворы следующих солей квалификации ч. д. а.:

1) 0,5 н. раствор хлористого кобальта. Растворяют 59,497 г $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ в 1%-ном растворе HCl и доводят дистиллированной водой до 1 л.

2) 0,5 н. раствор хлорного железа. Растворяют 45,054 г $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ в 1%-ном растворе HCl и доводят дистиллированной водой до 1 л.

3) 0,5 н. раствор хлорида меди. Растворяют 42,630 г $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ в 1%-ном растворе HCl и доводят дистиллированной водой до 1 л.

4) 0,05 н. раствор хромовокалиевых квасцов. Растворяют 24,97 г $\text{KCr}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ в 0,5%-ном растворе HCl и доводят дистиллированной водой до 1 л.

5) 0,01 н. раствор бихромата калия. Берут 30 мл 0,1 н. раствора бихромата калия $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, нейтрализованного 0,1 н. KOH или NaOH , и разбавляют дистиллированной водой до 300 мл.

6) Раствор пиридина. Берут 40 мл пиридина и разбавляют дистиллированной водой до 1 л.

Растворы смешивают в количествах, указанных в табл. 15. Окраску приготовленной цветной шкалы проверяют по окраске универсальной буферной смеси (табл. XVII в приложении) соответствующей величины pH. В случае отсутствия цветной шкалы Алямовского отдельные цветные шкалы готовят для индикаторов метилового красного и бромтимолового синего²⁵⁹.

Колориметрическое определение величины pH особенно удобно в экспедиционных условиях, поскольку оно позволяет быстро ориентироваться в химизме почвы.

Потенциометрическое определение pH

Потенциометрическое определение pH состоит в измерении электродвижущей силы (э. д. с.) гальванического элемента, состоящего из электрода сравнения с известным потенциалом и индикаторного электрода, потенциал которого зависит от концентрации активных ионов в исследуемом растворе. В качестве индикаторного электрода обычно используют стеклянный электрод приборов, называемых потенциометрами или pH-метрами. Теоретические основы потенциометрических определений изложены во многих руководствах²⁶⁰.

Из многочисленных моделей pH-метров при исследовании почв чаще всего пользуются лабораторным pH-метром ЛПУ-01 (рис. 76), переносным pH-метром — милливольтметром ППМ-03 и другими.

²⁵⁹ Н. С. Строганов и Н. С. Бузинова. Гидрохимия (практическое руководство). Изд-во МГУ, 1969, стр. 145—154.

²⁶⁰ Р. Бейтс. Определение pH. М., «Мир», 1968. И. П. Сердобольский. Методы определения pH и окислительно-восстановительного потенциала при агрохимических исследованиях. В сб.: «Агрохимические методы исследования почв», изд. 4. М., «Наука», 1965. Н. Г. Зырин, Д. С. Орлов. Потенциометрические методы исследования почв. В кн.: «Физико-химические методы исследования почв». Изд-во МГУ, 1964.

Прежде чем приступить к потенциометрическому определению величины рН исследуемого раствора, необходимо изучить инструкцию пользования прибором и проверить показания его по буферным растворам.

Из буферных растворов, установленных ГОСТ 10171—62 для

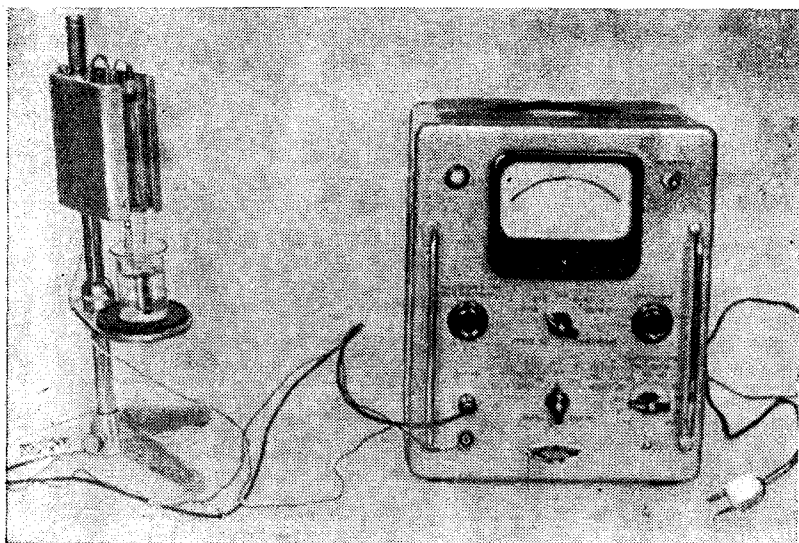


Рис. 76. Лабораторный рН-метр ЛПУ-01

проверки потенциометров и рН-метров, при исследовании почв пользуются следующими:

1) насыщенным при 25° раствором кислого виннокислого калия $\text{KHC}_4\text{H}_4\text{O}_6$ (~ 6 г/л). Соль растворяют без предварительной сушки;

2) 0,05 М раствором кислого фталевокислого калия $\text{KC}_8\text{H}_5\text{O}_4$ (10,21 г/л). Кислый фталевокислый калий предварительно высушивают при температуре 110°;

3) смесью 1:1 0,025 М раствора однозамещенного фосфорнокислого калия KH_2PO_4 (3,40 г/л) и 0,025 М раствора двузамещенного фосфорнокислого натрия Na_2HPO_4 (3,55 г/л). Однозамещенный калий высушивают при 110°, а двузамещенный натрий — при 120°;

4) 0,01 М раствором тетрабората натрия (буры) $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (3,81 г/л). Соль выдерживают до постоянного веса в эксикаторе над насыщенным раствором NaCl и сахара при избытке этих веществ в твердой фазе. Растворяют в горячей воде.

Буферные растворы хранят не более 3 месяцев в особых установках (рис. 77); фосфатные буферы — не больше 2 месяцев со

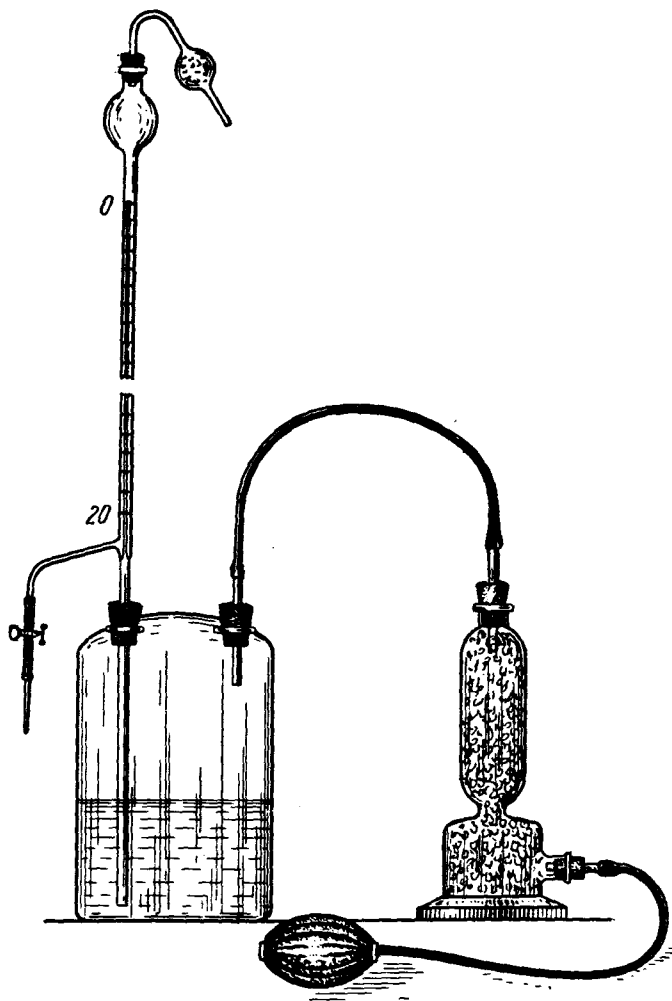


Рис. 77. Установка для хранения буферных растворов

дня приготовления. Раствор буры хранят в полиэтиленовой посуде или стеклянной посуде, покрытой изнутри парафином²⁶¹.

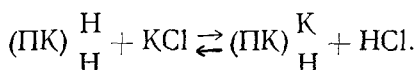
²⁶¹ Киевский завод РИАП изготовляет фиксаналы образцовых буферных растворов для pH-метрии, которые включены в прейскурант химических реактивов. Тбилиское конструкторское бюро для этой цели изготовляет сухие таблетки буферных смесей.

Эталонные буферные растворы имеют следующие значения pH:

Темпера- тура	Насыщенный раствор $\text{KH}_2\text{P}_2\text{O}_7$	0,05 М раствор $\text{KH}_2\text{P}_2\text{O}_7$	Смесь 0,025 М растворов $\text{KH}_2\text{P}_2\text{O}_7$ и Na_2HPO_4	0,01 М раствора $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$
15	—	4,00	6,90	9,27
20	—	4,00	6,88	9,22
25	3,56	4,01	6,86	9,18
30	3,55	4,01	6,87	9,14

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОБМЕННОЙ КИСЛОТНОСТИ ПО ДАЙКУХАРА

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 $\text{pH} < 5$ определение обменной кислотности совмещают с определением подвижного алюминия.

Однократной обработкой почвы раствором нейтральной соли вытесняют лишь часть способных к обмену водородных ионов²⁶²

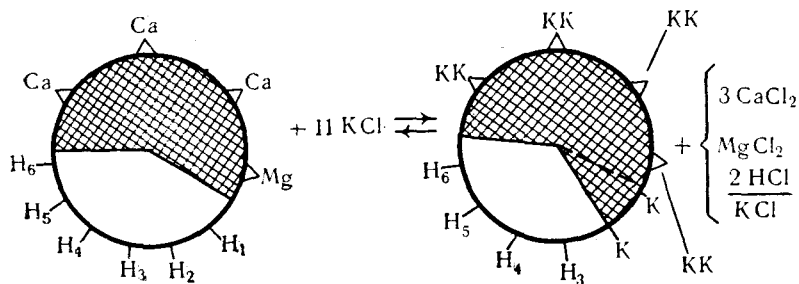


Рис. 78. Схема определения обменной кислотности почвы (по Н. П. Ремезову)

(рис. 78). Эти H-ионы, переходя в почвенный раствор, увеличивают его кислотность, что неблагоприятно отражается на развитии

²⁶² Полную величину обменной кислотности можно установить многократной обработкой почвы раствором нейтральной соли.

растений и микроорганизмов. Поэтому обменная кислотность считается самой вредной формой почвенной кислотности²⁶³.

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 извести для известкования торфяных и торфяно-болотных почв, а также для снижения кислотности в том случае, когда в севообороте имеются чувствительные к извести растения: лен и картофель.

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 на ротаторе (рис. 81).

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 щелочью²⁶⁴.

Берут 50 мл полученного раствора²⁶⁵, помещают в коническую колбу емкостью 250 мл, прибавляют 2—3 капли фенолфталеина и титруют на холоду²⁶⁶ 0,1 н. раствором NaOH до появления розовой окраски²⁶⁷, не исчезающей 1 мин. 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 щелочи следует умножить на 5. Следовательно, обменная кислотность в мг·экв Н⁺ на 100 г почвы в данном случае равна: $0,1015 \times 1,20 \times 5 = 0,6090$, округленно 0,61.

²⁶³ 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 pH раствора. Так, при pH 5,6—6,0 в раствор KCl переходят наиболее подвижные Н-ионы обменной кислотности, при pH 8,2 (CH₃COONa) — более прочно связанные Н-ионы гидролитической кислотности и при сильнощелочной реакции (NaOH и Ca(OH)₂) — остальные, способные к замещению Н-ионы.

²⁶⁴ 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 примесью. Отбором проб из отстоя можно пользоваться при определении гидролитической кислотности и суммы обменных оснований по Каппену — Гильковичу.

²⁶⁵ 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.

²⁶⁶ Рекомендованное во многих руководствах нагревание раствора перед титрованием при проверке дало одинаковые результаты с титрованием на холоду.

²⁶⁷ Можно титрование вести по индикатору бромтимоловому синему до голубой окраски.

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.

Реактивы. 1. 1,0 н. раствор KCl с pH 5,6—6,0 (стр. 286).

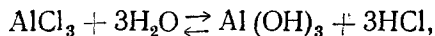
2. 0,1 н. раствор NaOH. Раствор готовят из фиксала или берут 4 г х. ч. NaOH и растворяют в воде без CO₂ и затем доводят объем дистиллированной водой до 1 л. Нормальность раствора устанавливают по фиксалу H₂SO₄ или по перекристаллизованной янтарной кислоте.

3. 1%-ный раствор фенолфталеина в 60%-ном спирте или 0,1%-ный раствор бромтимолового синего в 20%-ном спирте.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПОДВИЖНОГО АЛЮМИНИЯ ПО СОКОЛОВУ²⁶⁸

Подвижным называют алюминий, который вместе с ионами водорода легко переходит в равновесный раствор при взаимодействии кислых почв (pH < 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 почвах²⁶⁹ необходим, чтобы выявить степень участия его в обменной кислотности и принять меры к его обезвреживанию.

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 помещают в колбу емкостью 500 мл. Приливают 250 мл 1,0 н. раствора KCl, взбалтывают 1 час, затем фильтруют через сухой беззольный фильтр²⁷⁰.

²⁶⁸ А. В. Соколов. Определение в почве активного алюминия. «Химизация соц. земледелия», 1939, № 7, стр. 70—71.

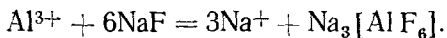
²⁶⁹ Алюминий может переходить в почвенный раствор и находиться в ионном состоянии лишь в кислых почвах, при pH > 5 алюминий полностью выделяется из раствора в виде Al(OH)₃.

²⁷⁰ При определении подвижного алюминия в торфах пользуются соотношением торфа к воде 1 : 25.

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 мин²⁷¹. Пошедшее на титрование этой пробы количество щелочи соответствует суммарному содержанию $\text{H}^+ + \text{Al}^{3+}$, т. е. общей обменной кислотности²⁷².

В другую колбочку²⁷³ 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 H -иона, перешедшего непосредственно в раствор.

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 $\text{мг} \cdot \text{экв}$ 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 $\text{мг} \cdot \text{экв}$ на 100 г почвы равно $0,02356 \times 3,70 \times 5 = 0,44$.

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

Реактивы. 1. 1,0 н. раствор KCl , стр. 286.

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

²⁷¹ Вместо фенолфталеина можно пользоваться бромтимоловым синим и титровать без нагревания до появления синей окраски индикатора.

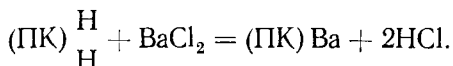
²⁷² Величину обменной кислотности вычисляют следующим образом. Допустим, что на титрование 50 мл вытяжки (20 г почвы) израсходовано 10,20 мл 0,02356 н. раствора NaOH . Обменная кислотность в $\text{мг} \cdot \text{экв}$ на 100 г почвы равна $0,02356 \cdot 10,20 \cdot 5 \cdot 1,75 = 2,10$, если введена поправка на неполноту вытеснения H^+ .

²⁷³ В почвах легкого механического состава на второе титрование лучше брать 100 мл вытяжки.

с фенолфталеином слабо-розовую окраску. При отсутствии такой раствор подщелачивают. Если окраска явно розовая, избыток щелочи нейтрализуют раствором HCl .

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОБМЕННОГО ВОДОРОДА ПО ГЕДРОЙЦУ²⁷⁴

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 рН 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 ненасыщенность почв основаниями и служит показателем степени оподзоливания почв.

Выполнение определения. 1—10 г почвы²⁷⁵, пропущенной через сито с отверстиями диаметром 1 мм, помещают в стакан емкостью 100—150 мл, приливают небольшое количество 1,0 н. раствора BaCl_2 , перемешивают и после непродолжительного отстаивания декантируют через плотный беззольный фильтр, постепенно перенося на него почву²⁷⁶.

Фильтрат собирают в коническую колбу емкостью 500 мл. Когда объем фильтрата будет равен 300—400 мл, приступают к титрованию первой порции фильтрата²⁷⁷.

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 .

²⁷⁴ К. К. Гедройц. Определение ненасыщенности почв основаниями. «Бюлл. III Всероссийского съезда почвоведов в Москве», 1921, № 1—2, стр. 11—12. З. И. Ильковская. Определение обменного водорода методом Гедройца. Сб. «Агрохимические методы исследования почв». М., Изд-во АН СССР, 1954.

²⁷⁵ В случае сильноокислых образцов (лесная подстилка или торфянистая почва) навеску берут не больше 1—5 г. При слабой ненасыщенности навеска почвы должна быть увеличена до 25 г и больше.

²⁷⁶ Обменный водород следует определять в комнате, свободной от паров кислот и аммиака. Вся посуда должна быть тщательно вымыта и высушена; стаканчики, куда помещают навески, фильтры с воронками и колбы для сбора фильтрата, необходимо ополоснуть раствором BaCl_2 , приготовленного для вытеснения H^+ .

²⁷⁷ Фильтрат следует оттитровать в день определения.

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 $0,02142 \times 10,6 \times 20 \times K = 0,23 \times 20 \times K = 4,6 \times K$, где 20 — коэффициент пересчета на 100 г, поскольку навеска равна 5 г; K — коэффициент пересчета на сухую навеску.

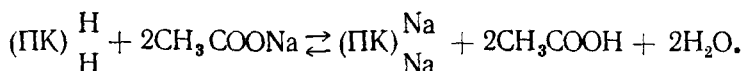
Реактивы. 1. 1,0 н. раствор хлорида бария. При массовых определениях готовят 10—20 л раствора из расчета 122 г $BaCl_2 \cdot 2H_2O$ ч. д. а. на 1 л раствора. Раствор должен иметь pH 6,5. При более кислой реакции прибавляют 1—2 капли баритовой воды (3,3 г $Ba(OH)_2 \cdot 8H_2O$ на 100 г воды). Если же 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.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ГИДРОЛИТИЧЕСКОЙ КИСЛОТНОСТИ ПО КАППЕНУ

Гидролитической называют кислотность, обусловленную взаимодействием почвы с уксуснокислым натрием



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 $\text{мг} \cdot \text{экв} \text{H}^+$ 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 неполностью, полученную величину умножают на условный коэффициент 1,75.

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

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

Реактивы. 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 pH.

Для этого берут 20—25 мл раствора в фарфоровую чашечку и прибавляют каплю фенолфталеина. Если раствор окрасится в слабо-розовый цвет, что соответствует pH 8,2, раствор пригоден для работы²⁸⁰. 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 рас-

²⁸⁰ Теоретически величина pH 1,0 н. раствора CH_3COONa равна 9,5. Однако, поскольку титрование ведут по фенолфталеину, pH исходного раствора доводят до 8,2, что соответствует изменению окраски названного индикатора.

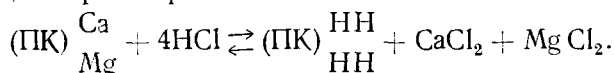
твор необходимое количество кислоты, чтобы довести рН до 8,2. Раствор сохраняется плохо, поэтому его готовят непосредственно перед использованием.

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

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

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СУММЫ ОБМЕННЫХ ОСНОВАНИЙ ПО КАППЕНУ — ГИЛЬКОВИЦУ

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 проходит 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 основаниями²⁸¹.

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 час, оставляют стоять 24 час, после чего фильтруют через складчатый фильтр, перенося всю почву в 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 оксидов, которые переходят в раствор в результате разрушающего действия соляной кислоты на алюмосиликатную часть почвенного поглощающего комплекса. В этом случае дают осадку

²⁸¹ Точное представление о сумме обменных оснований получают по данным определения обменных катионов.

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 $0,1012 \times 50 = 5,06$ *мг·экв*.

На титрование затрачено 30 мл 0,1012 н. раствора NaOH, т. е. $0,1012 \times 30 = 3,06$ *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 $2 \times 10 = 20$ *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.

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 в %; S — сумма обменных оснований в *мг·экв*, вычисленная по арифметической сумме обменных катионов или определенная методом Каппена — Гильковица; H — гидролитическая кислотность в *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 группы²⁸².

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 незначительна²⁸³.

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.

Вычисление доз извести для известкования кислых почв

Величина рН солевой вытяжки позволяет разделить почвы по степени нуждаемости их в извести на следующие группы²⁸⁴.

Группы рН	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. Больше 5,5	близкие к нейтральным	не нуждаются

В производственных условиях дозы извести часто устанавливают по величине рН солевой вытяжки, руководствуясь табл. 16.

Приведенные в табл. 16 дозы CaCO_3 рассчитаны на оптимальную для большинства сельскохозяйственных растений реакцию (рН солевой вытяжки 5,6—5,8 и рН водной суспензии 6,0—6,5) и соответствуют $\frac{3}{4}$ гидролитической кислотности подзолистых почв.

Более точно дозы извести устанавливают по величине гидролитической кислотности, дающей наиболее полное представление о величине кислотности поч-

²⁸² С. Н. Розанов и В. Н. Панфилов. Руководство для агрохимических лабораторий МТС. М., Сельхозгиз, 1939.

²⁸³ Степень кислотности в процентах при 70% насыщенности равна $100\% - 70\% = 30\%$.

²⁸⁴ 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%.

**Дозы извести в т/га CaCO_3 в зависимости от величины рН
солевой вытяжки (при содержании перегноя до 3%)***

Механический состав почвы	Величины рН солевой вытяжки					
	4,5 и меньше	4,6	4,8	5,0	5,2	5,4—5,5
Супесчаные почвы и легкие суглин- ки	5,0	4,5	4,0	3,5	3,0	2,5
Средние суглинки	6,0	5,5	5,0	4,5	4,0	3,5
Тяжелые суглинки	8,0	7,5	6,5	5,5	5,0	4,5

* Н. И. Алямовский. Ориентировочное определение доз извести по величине рН КСI-вытяжек из почв. «Тр. ВИУАА», 1949, вып. 29, стр. 207—211.

вы²⁸⁵. 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 расчета мощность пахотного горизонта принимают равной 20 см, а объемный вес равным 1,5, что соответствует объемному весу пахотного горизонта подзолистой тяжелосуглинистой почвы²⁸⁶.

По этим данным вес пахотного горизонта на площади 1 га равен $1,5 \cdot 20 \cdot 100\,000\,000 = 3\,000\,000\,000$ г, или 3 000 000 кг, где 100 000 000 — 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 $2\text{H}^+ + \text{CaCO}_3 = \text{Ca}^{2+} + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$, 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 величину 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

$$\frac{3\,000\,000\,000}{100}, \text{ т. е. на } 30\,000\,000. \quad \text{Чтобы перевести миллиграммы } \text{CaCO}_3 \text{ в тонны, полученную величину делят на } 1\,000\,000\,000, \text{ в результате чего получают}$$

$$\frac{50 \cdot 30\,000\,000}{1\,000\,000\,000} = 1,5.$$

²⁸⁵ 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.

²⁸⁶ Поскольку величина объемного веса различных почв различна, для точности расчета необходимо определить его для той почвы, для которой вычисляют дозы извести.

Содержание обменных катионов и pH почв разного типа*

Почва	Горизонт и глубина, см	Обменные катионы, мг-экв на 100 г почвы					pH вытяжки	
		Ca	Mg	Н г. к.	Na	сумма	H ₂ O	KCl
Торфяно-глеевая моховой тундры	AG 8—8,5	1,3	0,8	4,3	—	6,4	5,0	4,1
	G ₁ 12—20	6,5	4,0	0,5	—	11,0	5,7	4,2
	G ₂ 28—36	2,4	1,2	2,0	—	5,6	5,8	4,3
	C ₁ 58—64	2,7	1,5	3,3	—	7,5	5,6	4,0
	C ₂ 94—96	5,8	3,4	1,2	—	10,4	5,9	4,0
Дерново-сильно- подзолистая, Московская обл.	A ₁ 2—8	5,3	4,2	15,4	—	24,9	5,1	4,9
	A ₂ 18—25	1,3	1,2	7,1	—	9,7	5,0	4,9
	B ₁ 40—48	5,1	3,0	11,6	—	19,7	4,7	4,6
	B ₂ 60—70	5,7	4,7	9,8	—	20,2	4,8	4,5
	B ₃ 80—90	6,7	4,8	7,8	—	18,8	5,0	4,8
	C ₁ 120—130	10,0	7,5	5,1	—	22,6	5,0	5,0
	A 0—8	10,47	1,89	168,2	—	180,6	—	—
Торфяная средне- мощная, сфагно- вое болото	T ₁ 18—28	7,48	0,98	117,3	—	125,8	3,9	3,4
	T ₂ 60—70	6,48	2,11	117,3	—	125,9	4,1	3,9
Торфяно-перегной- ная, слабоподзо- листая оглеенная	A ₁ 4—14	0,82	0,10	52,5	—	53,4	4,4	3,8
	A ₁ G 24—34	0,59	0,16	20,0	—	20,8	4,1	4,2
	B ₂ G 66—76	3,54	следы	5,4	—	8,9	4,9	4,5
	B ₂ 140—150	3,44	0,10	3,5	—	7,0	5,1	4,8
Серая лесная почва Шипова леса	A ₁ 1—10	31,3	6,2	2,0	—	39,5	6,7	5,9
	A ₂ 30—40	28,2	4,1	2,8	—	35,1	6,2	5,1
	B ₁ 60—70	26,3	4,1	3,8	—	34,2	5,6	4,3
	B ₂ 90—100	26,2	4,1	2,2	—	32,5	5,8	4,6
Мощный чернозем, Спасская опытно- ст.	A _п 0—10	50,0	11,0	5,0	—	66,0	6,2	—
	A 18—25	43,0	15,0	1,0	—	59,0	6,5	—
	A 39—46	31,0	—	—	—	31,0	7,1	—
	B 80—90	28,0	—	—	—	28,0	7,7	—
Обыкновенный суг- линистый черно- зем, Омская опытно-ст.	A _п 0—10	22,0	3,0	2,0	—	28,0	6,9	—
	A 18—28	22,0	3,0	1,0	—	26,0	7,3	—
	A 35—40	20,0	2,0	—	—	22,0	7,8	—
	B 50—60	22,0	3,0	—	—	25,0	8,1	—
	BC 70—80	22,0	2,0	—	—	24,0	8,2	—
Приазовский черно- зем, Ейское опыт- ное поле	A _п 0—10	69,5	—	—	—	69,5	8,3	—
	A ₁ 30—40	67,2	—	—	—	67,2	8,5	—
	B ₁ 70—80	61,7	—	—	—	61,7	8,4	—
	BC 110—120	57,9	—	—	—	57,9	8,3	—
Каштановая почва, Краснокутская опытно-ст.	A _п 0—10	24,6	—	—	3,7	28,3	7,6	—
	B ₁ 20—30	25,3	—	—	3,9	29,2	7,8	—
	B ₂ 40—50	25,0	—	—	3,2	28,2	8,2	—
Серозем, Совхоз «Пахта-Арал»	A _п 0—10	10,2	—	—	0,4	10,6	8,3	—
	B 10—25	10,1	—	—	0,9	11,0	8,5	—
	B 25—30	13,3	—	—	2,2	15,5	8,5	—
	C 40—50	13,1	—	—	2,9	16,0	8,5	—
Бурая лесная суб- тропическая, За- падная Грузия	A ₀ 0—3	1,30	0,72	26,27	—	28,29	4,7	4,1
	A ₁ 5—13	1,34	1,01	40,38	—	42,73	4,9	4,4
	B ₁ 25—33	1,25	1,18	44,84	—	47,27	4,7	4,5
	B ₂ 50—58	1,17	1,10	33,56	—	35,83	4,8	4,6
	B ₂ 82—90	1,46	1,10	32,04	—	34,60	4,9	4,6
	B ₃ 133—140	1,50	1,15	26,12	—	28,77	4,9	4,7

* Таблица составлена по литературным данным, приведенным в кн.: Н. П. Ремезов. Почвенные коллоиды и поглощательная способность почв. М., Сельхозгиз, 1957.

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:

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

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.

Содержание обменных катионов и pH почв представлено в табл. 17.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОБЕСПЕЧЕННОСТИ ПОЧВ ОСНОВНЫМИ ПИТАТЕЛЬНЫМИ ВЕЩЕСТВАМИ (НРК)

Основные питательные элементы — азот, фосфор и калий — находятся в почве в усвояемых и неусвояемых растениями формах. В зависимости от степени обеспеченности почв усвояемыми соединениями этих элементов эффективное плодородие почв различно.

Усвояемые соединения часто называют подвижными, легкорастворимыми, или легкодоступными. Однако указанные названия условны, «ибо понятие об усвояемых веществах не совпадают с какими-либо определенными химическими соединениями, постоянно присутствующими в данной почве, но здесь идет речь о процессе перехода одних соединений в другие»²⁸⁷.

Усвояемость, или доступность, тех или иных соединений питательных веществ (НРК) зависит от многих факторов: от обеспеченности почвы водой и воздухом, содержания других элементов, от свойств растений, фазы их развития и т. д.

Так, весной при низкой температуре и избыточной влажности в почве или совсем нет нитратов, или количество их незначительно. Когда температура поднимется до оптимальной и количество нитрифицирующих бактерий станет наибольшим, содержание нитратов в почве увеличивается до максимума. Затем количество их начинает резко падать за счет потребления их растениями.

Явления накопления и снижения количества усвояемых форм наблюдаются также и в отношении фосфора и калия.

Из сказанного следует, что однократный анализ почвы не отражает ее питательный режим полностью, и для изучения последнего анализа необходимо проводить в течение всего вегетационного периода.

Сопоставляя данные химического анализа почв с результатами полевого опыта, многие авторы методов дают так называемые

²⁸⁷ Д. Н. Прянишников. Агрохимия. М., Сельхозгиз, 1936, стр. 443.

«предельные числа», или показатели (индексы), характеризующие степень обеспеченности почв питательными веществами. Эти показатели относительны, так как степень использования питательных веществ растением, как сказано выше, зависит от многих факторов, среди которых самым главным является само растение — его биологические особенности и состояние, в котором оно находится в момент исследования.

Поэтому нельзя говорить о растении вообще, а следует рассматривать вопрос об обеспеченности почв питательными веществами по отношению к конкретным сельскохозяйственным культурам, разделяя их хотя бы на три группы:

- 1) культуры невысокого выноса питательных веществ — зерновые хлеба, зернобобовые, лен, травы;
- 2) культуры повышенного выноса — корнеплоды и картофель;
- 3) культуры высокого выноса — овощные растения; к этой же группе следует отнести плодовые и технические растения, требующие также высоких доз удобрений²⁸⁸.

Доступные или усвояемые растениями формы соединений основных элементов питания НРК извлекают из почвы различными вытяжками — водными, кислотными, солевыми. Поскольку содержание этих форм в почве не превышает тысячных долей процента, определение их проводят чувствительными методами — колориметрическими (N, P) или пламеннофотометрическим (K). Результаты определения выражают в миллиграммах на 1 кг или на 100 г почвы.

Содержание доступных для питания растений соединений НРК в пересчете на вес почвы (3 000 000 кг) пахотного горизонта (20 см) составляет при 1 мг на 1 кг почвы 3 кг/га при 1 мг на 100 г почвы — 30 кг/га.

Вычисление содержания в почве доступных растениям форм соединений азота и фосфора производят по следующим формулам:

- 1) в случае определения с помощью фотоэлектроколориметра

$$\frac{a \cdot V \cdot 100}{g \cdot V_1} \cdot K = \text{мг/100 г сухой почвы};$$

- 2) в случае определения с помощью колориметра погружения

$$\frac{a_1 \cdot b \cdot H \cdot V \cdot 100}{g \cdot h \cdot V_1} \cdot K = \text{мг/100 г сухой почвы},$$

где a — концентрация вытяжки по калибровочному графику, мг; V — общий объем вытяжки; V_1 — объем аликвотной части, взятой для определения; g — навеска воздушно-сухой почвы; K — коэффициент пересчета результатов на сухую почву; 100 — коэффициент

²⁸⁸ Руководство по составлению почвенных и агрохимических карт. М., «Колос», 1964.

пересчета на 100 г почвы. В случае пересчета на 1 кг почвы вместо 100 ставят 1000.

Формула для колориметра погружения дополняется следующими показателями; a_1 — концентрация эталонного раствора; b — объем эталонного раствора; H — высота эталонного раствора; h — высота испытуемого раствора.

Содержание доступного растениям калия при определении пламеннофотометрическим методом вычисляют по формуле

$$\frac{a \cdot V \cdot 100}{g \cdot 1000} \cdot K = \text{мг/100 г сухой почвы},$$

где a — концентрация K_2O в 1 л вытяжки по калибровочному графику; V — общий объем вытяжки; 1000 — коэффициент пересчета концентрации на 1 мл. Остальные обозначения те же, что и в формуле колориметрического определения фосфора и азота.

МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ДОСТУПНЫХ ДЛЯ ПИТАНИЯ РАСТЕНИЙ ФОРМ СОЕДИНЕНИЙ АЗОТА

Непосредственно доступными для питания растений являются минеральные соединения азота — аммиачные соли и нитраты. Солей азотистой кислоты — нитритов в почве мало и роль их в питании растений недостаточно выявлена. По некоторым данным нитриты вредны для растений.

Аммиачные соли и нитраты растворимы в воде и могут быть извлечены из почвы водными вытяжками. Катион NH_4^+ , в отличие от аниона NO_3^- , энергично поглощается почвой и потому обычно аммиачный азот определяют в солевой вытяжке. В солевую вытяжку переходит не только поглощенный аммоний, но и водорастворимый, который составляет только часть (при том небольшую) поглощенного аммония.

Содержание аммонийного и нитратного азота в почве весьма динамично и во многом зависит от микробиологической деятельности. Поэтому судить об обеспеченности почв азотом по единичному определению нет возможности и лишь повторные определения в течение вегетационного периода дают представление об азотном режиме почвы. Этим объясняется то, что показатели обеспеченности почв по данным определения аммиачного и нитратного азота отсутствуют. Показателями обеспеченности почв азотом служат данные, получаемые путем определения азота легкогидролизуемых органических соединений почвы. Поскольку, однако, прочность азотсодержащих соединений в разных почвах разная, показания эти не всегда коррелируют с результатами полевых опытов.

Вычисление содержания в почве разных форм соединений азота при колориметрических определениях производят по общей формуле, приведенной выше.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ АММИАЧНОГО АЗОТА

Аммиачный азот извлекают из почвы 2%-ным раствором KCl. В вытяжку переходит аммоний, находящийся в обменном состоянии, а также аммоний растворимых в воде аммонийных солей. Поскольку аммоний водорастворимых солей составляет лишь небольшую часть азота, переходящего в солевую вытяжку, считают этот метод методом определения обменного аммония.

Результаты определения обменного аммония служат показателем обеспеченности почв аммиачным азотом.

В полученной вытяжке определяют NH_4^+ колориметрическим методом Несслера (стр. 153—157).

Выполнение определения. Берут 10—20 г свежей почвы и помещают в колбу или широкогорлую склянку емкостью 500 мл. Одновременно берут 5 г почвы в бюкс и определяют гигроскопическую воду для последующего пересчета полученных данных на сухую почву.

Приливают к навеске почвы в колбе или склянке 10-кратное количество 2%-ного раствора KCl, приготовленного на безаммиачной воде, и добавляют 1—2 капли толуола для подавления микробиологической деятельности. Колбу встряхивают 5 мин и оставляют стоять 18—20 час. Длительное отстаивание можно заменить часовым взбалтыванием.

Подготавливают воронку со складчатым беззольным фильтром и профильтровывают вытяжку. Одновременно фильтруют контрольную пробу на чистоту реактивов и фильтров. Для этого пропускают через контрольный фильтр (из той пачки, из которой взяты фильтры, заложенные в воронки) 2%-ный раствор KCl в таком количестве, какое прибавлено к навеске почвы. В дальнейшем с этим фильтратом поступают так, как и с вытяжками из почв ²⁸⁹.

Прежде чем приступить к определению NH_4^+ , испытывают содержание его в исследуемой вытяжке. Для этого в пробирку помещают 5 мл вытяжки, прибавляют 2 капли сегнетовой соли и такое же количество реактива Несслера. Если аммония так много, что выделяется осадок или раствор получается буро-желтый, вытяжку следует разбавить (записав величину разбавления) и снова провести испытание. Окраска должна быть чисто-желтой, светлого оттенка.

В зависимости от содержания NH_4^+ берут 5, 10, 20 или 40 мл вытяжки, помещают в мерную колбу емкостью 50 мл, прибавляют 2 мл раствора сегнетовой соли и хорошо перемешивают.

²⁸⁹ При сильном загрязнении фильтров аммиаком их следует промыть на воронке сначала безаммиачной дистиллированной водой, затем 2%-ным раствором KCl до потери реакции на NH_4^+ . Промывку фильтров необходимо производить непосредственно перед фильтрованием, чтобы не оставлять сырые фильтры долго на воздухе, во избежание поглощения паров аммиака. Надо следить, чтобы в лаборатории в это время не производилась работы с аммиаком.

Перед прибавлением реактива Несслера таким же способом готовят образцовые растворы, чтобы окрашивание испытуемых и образцовых растворов провести одновременно.

Окрашенные образцовые растворы получают в мерных колбах емкостью 50 мл. В колбы бюреткой отмеряют 2—2,5—5—7,5—10—12, 5—15 мл эталонного раствора, разбавляют водой примерно до 40 мл, прибавляют по 2 мл раствора сегнетовой соли и размешивают. Во многих случаях можно ограничиться двумя колбами, в которые наливают 2 и 5 мл образцового раствора²⁹⁰.

Во все колбы приливают по 2 мл реактива Несслера и снова тщательно перемешивают. Если раствор приобретает опалесценцию, прибавляют еще 2 мл сегнетовой соли, чтобы получить прозрачный раствор²⁹¹.

Доводят раствор водой до метки, закрывают чистой пробкой и перемешивают, переворачивая колбу 5—6 раз. Оставляют стоять 2—3 мин и затем сравнивают окраску²⁹². Разведение окрашенных растворов водой не допускается, поэтому в случае большой разницы в окраске следует повторить определение с другим (большим или меньшим) объемом вытяжки.

Шкала сохраняет свою окраску не больше 1 час. При более длительном стоянии в окрашенных растворах появляется муть, или опалесценция. Поэтому определение аммиака следует заканчивать в течение одного дня. Содержание аммиачного азота рассчитывают в миллиграммах N на 100 г сухой почвы.

Реактивы. 1. *Дистиллированная вода без аммиака.* К дистиллированной воде прибавляют х.ч. соду до слабощелочной реакции и упаривают раствор на $\frac{1}{4}$ объема. Проверяют воду на содержание аммиака и хранят в бутылки с тубусом. В пробку бутылки вставляют хлоркальциевую трубку, заполненную кристаллами NaHSO_4 .

2. *Раствор KCl 2%-ный* готовят на безаммиачной дистиллированной воде. При загрязнении хлористого калия аммонийными солями раствор кипятят с KOH , затем соль перекристаллизовывают. Раствор соли, очищенный таким способом, не должен давать реакции с фенолфталеином и реактивом Несслера.

3. *Раствор сегнетовой соли ($\text{KNaC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ виннокислый калий — натрий):* 50 г соли растворяют в 100 мл безаммиачной дистиллированной воды. Поскольку сегнетова соль часто загрязнена аммиаком, необходимо проверить приготовленный раствор на содержание иона аммония. В случае его присутствия прибавляют немного KOH и NaOH (до щелочной реакции) и после этого раствор кипятят до начала образования корки солей на стенках ста-

²⁹⁰ Можно пользоваться окрашенной шкалой в пробирках: наливают в пробирки 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8 мл образцового раствора, прибавляют по 0,4 мл сегнетовой соли и 0,4 мл реактива Несслера и перемешивают. Сегнетову соль прибавляют в образцовый раствор для создания одинаковых условий с испытуемым.

²⁹¹ Сегнетова соль не мешает определению, поэтому количество ее может быть увеличено.

²⁹² Исследования Л. П. Розова показали, что сравнение окрасок следует производить тотчас же, как только получен окрашенный раствор.

жана. Раствор разбавляют безаммиачной водой до прежнего объема и повторяют испытание на аммоний. Для связывания следов аммиака в раствор сегнетовой соли приливают 5 мл реактива Несслера.

4. *Толуол* C_7H_8 (в капельнице).

5. *Реактив Несслера*. Используют готовый (продажный) препарат или приготавливают его как указано на стр. 156.

Перед работой реактив следует проверить: к 10 мл дистиллированной воды прибавить 0,5 мл рабочего эталонного раствора с содержанием 0,01 мг/мл NH_4^+ и 0,5 мл реактива Несслера. Если через минуту появится буроватая окраска, реактив годен к работе.

Реактив Несслера хранят в склянке из темного или оранжевого стекла, плотно закрытым сухой каучуковой пробкой и держат в помещении, где нет аммиака. Цвет реактива должен быть светло-желтым.

6. *Запасной эталонный раствор аммиачного азота*. 0,3820 г перекристаллизованного и высушенного до постоянного веса при $100-105^\circ$ х. ч. NH_4Cl помещают в мерную колбу емкостью в 1 л, растворяют в небольшом количестве безаммиачной воды, доводят раствор этой воды до метки, перемешивают и получают запасной раствор с содержанием 0,1 мг азота в 1 мл. Рабочий раствор с содержанием 0,01 мг N в 1 мл получают разбавлением запасного раствора в 10 раз.

Навеска для эталонного раствора на аммонийный ион NH_4^+ приведена на стр. 39.

Примечание. При исследовании торфов NH_4^+ извлекают при отношении навески к раствору 1:50. Для обесцвечивания окрашенных вытяжек рекомендуют пользоваться 0,2 н. раствором $ZnSO_4$ и эквивалентным ему количеством KOH или NaOH, внося эту смесь в количестве 0,5 мл и больше на 25—50 мл окрашенной вытяжки²⁹³.

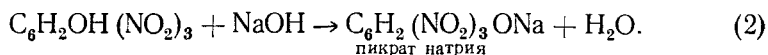
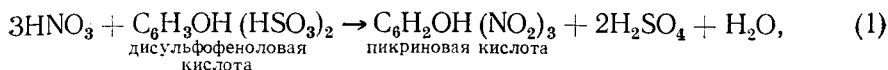
ОПРЕДЕЛЕНИЕ НИТРАТНОГО АЗОТА ДИСУЛЬФОФЕНОЛОВЫМ МЕТОДОМ

Нитраты извлекают из почвы дистиллированной водой или 0,05%-ным раствором K_2SO_4 при соотношении почвы к раствору 1:5 и 3 мин взбалтывании. Лучше извлекать нитраты из почвы раствором K_2SO_4 , так как в этом случае фильтрование вытяжки идет быстрее и фильтрат получается прозрачным, что особенно важно, когда почвы сильно диспергируются.

Определение нитратов проводят дисульфофеноловым методом²⁹⁴, в основе которого лежит реакция:

²⁹³ Д. Ф. Соколов. К изучению методики определения аммиака в биологических почвах. «Тр. ВНИИ с.-х. микробиол.», 1936, т. VIII, вып. 2, стр. 107—122.

²⁹⁴ Дисульфофеноловая кислота при определении нитратов впервые применена Грандвалем и Ляжу в 1885 г. и потому этот метод часто называют методом Грандвалля—Ляжу.



При этой реакции образуется нитропродукт — соль пикриновой кислоты, окрашивающий раствор в желтый цвет. Молярный коэффициент погашения этого раствор $\epsilon \approx 10\,000$ при $\lambda = 410$ нм. Подчиняется закону Бера при концентрациях до 12 мг N/1 л.

Дисульфогеноловый метод позволяет определить только азот нитратов и даже при большом содержании нитритов он дает правильные показания. Однако А. Н. Лебедев²⁹⁵ установил, что в присутствии хлорид-ионов количество нитратов оказывается заниженным. Определению мешают также аммиачные соли, которые в больших количествах образуются в почве непосредственно после внесения органических удобрений. При анализе подзолистых почв кислотность вытяжек может быть причиной больших ошибок при определении нитратов этим методом.

Содержание нитратов характеризует обеспеченность почв минеральным азотом, а также степень выраженности процесса нитрификации, т. е. биологического окисления аммиака азотсодержащих органических соединений.

Выполнение определения. 10—20 г свежей почвы (в зависимости от содержания нитратов) помещают в колбу, приливают 5-кратное количество безаммиачной дистиллированной воды или 0.05 %-ного раствора K_2SO_4 и взбалтывают 3 мин.

Одновременно берут навеску для определения гигроскопической воды.

Вытяжку фильтруют через складчатый фильтр из плотной бумаги²⁹⁶, предварительно промытый горячей безаммиачной водой до прекращения окрашивания фильтрата в желтый цвет реактивом Несслера. Первые порции (5—10 мл) фильтрата отбрасывают. Мутный раствор несколько раз перефильтровывают через тот же фильтр.

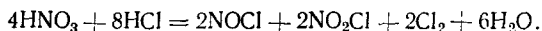
Если определение нитратов не может быть проведено сразу после приготовления вытяжки, в нее добавляют 2 капли (на 100 мл вытяжки) толуола. В консервированном виде вытяжка может храниться не более 2 дней²⁹⁷. Перед определением нитратов следует сделать качественное испытание вытяжки на содержание NH_4^+ и Cl^- . В присутствии значительных количеств аммонийных солей к вытяжке прибавляют несколько капель 10 %-ного раствора серно-

²⁹⁵ См. А. Н. Лебедев. Методика исследования нитрификационного процесса в почве колориметрическим способом Грандвалля—Ляжу. «Тр. Шатиловской с.-х. опытной станции», 1915, сер. 1, вып. 1, стр. 1—166.

²⁹⁶ Фильтрацию следует проводить в комнате, свободной от паров аммиака и азотной кислоты.

²⁹⁷ Толуол более удобный антисептик, чем хлороформ или тимол. При дальнейшем выпаривании жидкости он полностью удаляется и не мешает определению нитратов.

кислого натрия. При выпаривании вытяжки, содержащей хлорид-ионы азотная кислота теряется:



Поэтому необходимо осадить хлориды серноокислым серебром.

Осаждение хлоридов ведут на основании показателей предварительного титрования: берут 10 мл вытяжки, прибавляют 0,5 мл 10%-ного раствора K_2CrO_4 и титруют раствором Ag_2SO_4 до розового окрашивания. К той части вытяжки, которую берут для определения нитратов, серноокислое серебро прибавляют из расчета

$$\text{Ag}_2\text{SO}_4 = \frac{ac}{b} \text{ мл},$$

где a — количество мл Ag_2SO_4 , пошедшее на титрование; c — количество мл, взятое на выпаривание для определения нитратов; b — количество мл вытяжки, взятое на титрование. Поскольку при титровании в присутствии K_2CrO_4 окраска раствора изменяется при избытке Ag_2SO_4 , количество последнего по отношению к выпариваемому объему вытяжки необходимо взять на 10–15% меньше, чем идет на титрование.

В случае почернения сухого остатка при выпаривании в фарфоровой чашке (восстановление серебра) выпаривание следует повторить заново при уменьшенном количестве серноокислого серебра²⁹⁸.

В зависимости от ожидаемого содержания нитратов берут 5–50 мл подготовленной вытяжки, помещают в фарфоровую чашечку соответствующего объема и выпаривают на водяной бане с электрическим обогревом.

Одновременно в фарфоровых чашках выпаривают 10 и 20 мл эталонного раствора. После выпаривания снимают чашки с сухим остатком с горячей бани и дают им полностью охладиться²⁹⁹. Приливают в каждую чашку по 1 мл дисульфифеноловой кислоты. Реактив следует прибавлять в строго определенных количествах, для чего лучше пользоваться склянкой с притертой к ней пипеткой емкостью 1 мл.

Сухой остаток тщательно растирают с дисульфифеноловой кислотой стеклянным пестиком. Растирание следует проводить не только на середине чашки, но и по бокам ее, где осадка не видно. Особенно внимательно следует обрабатывать сухой остаток дисульфифеноловой кислотой в чашках с эталонным раствором, так как осадок здесь почти не заметен. С этого момента стеклянная палочка остается в чашечке до конца работы.

Оставляют чашки стоять 10 мин, затем в каждую из них приливают по 15 мл дистиллированной воды, так как без добавления воды возможно разбрызгивание содержимого чашек при последующей нейтрализации кислоты щелочью. Объем прибавляемой воды должен быть одинаковым и строго определенным во всех случаях. Смачивают водой всю поверхность чашек, чтобы собрать все продукты нитрования.

²⁹⁸ Методы агрохимических, агрофизических и микробиологических исследований в поливных хлопковых районах. Ташкент, 1963, стр. 96.

²⁹⁹ Если в течение рабочего дня нет возможности довести определение нитратов до конца, лучше прервать анализ после выпаривания вытяжки. Нитраты в виде сухого остатка сохраняются без изменения долгое время.

Нейтрализуют кислый раствор 20%-ным раствором NaOH или KOH до щелочной реакции, т. е. до желтой окраски и затем прибавляют еще одну каплю щелочи (избыток щелочи не мешает).

Окрашенные растворы переливают в мерные колбочки емкостью 50 или 100 мл (в зависимости от содержания нитратов), обмывают чашечку вместе с палочкой 3—4 раза дистиллированной водой и прибавляют эту воду к основному раствору. Доводят раствор в колбе дистиллированной водой до метки, закрывают пробкой и перемешивают.

Сравнение окрасок производят сразу же, так как окрашенные почвенные вытяжки при стоянии меняют окраску. Если интенсивность окраски анализируемого раствора для непосредственного сравнения слишком велика, берут определенную часть его и разбавляют до нужного объема. В этом случае результаты определения вычисляют с учетом разбавления. При фотоколориметрировании пользуются синим светофильтром с областью светопропускания 400—450 нм. Содержание нитратного азота вычисляют в миллиграммах на 100 г сухой почвы.

Реактивы. 1. *Дисульфифеноловая кислота.* В колбе емкостью 100 мл отвешивают 3 г чистого фенола, приливают 20 мл H_2SO_4 пл. 1,84, закрывают корковой пробкой со стеклянной трубкой длиной 50—55 см, служащей обратным холодильником.

Конец трубки в пробке должен находиться на уровне ее нижней поверхности, чтобы сгущающиеся пары воды стекали по стенкам колбы, а не падали каплями в реактивную смесь. Содержимое колбы хорошо перемешивают, после чего колбу опускают в кипящую водяную баню и держат в ней 6 час. Приготовленную дисульфифеноловую кислоту переливают в склянку из коричневого стекла с притертой пипеткой или отмеривают пипеткой с предохранительным шариком.

2. *20%-ный раствор NaOH или KOH;* можно также пользоваться 10%-ным раствором аммиака³⁰⁰.

3. *Запасной эталонный раствор на нитратный азот.* Берут 0,7216 г перекристаллизованного и высушенного при 100—105° до постоянного веса х. ч. KNO_3 , помещают в мерную колбу емкостью 1 л, растворяют в дистиллированной воде, доводят объем водой до метки и тщательно перемешивают. Полученный раствор содержит 0,1 мг N в 1 мл. Для консервации прибавляют 1 мл толуола или хлороформа на 1 л раствора.

Рабочий раствор готовят из запасного разбавлением в 10 раз, тщательно перемешивают и получают раствор, содержащий 0,01 мг N в 1 мл. Рабочий раствор нитрата калия не устойчив при хранении; поэтому его следует готовить непосредственно перед определением.

³⁰⁰ В засоленных почвах при осаждении хлорид-иона сернокислым серебром для нейтрализации следует применять только раствор аммиака. Нейтрализацию аммиаком проводят в отдельной комнате.

Навеска для эталонного раствора на нитрат-ион NO_3^- приведена на стр. 39.

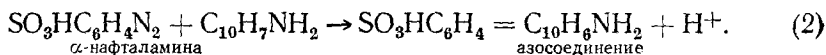
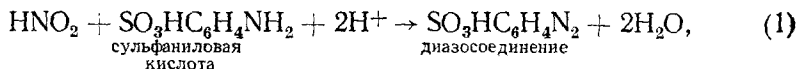
Примечания. 1. В экспедиционных условиях определение нитратов дисульфифеноловым методом удобно проводить прибором ВИУА с невыцветающей шкалой эталонных растворов.

2. При поточном методе определение нитратов ведут экспресс-методом без выпаривания вытяжки по МРТУ № 46-12-67.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ НИТРИТНОГО АЗОТА ПО ГРИССУ³⁰¹

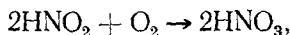
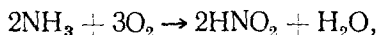
Нитриты вследствие их растворимости в воде извлекают из почвы водной вытяжкой и определяют фотоколориметрированием, используя светофильтр с областью пропускания 520—550 нм. Молярный коэффициент погашения полученного раствора $\epsilon = 40\,000$ при $\lambda = 520$ нм. Данных о приложимости закона Бера нет.

В основе метода лежит образование в кислой среде в присутствии нитритов и ароматических аминов (сульфаниловой кислоты и α -нафтиламина), окрашенного в красно-розовый цвет азосоединения:

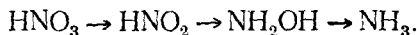


Окраска развивается сравнительно медленно и на прямом солнечном свете быстро обесцвечивается.

Содержание NO_2^- в почве обусловлено процессом нитрификации (в аэробных условиях), когда аммиак окисляется нитрифицирующими бактериями до азотистой кислоты, а азотистая — окисляется в азотную:



а также процессом денитрификации (в анаэробных условиях), когда нитраты восстанавливаются по схеме



Накопление нитритов в верхнем горизонте почв может быть обусловлено также фотохимическими процессами³⁰².

Выполнение определения. 10—100 г свежей почвы помещают в колбу или склянку, приливают 5-кратное количество дистилли-

³⁰¹ Метод называют также методом Илосвея-Грисса, а также методом Лунге, поскольку Лунге первый предложил применять для определения NO_2^- сульфаниловую кислоту и нафтиламин (1889).

³⁰² И. П. Жолчинский. Солнечный свет и химическая нитрификация. «Почвоведение», 1924, № 1—2, стр. 80—97.

рованной воды, взбалтывают 3 мин и отфильтровывают через сухой плотный фильтр. Одновременно берут навеску для определения гигроскопической воды.

Если вытяжка получается мутной, ее готовят заново с добавлением гипса для коагуляции суспензии (5 г гипса на 100 г почвы).

Берут 40 мл прозрачного и бесцветного фильтрата, помещают в мерную колбочку емкостью 50 мл, приливают 8 мл нитритного реактива, доливают дистиллированной водой до метки, перемешивают и оставляют стоять на 15—20 мин.

Одновременно из рабочего эталонного раствора, содержащего 0,001 мг N в 1 мл, готовят серию эталонных растворов: приливают в мерные колбочки емкостью 50 мл определенные количества рабочего раствора, разбавляют примерно до $\frac{3}{4}$ объема колбочки дистиллированной водой (чтобы нитритный реактив не попал в сравнительно концентрированный раствор нитрита, иначе может выпасть осадок), прибавляют 8 мл нитритного реактива, доливают дистиллированной водой до метки, перемешивают и оставляют стоять 15—20 мин.

Используя светофильтр с областью пропускания 520—550 нм, измеряют оптическую плотность эталонных растворов, а затем оптическую плотность анализируемых растворов. По калибровочному графику находят концентрацию азота в анализируемых растворах и вычисляют содержание нитритного азота в мг на 100 г сухой почвы.

Реактивы. 1. *Раствор сульфаниловой кислоты.* 0,5 г х.ч. сульфаниловой кислоты растворяют в 100 мл уксусной кислоты пл. 1,04.

2. *Раствор α -нафтиламина.* К 0,1 г α -нафтиламина прибавляют 20 мл дистиллированной воды, нагревают до кипения и кипятят 5 мин. Нерастворившуюся маслянистую часть отфильтровывают через промытый горячей дистиллированной водой рыхлый фильтр, собирая фильтрат в колбу, в которую предварительно налито 180 мл уксусной кислоты пл. 1,04. Реактив можно растворять непосредственно в уксусной кислоте указанной концентрации. Растворение в этом случае протекает быстрее и получается раствор лучшего качества.

3. *Нитритный реактив.* Смешивают равные объемы сульфаниловой кислоты и α -нафтиламина. Если появится розовая окраска, раствор взбалтывают с цинковой пылью и фильтруют в склянку из коричневого стекла с притертой пробкой. Нитритный реактив долго хранить нельзя, поэтому его готовят в небольшом объеме. Можно приготовить сухую смесь реактивов: смешивают в твердом виде 1 г α -нафтиламина, 10 г сульфаниловой и 90 г виннокислой кислоты. Тщательно растирают смесь в фарфоровой ступке, делят на 10 частей и по мере надобности растворяют каждую порцию в 100 мл воды.

4. *Запасной эталонный раствор на нитритный азот.* Берут 0,4927 г NaNO_2 , помещают в мерную колбу емкостью 1 л, растворяют в дистиллированной воде, перемешивают и получают раствор с содержанием 0,1 мг N в 1 мл. Прибавляют 1 мл толуола или хлороформа на 1 л раствора и хранят в склянке из коричневого стекла, периодически проверяя содержание в растворе нитритного азота.

Рабочий эталонный раствор готовят разбавлением 10 мл запасного раствора до 1 л (или 1 мл до 100 мл) и получают раствор с содержанием 0,001 мг N в 1 мл. Рабочий раствор приготавливают в день определения.

Навеска для эталонного раствора на нитрит-ион NO_2^- приведена на стр. 40.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ АЗОТА ЛЕГКОГИДРОЛИЗУЕМЫХ СОЕДИНЕНИЙ ПО ТЮРИНУ И КОНОНОВОЙ

Азот легкогидролизуемых соединений гумусовых веществ переводят в раствор путем взаимодействия почвы с 0,5 н. раствором H_2SO_4 в соотношении почвы к раствору 1:5. В гидролизат переходят амиды и аминокислоты, входящие в состав гумуса, а также минеральные соединения азота.

Поскольку азот легкогидролизуемых органических веществ почвы быстро минерализуется, а потому становится доступным для питания растений, авторы метода рассматривали указанные соединения как источник пополнения запаса минерального азота.

Выполнение определения. Прежде чем брать навеску почвы для определения, следует проверить почву на вскипание и по характеру вскипания вести анализ одним из следующих способов.

Некарбонатные почвы и почвы, содержащие менее 2% CO_2 , анализируют следующим образом. На технических весах отвешивают 20 г воздушно-сухой почвы, в которой предварительно отобраны корешки³⁰³, а затем почва пропущена через сито с отверстиями 1 мм.

Навеску почвы помещают в колбочку емкостью 200—250 мл и приливают 100 мл 0,5 н. раствора H_2SO_4 . Встряхивают содержимое колбы 3 мин и оставляют стоять 16—18 час при комнатной температуре.

По истечении срока настаивания вытяжку фильтруют через сухой складчатый фильтр и дают фильтрату стечь полностью. Берут пипеткой 25—50 мл фильтрата, помещают в колбочку Кьельдала емкостью 100 мл, прибавляют для восстановления нитратов 0,5 г смеси железа и цинковой пыли (в отношении 1:9), закрывают пробкой-холодильником или вороночкой и нагревают на закрытой электроплитке до кипения и полного растворения прибавленной смеси.

³⁰³ Корешки отбирают с помощью особой установки или наэлектризованной стеклянной палочки.

Прибавление смеси восстановителей обязательно в том случае, если анализируют пахотные почвы, особенно после внесения азотных удобрений. При уверенности, что нитраты в почве отсутствуют или находятся в небольшом количестве, прибавление смеси железа и цинка можно опустить.

После охлаждения прибавляют 5 мл H_2SO_4 (пл. 1,84), помещают колбу на электроплитку и выпаривают жидкость до побурения остатка и начала появления белых паров. Охладив колбочку, добавляют 40—50 мг селена или 3 капли 42%-ной хлорной кислоты и нагревают до полного обесцвечивания жидкости (15—20 мин). Появление красно-бурой окраски указывает на избыток селена, но на точность определения это не влияет. После этого азот определяют любым приемом, описанным на стр. 137—160.

Окисление можно провести, как рекомендуют авторы, а именно: взятый объем вытяжки (25—50 мл) помещают в коническую колбочку емкостью 100 мл, прибавляют для восстановления нитратов 0,5 г смеси цинковой пыли с восстановленным железом. Закрывают колбочку маленькой вороночкой и нагревают на закрытой плитке до кипения и полного растворения цинковой пыли и железа. После охлаждения прибавляют 5 мл H_2SO_4 (пл. 1,84) и выпаривают в вытяжном шкафу до появления белых паров SO_3 и побурения остатка.

Затем прибавляют 2 мл 20%-ного раствора хромовой кислоты, закрывают колбочку маленькой вороночкой и кипятят 10 мин до полного позеленения жидкости. Охлаждают раствор и переносят его в плоскодонную колбу емкостью 500 мл для отгона аммиака по Тюрину.

Поскольку химические реактивы, применяемые при определении азота, всегда содержат примеси аммонийных солей, постановка контрольного опыта на чистоту реактивов обязательна!! Контрольный опыт выполняют так, как описано выше, только вместо вытяжки берут соответствующее количество 0,5 н. H_2SO_4 .

Результаты выражают в мг N на 100 г почвы.

Карбонатные почвы, содержащие больше 2% CO_2 , анализируют следующим образом³⁰⁴.

20 г почвы помещают в склянку, предварительно протарированную на объем 200 мл + 20 г почвы и приливают 2 н. раствор H_2SO_4 из расчета 4,55 мл на каждый процент CO_2 . После прекращения бурного выделения газа доливают раствор до метки 0,5 н. H_2SO_4 и энергично взбалтывают 4—5 мин. Повторяют взбалтывание в продолжении 1—2 мин в течение последующих 6 час 2—3 раза, после чего склянку закрывают пробкой и оставляют стоять 18—20 час.

Из отстоявшегося фильтрата берут пипеткой 25—50 мл рас-

³⁰⁴ З. И. Шлавицкая. Определение легкогидролизуемого азота в карбонатных почвах. «Агрохимия», 1967, № 9, стр. 116—118.

твора, помещают в колбочку Кьельдаля емкостью 100—200 мл или в коническую колбочку из термостойкого стекла, прибавляют 0,5 г смеси восстановленного железа и цинковой пыли (1:9). Нагревают жидкость до кипения и полного растворения смеси, после чего упаривают раствор до объема 8—10 мл. После охлаждения прибавляют 5 мл H_2SO_4 х. ч. (пл. 1,84) и три капли 42%-ной хлорной кислоты (или селена), закрывают колбочку воронкой и нагревают на электроплитке до полного обесцвечивания жидкости, после чего проводят определение азота.

Вычитают показания контрольного опыта на чистоту реактивов и вычисляют содержание азота легкогидролизуемых азотистых соединений в мг на 100 г почвы.

Реактивы. 1. 0,5 н. раствор H_2SO_4 . Отмеряют измерительным цилиндром 14 мл серной кислоты (пл. 1,84) и вливают примерно в 400—500 мл дистиллированной воды в мерной колбе емкостью 1 л. Перемешивают раствор и доводят водой до метки, после чего снова перемешивают.

2. Смесь цинковой пыли и восстановленного металлического железа. Берут 9 г цинковой пыли и 1 г восстановленного металлического железа, хорошо перемешивают и хранят в банке с притертой пробкой. Цинковую пыль предварительно промывают и высушивают.

3. Концентрированная серная кислота (пл. 1,84).

4. Раствор 2 н. H_2SO_4 . Для карбонатных почв дополнительно требуется 2 н. раствор H_2SO_4 . Берут 56 мл H_2SO_4 (пл. 1,84) и вливают в 400—500 мл дистиллированной воды. После охлаждения перемешивают и доводят раствор водой до метки и еще раз хорошо перемешивают.

5. Металлический селен или 42%-ная хлорная кислота.

Обеспеченность почв азотом легкогидролизуемых соединений (в мг N на 100 г почвы) по результатам, полученным методом Тюрина и Кононовой, характеризуется следующими показателями (табл. 18).

Таблица 18

Обеспеченность почв азотом легкогидролизуемых соединений
(в мг N на 100 г почвы)

Обеспеченность азотом	рН ниже 5				рН 5—6			рН выше 6		
	зерновые	корнеплоды, картофель	овощные культуры		зерновые	корнеплоды, картофель	овощные культуры	зерновые	корнеплоды, картофель	овощные культуры
Очень низкая	<4	<5	<7		<3	<4	<6	<3	<4	<5
Низкая	<5	<7	<10		<4	<6	<8	<4	<5	<7
Средняя	5—7	7—10	10—14		4—6	6—8	8—12	4—5	5—7	7—10
Высокая	>7	>10	>14		>6	>8	>12	>5	>7	>10

Определение нитрификационной способности почв по Кравкову

Метод заключается в определении нитратов почвы после длительного (12 суток) компостирования ее в оптимальных условиях температуры (27—28°) и влажности (60% от подной влагоемкости)³⁰⁵.

Величина нитрификационной способности обуславливается интенсивностью биологических процессов, приводящих к образованию легкорастворимых минеральных форм азота, являющихся надежными показателями обеспеченности почв доступным для питания растений азотом.

МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ДОСТУПНЫХ ДЛЯ ПИТАНИЯ РАСТЕНИЙ ФОРМ СОЕДИНЕНИЙ ФОСФОРА

Доступный для питания растений фосфор находится в почве в форме легкорастворимых фосфатов. В зависимости от состава почв для извлечения таких фосфатов пользуются различными вытяжками³⁰⁶.

На переход фосфатов в вытяжку влияет не только содержание их в почве, но и условия извлечения: концентрация и свойства растворителя, соотношение между почвой и растворителем, продолжительность взаимодействия почвы с раствором и ряд других условий.

При получении углеаммонийных вытяжек и некоторых других вытяжки могут быть сильно окрашены легкорастворимыми гумусовыми веществами. Для осветления такие вытяжки разбавляют дистиллированной водой³⁰⁷, обесцвечивают перманганатом или же осветляют активированным углем³⁰⁸.

Осветление активированным углем. Берут 25 мл полученной окрашенной вытяжки, прибавляют к ней 0,1 г активированного угля, перемешивают и оставляют стоять 10 мин при периодическом помешивании. Если вытяжка не обесцветилась полностью, добавляют еще 0,1 г угля и оставляют стоять при помешивании еще 10 мин. Затем вытяжку отфильтровывают, берут часть ее, поме-

³⁰⁵ Руководство по составлению почвенных и агрохимических карт. М., «Колос», 1964, стр. 277—281; в кн.: Л. Н. Александровой и О. А. Найденовой. Лабораторно-практические занятия по почвоведению. М.—Л., «Колос», 1967, стр. 108—110.

³⁰⁶ Общесоюзная инструкция по крупномасштабным почвенным и агрохимическим исследованиям территории колхозов и совхозов и по составлению почвенных карт территорий производственных колхозно-совхозных управлений. М., «Колос», 1964.

³⁰⁷ Д. Ф. Соколов и Е. Л. Козалева. Способ колориметрического определения минеральной фосфорной кислоты в окрашенных вытяжках. Докл. ВАСХНИЛ. 1937. вып. 4(7), стр. 218—221.

³⁰⁸ В. Б. Замятина. Методы определения подвижного фосфора в почвах. Сб. «Пособие по проведению анализов почв и составлению агрохимических картограмм», изд. 2. М., «Колос», 1969, стр. 90—94.

твор, помещают в колбочку Кьельдаля емкостью 100—200 мл или в коническую колбочку из термостойкого стекла, прибавляют 0,5 г смеси восстановленного железа и цинковой пыли (1:9). Нагревают жидкость до кипения и полного растворения смеси, после чего упаривают раствор до объема 8—10 мл. После охлаждения прибавляют 5 мл H_2SO_4 х. ч. (пл. 1,84) и три капли 42%-ной хлорной кислоты (или селена), закрывают колбочку воронкой и нагревают на электроплитке до полного обесцвечивания жидкости, после чего проводят определение азота.

Вычитают показания контрольного опыта на чистоту реактивов и вычисляют содержание азота легкогидролизуемых азотистых соединений в мг на 100 г почвы.

Реактивы. 1. 0,5 н. раствор H_2SO_4 . Отмеряют измерительным цилиндром 14 мл серной кислоты (пл. 1,84) и вливают примерно в 400—500 мл дистиллированной воды в мерной колбе емкостью 1 л. Перемешивают раствор и доводят водой до метки, после чего снова перемешивают.

2. Смесь цинковой пыли и восстановленного металлического железа. Берут 9 г цинковой пыли и 1 г восстановленного металлического железа, хорошо перемешивают и хранят в банке с притертой пробкой. Цинковую пыль предварительно промывают и высушивают.

3. Концентрированная серная кислота (пл. 1,84).

4. Раствор 2 н. H_2SO_4 . Для карбонатных почв дополнительно требуется 2 н. раствор H_2SO_4 . Берут 56 мл H_2SO_4 (пл. 1,84) и вливают в 400—500 мл дистиллированной воды. После охлаждения перемешивают и доводят раствор водой до метки и еще раз хорошо перемешивают.

5. Металлический селен или 42%-ная хлорная кислота.

Обеспеченность почв азотом легкогидролизуемых соединений (в мг N на 100 г почвы) по результатам, полученным методом Тюрина и Кононовой, характеризуется следующими показателями (табл. 18).

Таблица 18

Обеспеченность почв азотом легкогидролизуемых соединений
(в мг N на 100 г почвы)

Обеспеченность азотом	рН ниже 5			рН 5—6			рН выше 6		
	зерновые	корнеплоды, картофель	овощные культуры	зерновые	корнеплоды, картофель	овощные культуры	зерновые	корнеплоды, картофель	овощные культуры
Очень низкая . . .	<4	<5	<7	<3	<4	<6	<3	<4	<5
Низкая	<5	<7	<10	<4	<6	<8	<4	<5	<7
Средняя	5—7	7—10	10—14	4—6	6—8	8—12	4—5	5—7	7—10
Высокая	>7	>10	>14	>6	>8	>12	>5	>7	>10

Определение нитрификационной способности почв по Кравкову

Метод заключается в определении нитратов почвы после длительного (12 суток) компостирования ее в оптимальных условиях температуры (27—28°) и влажности (60% от полной влагоемкости)³⁰⁵.

Величина нитрификационной способности обуславливается интенсивностью биологических процессов, приводящих к образованию легкорастворимых минеральных форм азота, являющихся надежными показателями обеспеченности почв доступным для питания растений азотом.

МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ДОСТУПНЫХ ДЛЯ ПИТАНИЯ РАСТЕНИЙ ФОРМ СОЕДИНЕНИЙ ФОСФОРА

Доступный для питания растений фосфор находится в почве в форме легкорастворимых фосфатов. В зависимости от состава почв для извлечения таких фосфатов пользуются различными вытяжками³⁰⁶.

На переход фосфатов в вытяжку влияет не только содержание их в почве, но и условия извлечения: концентрация и свойства растворителя, соотношение между почвой и растворителем, продолжительность взаимодействия почвы с раствором и ряд других условий.

При получении углеаммонийных вытяжек и некоторых других, вытяжки могут быть сильно окрашены легкорастворимыми гумусовыми веществами. Для осветления такие вытяжки разбавляют дистиллированной водой³⁰⁷, обесцвечивают перманганатом или же осветляют активированным углем³⁰⁸.

Осветление активированным углем. Берут 25 мл полученной окрашенной вытяжки, прибавляют к ней 0,1 г активированного угля, перемешивают и оставляют стоять 10 мин при периодическом помешивании. Если вытяжка не обесцветилась полностью, добавляют еще 0,1 г угля и оставляют стоять при помешивании еще 10 мин. Затем вытяжку отфильтровывают, берут часть ее, поме-

³⁰⁵ Руководство по составлению почвенных и агрохимических карт. М., «Колос», 1964, стр. 277—281; в кн.: Л. Н. Александровой и О. А. Найденовой. Лабораторно-практические занятия по почвоведению. М.—Л., «Колос», 1967, стр. 108—110.

³⁰⁶ Общесоюзная инструкция по крупномасштабным почвенным и агрохимическим исследованиям территории колхозов и совхозов и по составлению почвенных карт территорий производственных колхозно-совхозных управлений. М., «Колос», 1964.

³⁰⁷ Д. Ф. Соколов и Е. Л. Козалева. Способ колориметрического определения минеральной фосфорной кислоты в окрашенных вытяжках. Докл. ВАСХНИЛ, 1937, вып. 4(7), стр. 218—221.

³⁰⁸ В. Б. Замятина. Методы определения подвижного фосфора в почвах. Сб. «Пособие по проведению анализов почв и составлению агрохимических картограмм», изд. 2. М., «Колос», 1969, стр. 90—94.

щают в мерную колбу и проводят определение P_2O_5 , как описано в методике.

Следует иметь в виду, что для ряда почв, особенно таких, как карбонатные черноземы, количества фосфора, определяемые при осветлении вытяжек углем, могут быть ниже, чем при осветлении их окислением органических веществ перманганатом. В первом случае в вытяжках учитывается только минеральный фосфор, во втором — сумма минерального и органического.

Уголь должен быть проверен на содержание фосфатов, способных переходить в тот раствор, которым извлекают фосфаты из почвы: берут 0,1—0,2 г угля, приливают 25 мл экстрагента, оставляют стоять 10 мин, фильтруют и определяют P_2O_5 в растворе. Если уголь содержит фосфаты в малых количествах, его промывают экстрагентом; если же уголь значительно загрязнен фосфатами, его очищают обработкой соляной кислотой, как описано В. Б. Замятиной.

Необходимо также проверить способность угля поглощать фосфаты из раствора: берут 25 мл эталонного раствора с малым содержанием P_2O_5 , прибавляют 0,1—0,2 г угля, оставляют стоять при помешивании 10 мин, отфильтровывают и определяют P_2O_5 в растворе. Если уголь не поглощает фосфаты, содержание их в растворе до и после обработки его углем останется без изменения.

Определение подвижного фосфора, как и валового, проводят колориметрическим методом с той разницей, что при восстановлении молибдена хлористым оловом (метод Дениже) нет необходимости восстанавливать железо алюминием, так как его мало извлекается из почвы применяемыми для извлечения фосфатов вытяжками.

Аскорбиновый метод применяется для определения подвижных форм соединений фосфора в модификации А. Н. Орловой и Ю. В. Соколовой³⁰⁹. Суть этой модификации состоит в том, что кроме реактивов А и Б, указанных на стр. 225—226, необходим еще реактив С. Этот реактив для метода Кирсанова готовят, растворяя 168 мл реактива Б в воде и доводя раствор до 1 л. Для метода Чирикова — 178 мл реактива Б доводят водой до 1 л; для метода Мачигина — 200 мл реактива Б доводят водой до 1 л.

В дальнейшем этот реактив используют следующим образом: метод Кирсанова — к 5 мл вытяжки, помещенным в мерную колбу емкостью 100 мл, приливают 95 мл реактива С; метод Чирикова — к 10 мл вытяжки приливается 90 мл реактива С; метод Мачигина — к аликвотной части вытяжки, нейтрализованной по β-динитрофенолу приливают реактив С до метки. Во всех случаях после того, как реактив С прилит до метки мерной колбы, раствор перемешивают и оставляют стоять 10 мин для развития окраски, после

³⁰⁹ А. Н. Орлова и Ю. В. Соколова. Использование аскорбиновой кислоты и сурьмяновиннокислого калия при массовом определении подвижных фосфатов в почвах. «Химия в сельском хозяйстве», 1970, № 5.

чего проводят определение P_2O_5 . Такой прием доведения раствора в мерной колбе до метки раствором С значительно упрощает и ускоряет определение подвижных фосфатов.

Градуировочный график при массовых определениях строят так, чтобы по нему можно было определить содержание P_2O_5 в мг на 100 г почвы в разных объемах вытяжки (рис. 80).

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЛЕГКОРАСТВОРИМЫХ ФОСФАТОВ В ВЫТЯЖКЕ КИРСАНОВА

В вытяжке А. Т. Кирсанова (1931) определяют содержание доступных для питания растений легкорастворимых фосфатов кислых почв: подзолистых, дерново-подзолистых, подзолисто-болотных, серых лесных, бурых лесных и др.

Фосфаты извлекают из почвы 0,2 н. раствором HCl (рН 0,74) при отношении почвы к раствору 1:5, минутном взбалтывании и 15-минутном отстаивании. В торфяных горизонтах подзолисто-болотных почв пользуются соотношением 1:50. В вытяжку переходят преимущественно фосфаты кальция и магния, а также некоторая часть фосфатов полуторфных окислов.

Увеличив навеску почвы до 10 г в этой же вытяжке поточным методом определяют калий на пламенном фотометре³¹⁰.

Выполнение определения. 5 г воздушно-сухой почвы, пропущенной через сито с отверстиями диаметром 1 мм, помещают в коническую колбочку емкостью 100 мл и приливают 25 мл 0,2 н. раствора HCl . Взбалтывают содержимое колбочки 1 мин, оставляют стоять 15 мин и фильтруют раствор через беззольный фильтр.

Берут пипеткой часть фильтрата, помещают в мерную колбу емкостью 50 мл и разбавляют дистиллированной водой до 40—45 мл. Приливают 2 мл 2,5%-ного раствора молибденовокислого

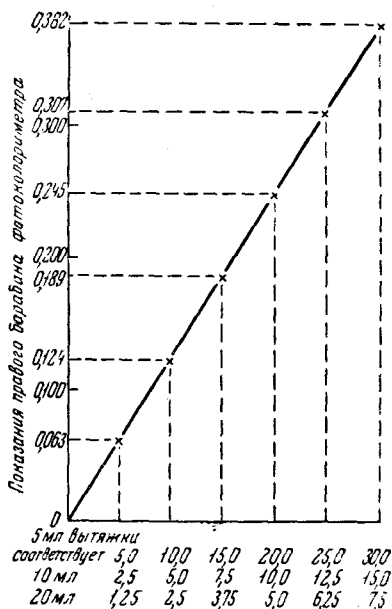


Рис. 80. Калибровочный график для определения содержания P_2O_5 (в мг на 100 г почвы) в разных объемах вытяжки

³¹⁰ Межреспубликанские технические условия методов проведения агрохимических анализов почв для зональных агрохимических лабораторий. М., «Колос», 1968, стр. 12.

аммония в серной кислоте и перемешивают содержимое колбы круговым движением. Прибавляют 3 капли раствора хлористого олова, доводят объем раствора дистиллированной водой до метки, закрывают сухой чистой пробкой и перемешивают 3—4-кратным переворачиванием колбы.

Сравнение окрасок проводят спустя 5—10 мин после добавления восстановителя фотометрическим или визуальным³¹¹ методом. Если окраска окажется слишком слабой, определение повторяют с большим количеством вытяжки или же взятый объем помещают в мерную колбу меньшего объема, соответственно уменьшая количество растворов молибденовокислого аммония и хлористого олова.

Если окраска раствора не чисто-синяя, а мутно-зеленоватая (что может быть связано с малым содержанием P_2O_5 , избытком Fe^{3+} или присутствием органических веществ), следует повторить окрашивание с большим количеством вытяжки или восстановить Fe^{3+} металлическим алюминием или же окрашенные вытяжки предварительно обесцветить активированным углем и сильно разбавить. Рекомендуем пользоваться аскорбиновым методом (стр. 326).

Об обеспеченности почв доступными легкорастворимыми фосфатами судят по показателям, приведенным в табл. 19.

Таблица 19

Обеспеченность почв доступными фосфатами (в мг P_2O_5 на 100 г почвы) по содержанию их в вытяжке Кирсанова

Обеспеченность	Зерновые, зернобобовые	Корнеплоды, картофель	Овощные культуры
Очень низкая	<3	< 8	<15
Низкая	<8	<15	<20
Средняя	8—15	15—20	20—30
Высокая	>15	>20	>30

Реактивы. 1. 0,2 раствор HCl . Берут 16,4 мл HCl пл. 1,19, разбавляют дистиллированной водой до 1 л и перемешивают.

2. Реактивы для определения P_2O_5 , по Дениже, стр. 221—223.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЛЕГКОРАСТВОРИМЫХ ФОСФАТОВ В ВЫТЯЖКЕ ЧИРИКОВА

Вытяжку Ф. В. Чирикова (1947) используют для определения содержания доступных для питания растений легкорастворимых фосфатов в нейтральных почвах — некарбонатных черноземах, каштановых, коричневых и др.

³¹¹ Визуальное определение P_2O_5 удобно проводить по невыцветающей шкале из минеральных солей, описанной в кн. «Пособие по проведению анализа почв и составлению агрохимических картограмм». М., «Колос», 1965, стр. 83.

Фосфаты извлекают из почвы 0,5 н. раствором CH_3COOH (рН 2,55) при отношении почвы к раствору 1:25, часовом взбалтывании и суточном отстаивании. В вытяжку переходят легкорастворимые фосфаты кальция, часть AlPO_4 и часть органических соединений фосфора. При поточном методе в этой же вытяжке определяют калий на пламенном фотометре³¹².

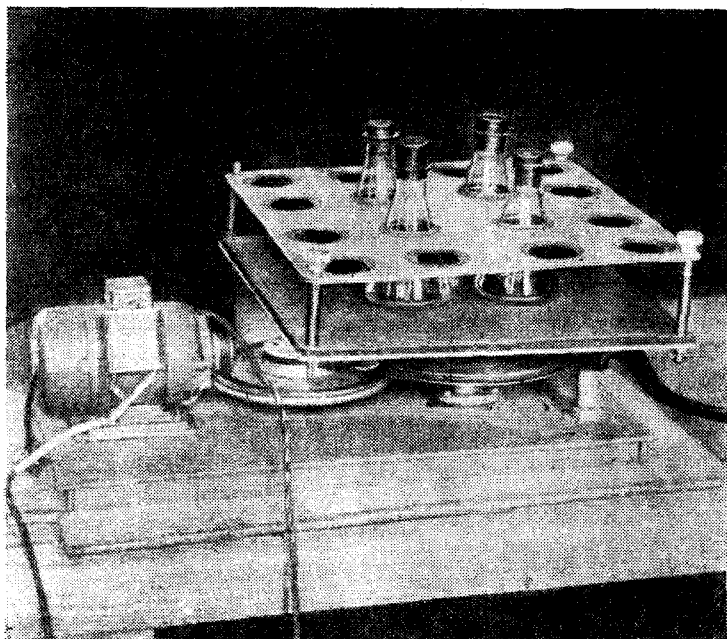


Рис. 81. Прибор для взбалтывания вытяжек (ротатор)

Выполнение определения. 4 г воздушно-сухой почвы, просеянной через сито с отверстиями 1 мм, помещают в колбу или склянку и приливают 800 мл 0,5 н. раствора CH_3COOH . Взбалтывают на ротаторе (рис. 81) 1 час и оставляют стоять сутки. Суточное отстаивание можно заменить 2-часовым взбалтыванием. Фильтруют вытяжку через плотный складчатый фильтр. Первые порции фильтрата отбрасывают, чтобы освободиться от примесей.

Отфильтрованная вытяжка должна быть совершенно прозрачной (без опалесценции). Если вытяжка мутная, ее перефильтровывают.

В зависимости от предполагаемого содержания фосфора берут 5—20 мл вытяжки, помещают в мерную колбочку емкостью 50 или

³¹² Межреспубликанские технические условия методов проведения агрохимических анализов почв для зональных агрохимических лабораторий. М., «Колос», 1968, стр. 20.

100 мл и получают синие соединения по Дениже, как описано на стр. 218—221, не пользуясь алюминием. Удобно пользоваться модификацией аскорбинового метода (стр. 326).

Если почва бедна фосфором для определения берут больше 20 мл вытяжки и выпаривают в фарфоровой чашке на водяной бане досуха. Сухой остаток растворяют в разбавленной соляной или серной кислоте и раствор переносят горячей водой в мерную колбу для получения окрашенного соединения. Если анализируемая почва богата фосфором и для определения берут от 5 до 20 мл вытяжки, вытяжку можно не выпаривать, как это показала К. Е. Гинзбург³¹³.

Обеспеченность почв доступными фосфатами представлена в табл. 20.

Таблица 20

Обеспеченность почв доступными фосфатами (в мг P_2O_5 на 100 г почвы) по содержанию их в вытяжке Чирикова

Обеспеченность	Зерновые, зернобобовые	Корнеплоды, картофель	Овощные культуры
Очень низкая	<2	< 5	<10
Низкая	<5	<10	<15
Средняя	5—10	10—15	15—20
Высокая	>10	>15	>20

Реактивы. 1. 0,5 н. раствор уксусной кислоты. Берут 30 мл концентрированной уксусной кислоты и разбавляют дистиллированной водой до 1 л. Полученный раствор содержит 3% уксусной кислоты.

Нормальность приготовленного раствора контролируют титрованием раствором NaOH в присутствии фенолфталеина как индикатора. Можно проверить раствор ареометром: плотность 0,5 н. раствора CH_3COOH равна 1,0026. Если требуется, раствор подгоняют до 0,5 н. прибавлением воды или уксусной кислоты.

Приготовленный раствор следует проверить на отсутствие фосфатов. Берут 40 мл раствора, помещают в мерную колбу емкостью 100 мл и получают окрашенное соединение по Дениже в модификации Труога—Мейера. Если раствор при добавлении соответствующих реактивов останется бесцветным, т. е. в нем отсутствует даже слабо-голубой оттенок, кислота пригодна для работы.

2. Реактивы для определения P_2O_5 , стр. 221—223.

Примечание. При исследовании почв, в которые только что были внесены фосфорнокислые удобрения, содержание P_2O_5 в уксуснокислой вытяжке будет значительным. В этом случае, если

³¹³ Рекомендация К. Е. Гинзбург (1958) была проверена и подтверждена в работе ВИА. «Пособие по проведению анализов почв и составлению агрохимических картограмм». М., «Колос», 1965, стр. 88.

пришлось прибегнуть к выпариванию, остаток в чашке растворяют при тщательном растирании стеклянной палочкой в 10 мл 27%-ного раствора H_2SO_4 , разбавляют 20 мл дистиллированной воды и фильтруют через маленький беззольный фильтр в мерную колбочку емкостью 100 мл. Ополаскивают чашку несколько раз водой, тщательно протирая стенки стеклянной палочкой с резиновым наконечником и присоединяя воду к раствору в мерной колбе. Доводят раствор водой до метки и перемешивают.

Берут из этой колбочки 20—25 мл раствора, переносят в мерную колбочку емкостью 50 мл, нейтрализуют кислоту 10%-ным раствором Na_2CO_3 (до начала выпадения полуторных окислов), встряхивают для удаления CO_2 , добавляют 1—2 капли 1%-ного раствора H_2SO_4 , чтобы растворить легкую муть, и получают окрашенное соединение по Дениже в модификации Труога—Мейера. При вычислении результатов учитывают произведенное разбавление (прием разработан кафедрой агрохимии МГУ).

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЛЕГКОРАСТВОРИМЫХ ФОСФАТОВ В ВЫТЯЖКЕ ТРУОГА

Вытяжку Е. Труога (1930) применяют для определения содержания в почве доступных для питания растений легкорастворимых фосфатов некарбонатных черноземов.

Фосфаты извлекают из почвы 0,002 н. раствором H_2SO_4 забуференным сернокислым аммонием до pH 3,0 при отношении почвы к раствору 1:200 и взбалтывании в течение 30 мин. В вытяжку переходят легкорастворимый $CaHPO_4$ и малорастворимые $AlPO_4$, $FePO_4$, $Al(OH)_3PO_4$ и $Fe_2(OH)_3PO_4$.

Выполнение определения. Берут 2 г воздушно-сухой почвы, помещают в склянку емкостью 750 мл, приливают 400 мл 0,002 н. H_2SO_4 забуференной до pH 3,0 и взбалтывают 30 мин. Отфильтровывают вытяжку через беззольный фильтр, отбрасывая первые порции фильтрата, пока он не станет идти прозрачным.

Берут пипеткой 25—50 мл прозрачного фильтрата и помещают в мерную колбу емкостью 100 мл. Приливают дистиллированной воды до 90—95 мл, перемешивают и вносят измерительной пипеткой 4 мл 2,5%-ного раствора молибденовокислого аммония, снова перемешивают и приливают 6 капель раствора хлористого олова.

Доводят объем раствора в колбе дистиллированной водой до метки, закрывают пробкой и перемешивают раствор 3—4-кратным перевертыванием колбы.

Визуальное или фотоэлектроколориметрическое определение содержания P_2O_5 в растворе проводят через 5—10 мин после внесения хлористого олова в раствор.

Обеспеченность почв доступными для питания растений фосфатами оценивают показателями, приведенными в табл. 21.

Обеспеченность почв доступными фосфатами (в мг P_2O_5 на 100 г почвы) по содержанию их в вытяжке Труога

Обеспеченность	Зерновые, зернобобовые	Корнеплодн., картофель	Овощные культуры
Очень низкая	<3	<7	<12
Низкая	<7	<12	<18
Средняя	7—12	12—18	18—25
Высокая	>12	>18	>25

Реактивы. 1. *Раствор 0,002 н. H_2SO_4 с pH 3,0.* Берут 20 мл точно установленного 0,1 н. раствора H_2SO_4 и разбавляют дистиллированной водой до 1 л. Для доведения pH до 3,0 прибавляют на каждый литр приготовленной кислоты 3,0 г химически чистого сернокислого аммония $(NH_4)_2SO_4$ и тщательно перемешивают раствор. Сернокислый аммоний не только забуферивает раствор до определенной величины pH, но и коагулирует перешедшие в вытяжку коллоиды и тем обеспечивает прозрачность и бесцветность вытяжки.

2. *Реактивы для определения P_2O_5 по Дениже, стр. 221—223.*

**ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЛЕГКОРАСТВОРИМЫХ ФОСФАТОВ
КАРБОНАТНЫХ ПОЧВ В ВЫТЯЖКЕ МАЧИГИНА**

Вытяжку Б. П. Мачигина (1939) используют при определении доступных для питания растений легкорастворимых фосфатов в карбонатных почвах — сероземах, черноземах, горно-степных и перегнойно-карбонатных почвах.

Фосфаты извлекают из указанных почв 1%-ным раствором углекислого аммония с pH 9,0 при отношении почвы к раствору 1:20 и часовом взбалтывании³¹⁴. В вытяжку переходят моно- и дифосфаты кальция, в небольшом количестве органические соединения фосфора и малорастворимого трифосфата кальция.

Выполнение определения. 5 г воздушно-сухой почвы, просеянной через сито с отверстиями 1 мм, помещают в склянку емкостью 200—250 мл. Приливают 100 мл 1%-ного раствора $(NH_4)_2CO_3$, закрывают пробкой и взбалтывают на ротаторе 1 час. По окончании взбалтывания вытяжку фильтруют через плотный беззольный фильтр или простую фильтровальную бумагу, проверенную на отсутствие фосфора³¹⁵.

³¹⁴ Методические указания по составлению агрохимических картограмм колхозов и совхозов Казахской ССР. Алма-Ата, 1964.

³¹⁵ При загрязнении фильтров фосфором их заливают 1—2%-ным раствором $(NH_4)_2CO_3$, оставляют стоять 12—18 час, после чего промывают 2—3 раза дистиллированной водой.

В отфильтрованной вытяжке определяют фосфор методом Дениже в модификации Труога — Мейера (стр. 221) или в модификации Малюгина и Хреновой, или аскорбиновым методом (стр. 326).

Определение фосфора в модификации Малюгина и Хреновой: 10—20 мл вытяжки (в зависимости от содержания фосфора) помещают в мерную колбочку емкостью 50 или 100 мл. Если вытяжка не окрашена, нейтрализуют углекислый аммоний разбавленной серной кислотой по β -динитрофенолу до слабого желтого окрашивания. В мерную колбочку емкостью 100 мл приливают к вытяжке 10 мл 27%-ной серной кислоты и 10 мл молибденовокислого аммония. Доливают колбу дистиллированной водой почти до метки, закрывают пробкой, тщательно перемешивают, добавляют 3—4 капли 1%-ного раствора хлористого олова, снова перемешивают, доливают воду до метки и колориметрируют. Окрашенные вытяжки предварительно обесцвечивают. Аликвотную часть вытяжки (10—20 мл) помещают в коническую колбочку емкостью 50—100 мл, добавляют 5 мл 27%-ной H_2SO_4 и дополнительно на каждые 10 мл вытяжки еще 0,3 мл этой кислоты, т. е. на 10 мл вытяжки всего 5,3 мл кислоты, а на 20 мл — 5,6 мл. Нагревают раствор почти до кипения и прибавляют из пипетки или бюретки по каплям 0,1 н. раствор $KMnO_4$ до слабо-розовой окраски. Перманганат прибавляют для обесцвечивания вытяжки. Если раствор $KMnO_4$ прилит в избытке, избыток обесцвечивают каплей 0,05 н. раствора щавелевой кислоты или добавкой 1 мл 10%-ного раствора глюкозы.

Вместо перманганата обесцвечивание можно провести активированным углем, прибавляя его к навеске почвы из расчета 1 г угля на 3 г почвы³¹⁶ или внося его в окрашенную вытяжку и после перемешивания и фильтрования раствора используя алиquotную часть для определения.

Обесцвеченную алиquotную часть вытяжки переливают в мерную колбу емкостью 50 или 100 мл. Если определение проводят в мерной колбе емкостью 50 мл, добавляют к вытяжке 5 мл 2%-ного молибденовокислого аммония и доводят раствор водой почти до метки. После этого добавляют 2—3 капли раствора хлористого олова, избегая попадания его на стенки колбочки. Тщательно перемешивают, доводят раствор до метки дистиллированной водой, снова перемешивают и через 10—15 мин измеряют оптическую плотность. Обязательно проводят контрольный опыт на чистоту реактивов. Обеспеченность почвы доступными для питания растений фосфатами представлена табл. 22.

Реактивы. 1. 1%-ный раствор углекислого аммония (10 г на 1 л). Так как состав углекислого аммония непостоянен, необходимо концентрацию приготовленного 1%-ного раствора проверять

³¹⁶ Н. О. Авакян, В. С. Суджян, Е. А. Каралетян. Усовершенствование методики определения подвижного фосфора в карбонатных почвах раствором углекислого аммония. «Агрохимия», 1968, № 1, стр. 125—128.

Обеспеченность почв доступными фосфатами (в мг P_2O_5 на 100 г почвы) по содержанию их в вытяжке Мачигина

Обеспеченность	Зерновые, хлопчатник	Корнеплоды	Овощные культуры
Очень низкая	<1,0	<1,5	<3,0
Низкая	<1,5	<3,0	<4,5
Средняя	1,5—3,0	3,0—4,5	4,5—6,0
Высокая	≥3,0	>4,5	>6,0

титрованием 0,1 н. HCl в присутствии метилоранжа. Если раствор окажется более разбавленным, чем требуется, к нему добавляют необходимое количество углекислого аммония; если он содержит больше 1% $(NH_4)_2CO_3$, раствор разбавляют. Концентрация $(NH_4)_2CO_3$ должна находиться в пределах 0,99—1,01.

2. 27%-ная серная кислота: 150 мл концентрированной серной кислоты (пл. 1,84) доводят водой до 1 л. Раствор приготавливают таким образом, что кислоту приливают небольшими порциями к 500—600 мл воды, перемешивают. Если раствор разогрелся, его охлаждают и после этого приливают следующую порцию воды, а затем доводят раствор водой до 1 л.

3. Рабочий эталонный раствор фосфата с содержанием 0,002 мг P_2O_5 в 1 мл получают разбавлением запасного раствора, содержащего 0,1 мг/мл P_2O_5 (стр. 223). Берут 20 мл запасного раствора и разбавляют водой до 1 л или 10 мл разбавляют до 500 мл.

4. Раствор двухлористого олова готовят в день работы, как указано на стр. 222.

5. Раствор молибденовокислого аммония. Используют водный раствор, который готовят растворением 20 г вещества в воде при слабом нагревании и доводят до 1 л. Работать следует со свежеприготовленным раствором.

6. 0,1 н. раствор перманганата. Навеску 3,16 г $KMnO_4$ растворяют в воде и доводят раствор до 1 л. Хранить раствор следует в темной склянке.

7. 0,01 н. раствор щавелевой кислоты или 10%-ный раствор глюкозы.

8. β-динитрофенол $C_6H_2N_2O_3$ (стр. 221).

Примечание. Правильность результатов зависит от того, насколько точно приготовлен раствор углекислого аммония. Если концентрация его меньше 1%, результаты получаются заниженными, при более высокой концентрации результаты завышенные.

Большое значение имеет также температура, при которой почва обрабатывается углекислым аммонием. В процессе получения вытяжки желательнее поддерживать температуру 20—28° (не выше 30°!), помещая склянки с почвенной суспензией в ванну с водой указанной температуры. Постоянная температура воды в ванне поддерживается добавлением горячей воды по мере надобности.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЛЕГКОРАСТВОРИМЫХ ФОСФАТОВ В ВЫТЯЖКЕ АРРЕНИУСА

Вытяжку О. Аррениуса (1933) используют для определения доступных для питания растений легкорастворимых фосфатов в красноземных и желтоземных почвах.

Фосфаты извлекают из почвы 1%-ным раствором лимонной кислоты $C_6H_8O_7 \cdot H_2O$ (рН 2,3) при отношении почвы к раствору 1:10, 2-часовом взбалтывании и 18—20-часовом отстаивании. Определение P_2O_5 проводят по К. Е. Гинзбург (1952). В вытяжку переходят $CaHPO_4$, $Ca_3(PO_4)_2$, а также частично $AlPO_4$ и $FePO_4$.

Выполнение определения. 5 г воздушно-сухой почвы, пропущенной через сито с отверстиями диаметром 1 мм, взбалтывают с 50 мл 1%-ного раствора лимонной кислоты в течение 2 час, после чего оставляют стоять 18—20 час.

Отфильтровывают вытяжку через плотный беззольный фильтр диаметром 9—11 см. Берут 10 мл прозрачного фильтрата, переносят в коническую колбочку емкостью 50—100 мл, добавляют 3 мл HCl (пл. 1,19) и 6 мл 5%-ного раствора $KMnO_4$. Колбочку осторожно взбалтывают и через 30 мин ставят на горячую электрическую плитку с закрытой спиралью. Нагревают раствор при периодическом перемешивании до полного растворения бурого осадка перекиси марганца и оставляют стоять на плитке еще 15—20 мин для упаривания раствора до небольшого объема. После охлаждения раствор переливают в мерную колбу емкостью 50—100 мл и доводят до метки дистиллированной водой.

Берут 10—25 мл полученного раствора, помещают в мерную колбу емкостью 50 или 100 мл, добавляют 2—3 капли индикатора β-динитрофенола и в бесцветный раствор прибавляют несколько капель 10%-ного раствора NH_4OH до появления желтой окраски. Окраску уничтожают 1—2 каплями 10%-ного раствора H_2SO_4 и определяют P_2O_5 по Дениже, стр. 218—224.

Обеспеченность почв доступными фосфатами представлена показателями, приведенными в табл. 23.

Таблица 23

**Обеспеченность почв доступными фосфатами (в мг P_2O_5
на 100 г почвы) по содержанию их в вытяжке
Аррениуса-Гинзбург**

Обеспеченность	Зерновые, чай	Корнеплоды	Овощные культуры
Очень низкая	< 8	<15	<30
Низкая	<15	<30	<45
Средняя	15—30	30—45	45—60
Высокая	>30	>45	>60

Реактивы. 1. 1%-ный раствор лимонной кислоты. Берут 10 г кристаллической лимонной кислоты ч. д. а. или ч., растворяют в 300—500 мл дистиллированной воды в мерной колбе емкостью 1 л, доводят дистиллированной водой до метки и тщательно перемешивают.

При выполнении массовых анализов готовят 5—10 л раствора.

2. Реактивы для определения P_2O_5 по Дениже стр. 221—223.

МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ДОСТУПНЫХ ДЛЯ ПИТАНИЯ РАСТЕНИЙ ФОРМ СОЕДИНЕНИЙ КАЛИЯ

Основную роль в питании растений играет обменный калий. Поэтому о степени обеспеченности почвы доступным калием судят по содержанию в ней этого калия.

Обменный калий извлекают из почвы солевыми вытяжками, вытесняя калий ионом аммония. В некарбонатных почвах применяют уксусноаммонийную вытяжку, в карбонатных — углеаммонийную³¹⁷. В указанные вытяжки переходит не только обменный калий, но и его водорастворимые соединения. Поскольку водорастворимых соединений калия в почве мало, большого значения в питании растений они не имеют.

В засоленных почвах определение доступного растениям калия не производят по той причине, что такие почвы перед использованием их в сельскохозяйственном производстве промывают, чтобы освободить от солей и содержание калия резко изменяется.

Калий в вытяжках определяют пламеннофотометрическим методом, вычисляя результаты определения по формуле, приведенной на стр. 313. Реактивы, используемые для приготовления солевых вытяжек, часто загрязнены калием и потому необходимо проверять их растворы на содержание этого иона.

В зональных агрохимических лабораториях определение доступного растениям калия и фосфора часто выполняют в одной вытяжке³¹⁸.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ КАЛИЯ НЕКАРБОНАТНЫХ ПОЧВ В ВЫТЯЖКЕ МАСЛОВОЙ

В вытяжке А. Л. Масловой и З. В. Чернышевой (1934) определяют доступный для питания растений калий кислых почв — подзолистых, дерново-подзолистых, серых лесных, некарбонатных черноземов, красноземных и желтоземных почв.

³¹⁷ Общесоюзная инструкция по крупномасштабным почвенным и агрохимическим исследованиям территорий колхозов и совхозов и по составлению почвенных карт территорий производственных колхозно-совхозных управлений. М., «Колос», 1964.

³¹⁸ Межреспубликанские технические условия методов проведения агрохимических анализов почв для зональных агрохимических лабораторий. М., «Колос», 1968.

Калий извлекают 1 н. раствором уксуснокислого аммония при соотношении почвы с раствором 1:10 и часовом взбалтывании. В раствор переходит обменный калий.

Выполнение определения. Берут 5 г воздушно-сухой почвы, просеянной через сито с отверстиями в 1 мм, помещают в склянку емкостью 200 мл и приливают 50 мл 1,0 н. раствора уксуснокислого аммония с рН 7,0.

Взбалтывают на ротаторе 1 час фильтруют вытяжку через складчатый фильтр, отбрасывая первые порции фильтрата для удаления примесей из фильтра. Фильтрат собирают в химический стаканчик емкостью 50 мл и проводят определение калия пламенно-фотометрическим методом.

Сравнение интенсивности излучения ведут по эталонным растворам, содержащим от 1 до 100 мг K_2O в 1 л, приготовленным на 1 н. растворе уксуснокислого аммония. Уксуснокислый аммоний в пламени разлагается и не мешает определению калия.

Об обеспеченности почв доступным для растений калием судят по показателям, приведенным в табл. 24.

Таблица 24

Обеспеченность почв доступным калием (в мг K_2O на 100 г почвы) по содержанию его в вытяжке Масловой

Обеспеченность	Зерновые, лен, травы	Корнеплоды, картофель	Овощные культуры
Очень низкая	< 5	<10	<15
Низкая	<10	<15	<20
Средняя	10—15	15—20	20—30
Высокая	>15	>20	>30

Реактивы. 1. 1,0 н. раствор CH_3COONH_4 . Отвешивают на технических весах 77 г уксуснокислого аммония, растворяют в 400—500 мл воды и доводят раствор до метки в мерной колбе емкостью 1 л. Проверяют рН и доводят его значение до 7,0 водным раствором аммиака, поскольку раствор обычно кислый.

При массовых определениях готовят 10—20 л раствора.

2. *Запасной эталонный раствор и серия рабочих эталонных растворов калия* (стр. 251). Рабочие эталоны готовят путем разбавлением запасного раствора 1,0 н. раствором уксуснокислого аммония. Расчет ведут по формуле на стр. 313.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ КАЛИЯ КАРБОНАТНЫХ ПОЧВ В ВЫТЯЖКЕ ПРОТАСОВА

Доступный, или подвижный, калий извлекают из карбонатных почв по Протасову³¹⁹ двумя последовательными вытяжками 0,2 н.

³¹⁹ П. Г. Грабаров и З. И. Шлавицкая. Определение подвижного калия в карбонатных почвах по методу Протасова. Сб. «Методические указания по составлению агрохимических картограмм в колхозах и совхозах Казахской ССР». Алма-Ата, 1964.

раствором углекислого аммония и определяют калий пламенно-фотометрическим методом.

Выполнение определения. 10 г воздушно-сухой почвы, просеянной через сито с отверстиями диаметром 1 мм, помещают в колбу емкостью 250 мл, после чего приливают 100 мл 0,2 н. раствора $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$. Содержимое колбы взбалтывают 5 мин и оставляют отстаиваться 1 час.

После отстаивания суспензию снова взбалтывают и фильтруют через плотный фильтр. Затем почву вместе с фильтром переносят в колбу, в которой производилось отстаивание, и заливают второй раз 100 мл раствора углекислого аммония. Снова взбалтывают, дают отстояться и фильтруют.

Фильтровать можно и в те же колбы, в которые собирался первый фильтрат, или же в разные колбы, а затем слить обе вытяжки. Объединенный фильтрат перемешивают и, если нужно, оставляют до следующего дня, закрыв колбы пробками.

Наливают растворы в химические стаканчики емкостью 50 мл (в тигли или небольшие бюксы) и определяют калий пламенно-фотометрическим методом³²⁰.

Сравнение показаний анализируемых растворов ведут по серии эталонных растворов, содержащих от 2,5 до 100 мг калия в 1 л. Если вытяжки окрашены органическими веществами, следует иметь в виду, что окраска вытяжек не мешает возбуждению атомов калия в пламени и не искажает результаты определения.

Обеспеченность почв доступным для растений калием характеризуется показателями, приведенными в табл. 25.

Таблица 25

Обеспеченность почв доступным калием (в мг K_2O на 100 г почвы) по содержанию его в вытяжке Протасева

Обеспеченность	Зерновые	Корнеплоды	Овощные культуры
Очень низкая	<10	<20	<30
Низкая	<20	<30	<40
Средняя	20—30	30—40	40—60
Высокая	>30	>40	>60

Реактивы. 1. 0,2 н. раствор углекислого аммония $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$. Растворяют 11,4 г в воде и доводят объем раствора до 1 л. Для массовых анализов готовят большие количества раствора, но следует иметь в виду, что при хранении раствор легко разлагается и

³²⁰ Для определения доступного калия в карбонатных почвах можно использовать 1%-ную углеаммонийную вытяжку Мачигина на фосфор (стр. 332) и определять фосфор и калий в одной вытяжке.

концентрацию его следует контролировать титрованием 0,1 н. HCl в присутствии метилового оранжевого.

2. *Запасной эталонный раствор на K_2O (стр. 254).*

3. *Серия рабочих эталонных растворов с содержанием 100; 75; 50; 25; 10; 5; 2,5 мг/л K_2O . Эталонные растворы готовят на 0,2 н. растворе углекислого аммония. Растворы, содержащие 10 мг калия в 1 л и меньше, следует готовить из раствора, содержащего 100 мг калия в 1 л.*

Вычисление результатов ведут по формуле, приведенной на стр. 336.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ МИКРОЭЛЕМЕНТОВ В ПОЧВЕ

В питании растений и микроорганизмов кроме азота, фосфора и калия большое значение имеют микроэлементы — бор, марганец, медь, цинк, кобальт, молибден и др. Малые дозы этих элементов необходимы для многих биохимических процессов, протекающих в растениях и животных.

Положительное физиологическое действие микроэлементов проявляется в определенных концентрациях. Избыток или недостаток микроэлементов отрицательно влияет на физиологические процессы.

Главным источником микроэлементов в почвах является почвообразующая порода. В процессе почвообразования и жизнедеятельности растений и животных происходит перераспределение микроэлементов по почвенному профилю.

Содержание микроэлементов в почвах не превышает тысячных долей процента, за исключением марганца, содержание которого в некоторых случаях, например в марганцово-железистых новообразованиях как ортштейновые зерна и бобовины, исчисляется иногда целыми процентами.

Тем не менее марганец относят к микроэлементам, учитывая его малое содержание в организмах и большую биохимическую роль в жизни растений и животных.

При изучении содержания микроэлементов в почве определяют их общее или валовое содержание и содержание доступных для питания растений, так называемых подвижных форм соединений микроэлементов.

ВЫБОР МЕТОДА ОПРЕДЕЛЕНИЯ, ПОДГОТОВКА ПОЧВЫ И РЕАКТИВОВ

При выполнении исследования содержания разных форм соединений микроэлементов (как и макроэлементов) большое значение

имеет выбор метода их определения. Метод должен быть в достаточной мере точным³²¹, чувствительным и селективным.

Малые количества вещества могут быть определены лишь высокочувствительными методами. Чувствительность различных аналитических методов представлена на рис. 82. Высокочувствитель-

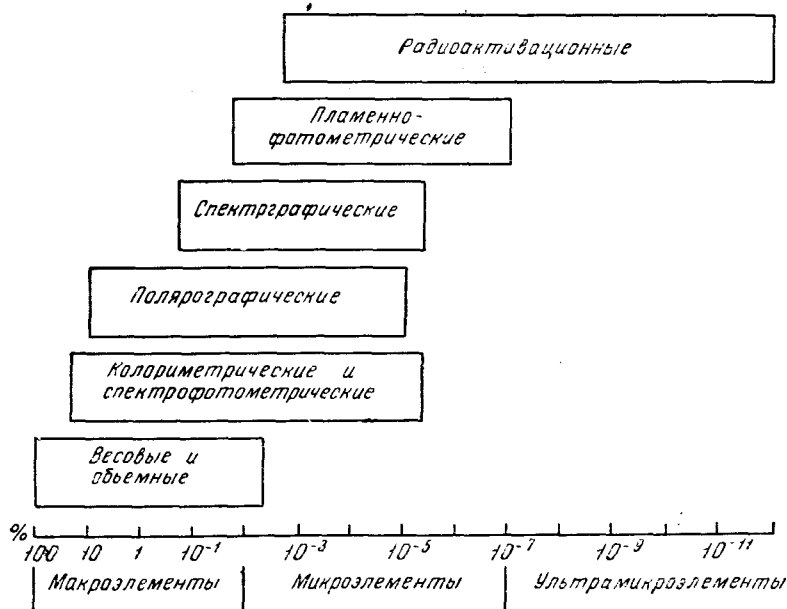


Рис. 82. Чувствительность аналитических методов

ные методы, однако, отличаются обычно малой точностью, как это видно из следующих показателей:

Методы	Погрешность в относитель- ных процентах
Весовые	$\leq 0,01$
Объемные	0,1—0,2
Колориметрические и спектрофотометрические	2—3
Полярографические (по диффузионным токам)	5—10
Спектрографические (без обогащения)	10—25
Радиоактивационные	> 50—100

Выбор метода зависит от объекта и цели исследования, а также от оборудования и реактивов, какими располагают исследователи.

³²¹ В. И. Кузнецов, Н. Н. Басаргин, В. И. Сомин. О реально обоснованной точности химических анализов биогенных материалов. «Агрохимия». 1967, № 10.

Использование высокочувствительных методов для определения микроэлементов предъявляет особые требования к подготовке почвы к анализу, к чистоте реактивов, посуды и воздуха в рабочем помещении.

При подготовке образцов почв к анализу просеивание их следует вести через волосяное или капроновое сито. Растирание «до пудры» производят в халцедоновых, агатовых или фторопластовых ступках. Яшмовые ступки непригодны, так как они загрязняют почву медью, вследствие чего получают завышенные данные при определении этого элемента. Воду очищают перегонкой или деминерализацией ионообменными смолами. Дополнительно воду еще раз очищают вторичной перегонкой и пользуются обычно бидистиллированной водой.

Кислоты и аммиак очищают также перегонкой или пользуются реактивами класса особой чистоты. Другие реактивы очищают, как описано в методике определения каждого элемента. О степени чистоты употребляемых реактивов говорит величина оптической плотности контрольного опыта. Из всех микроэлементов наиболее сильно загрязняет реактивы цинк и потому контрольный опыт на его присутствие в реактивах при определении цинка обязателен.

Во избежание загрязнений учитываются также состав стекла применяемой в анализе посуды (табл. XIX), что особенно важно при определении бора.

Особое внимание должно быть уделено эталонным растворам. Водные соли, если из них готовят такие растворы, должны быть перекристаллизованы. Рекомендуемые величины навески для запасных эталонных растворов следует проверить расчетным путем во избежание ошибок.

При построении калибровочного графика из показаний оптических плотностей эталонных растворов надо вычесть оптическую плотность нулевого раствора, в качестве которого обычно берут контрольный опыт на чистоту реактивов. Такая поправка обеспечивает начало графика из пересечения осей координат.

Обычно готовят два эталонных раствора: запасной и рабочий.

Запасные, или исходные, эталонные растворы, как и для макроэлементов, готовят с содержанием 0,1 мг, или 100 микрограммов ($\mu\text{г}$), или гамм (γ) микроэлемента в 1 мл раствора, предварительно вычислив величину навески, или проверив расчетом рекомендуемую навеску (стр. 39—41), чтобы избежать возможных ошибок.

Рабочие эталонные растворы готовят разбавлением запасных. При разбавлении в 10 раз получают растворы с содержанием 0,01 мг, или 10 $\mu\text{г}$, в 1 мл. При разбавлении в 100 раз получают растворы с содержанием 0,001 мг, или 1 $\mu\text{г}$, микроэлемента в 1 мл.

Поскольку сильно разбавленные растворы неустойчивы, их готовят в день определения и хранят только в течение этого дня.

Вычисление результатов определения микроэлементов

Результаты определения микроэлементом в почве принято выражать в миллиграммах на килограмм почвы ($мг/кг$). Такой прием равнозначен зарубежному выражению р.р.м., что означает parts per million, т. е. частей на миллион³²². В процентах это соответствует $10^{-4}\%$.

Содержание микроэлементов в почве вычисляют по обычной формуле, которой пользуются при анализе аликвотной части раствора (вытяжки), с той лишь разницей, что в эту формулу вводят коэффициенты пересчета граммов на килограммы и микрограммов на миллиграммы.

Формула расчета содержания микроэлементов в почве:

$$\frac{a \cdot V \cdot 1000}{g \cdot V_1 \cdot 1000} = M \text{ } мг/кг \text{ почвы,}$$

где a — $мкг$ микроэлемента, найденное по графику или расчетным путем; g — навеска почвы; V — общий объем раствора вытяжки в $мл$, соответствующий всей навеске почвы; V_1 — количество $мл$ раствора, взятое на определение (объем аликвотной части); 1000 в числителе — пересчет на килограмм почвы; 1000 в знаменателе — пересчет $мкг$ в $мг$.

Примеры вычисления. Валовое содержание микроэлементов — марганца, меди, цинка и кобальта — определялось в 2,0000 $г$ почвы. После разложения навески фтористоводородной кислотой остаток солей растворялся в серной кислоте и помещался в мерную колбу емкостью 200 $мл$. Определение цинка проведено в 10 $мл$ полученного раствора. Концентрация цинка по показанию калибровочного графика равна 7,4 $мкг$. Содержание цинка в почве равно:

$$\frac{7,4 \cdot 200 \cdot 1000}{2 \cdot 10 \cdot 1000} = 74 \text{ } мг/кг \text{ } Zn^{2+}.$$

Определение кобальта проведено в 50 $мл$ этого же раствора. Концентрация кобальта в растворе по графику равна 2,5 $мкг$. Следовательно, содержание кобальта в почве равно:

$$\frac{2,5 \cdot 200 \cdot 1000}{2 \cdot 50 \cdot 1000} = 5 \text{ } мг/кг \text{ } Co^{2+}.$$

³²² р.р.м. = $мг/кг = n \cdot 10^{-4}\% = \gamma/g$, так как 1 $мкг = 1$, $\gamma = 10^{-3}$, или 0,001 $мг = 10^{-6}$, т. е. 0,000 001 $г$.

Этой же формулой пользуются при вычислении содержания подвижных форм микроэлементов. Допустим, что определение цинка и кобальта проведено в одной вытяжке, для приготовления которой взято 50 г почвы и 250 мл экстрагента. Определение цинка проведено в 10 мл этой вытяжки. Концентрация цинка по графику равна 1,4 мкг. Содержание подвижного цинка в почве равно:

$$\frac{1,4 \cdot 250 \cdot 1000}{50 \cdot 10 \cdot 1000} = 0,70 \text{ мг/кг Zn}^{2+}.$$

Для определения подвижного кобальта взято 50 мл этой вытяжки. Концентрация кобальта по графику равна 5,8 мкг. Содержание подвижного кобальта равно:

$$\frac{5,8 \cdot 250 \cdot 1000}{50 \cdot 50 \cdot 1000} = 0,58 \text{ мг/кг Co}^{2+}.$$

Расчет значительно упрощается после соответствующих сокращений.

Пример записи в журнале

Определение валового содержания цинка

№ п/п	Почва	Навеска, г	Отношение общего объема к объему, взятому для определения	Поправка на чистоту реактивов	Концентрация по графику	Содержание, мг/кг
1	разрез 2, глубина 0—10 см	2,0000	$\frac{200}{10}$	$\frac{0,192}{0,030}$ 0,162	7,4	$\frac{7,4 \cdot 200 \cdot 1000}{2 \cdot 10 \cdot 1000} = 74$

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОБЩЕГО СОДЕРЖАНИЯ МИКРОЭЛЕМЕНТОВ

Микроэлементы находятся в почве и почвообразующей породе преимущественно в виде окислов, гидратов, сульфидов, силикатов, алюмосиликатов и простых солей, а также в виде различных органических соединений. Они могут входить в кристаллическую решетку почвенных минералов и находиться в почве в обменном состоянии.

Чтобы перевести все указанные соединения в раствор, почву разлагают сплавлением с углекислым калием и натрием (при определении бора) и плавиковой кислотой или смесью концентрированных кислот по Ринькису при определении Mn, Cu, Zn, Co и Mo.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОБЩЕГО СОДЕРЖАНИЯ БОРА

Природными соединениями бора являются: борная кислота H_3BO_3 , бура $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, ашарит $\text{Mg}(\text{OH})\text{BO}_2$, гидроборацит $\text{CaMgB}_6\text{O}_{11} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, колеманит $\text{Ca}_2\text{B}_6\text{O}_{11} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, данбурит $\text{CaB}_2\text{Si}_2\text{O}_8$,

датолит $\text{CaBSiO}_4(\text{OH})$, аксинит $\text{Ca}_2(\text{MnFe})\text{Al}_2[\text{BSi}_4\text{O}_{15}](\text{OH})$, турмалин $\text{H}_3\text{Na}_2(\text{MgFe})_6\text{B}_6\text{Al}_{12}\text{Si}_{12}\text{O}_{62}$ и ряд других соединений. Из этих соединений водорастворимыми являются борная кислота и бора. Другие соединения могут переходить в раствор лишь при действии кислот. Однако такие соединения, как аксинит и турмалин, не растворяются даже в концентрированных кислотах и потому разложение их возможно только сплавлением с углекислыми натрием и калием.

Бор легко дает комплексные соединения с углеводами, спиртами и оксикислотами.

Общее или валовое содержание бора в почвах по данным колеблется в пределах от 1 до 224 мг/кг³²³.

СПЛАВЛЕНИЕ ПОЧВЫ С БЕЗВОДНОЙ СОДОЙ ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ БОРА БЕЗ ПЕРЕГОНКИ

1 г почвы, растертой в агатовой ступке до пудры, сплавляют в платиновом тигле с 5—6-кратным количеством безводной соды Na_2CO_3 особой чистоты.

После охлаждения плав выщелачивают небольшим количеством горячей бидистиллированной воды в кварцевый стаканчик емкостью 150 мл. Прикрывают стаканчик стеклом и, приподняв его, приливают 5—10 капель H_2SO_4 (пл. 1,84) особой чистоты для разрушения карбонатов. Перемешивают раствор круговым движением стаканчика со стеклом и по прекращении выделения пузырьков CO_2 контролируют полноту разложения карбонатов.

Избыток кислоты должен быть малым, но среда должна быть кислой, чтобы обеспечить полноту разложения карбонатов и выделения осадка $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, что может быть только в кислой среде.

После растворения плава и разложения карбонатов дают раствору охладиться до комнатной температуры, обмывают стекло бидистиллированной водой и переносят содержимое стаканчика в мерную колбу емкостью 200 мл с притертой пробкой (из безборного стекла) через воронку с короткой трубкой.

Доводят раствор до метки бидистиллированной водой³²⁴, перемешивают и оставляют стоять до другого дня, чтобы дать осадку кремневой кислоты полностью выделиться на дно колбы.

Из отстоявшегося раствора над осадком $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ берут измерительной пипеткой аликвотную часть 1 мл и определяют бор карминовым или хинализириновым методом.

³²³ Г. Я. Ринькис. Методы ускоренного колориметрического определения микроэлементов в биологических объектах. Рига, 1963.

³²⁴ Если плав растворяется плохо, раствор его вместе с частицами плава переносят в мерную колбу и растворяют в ней 0,5 н. H_2SO_4 . Раствор доводят до метки этой кислотой.

Определение бора карминовым методом

Метод основан на способности кармина (одного из оксиантрахинонов) в сильноокислой среде (конц. H_2SO_4) образовывать с бором внутрикмплексное соединение, окрашенное в синий цвет. Чувствительность реакции зависит от концентрации серной кислоты³²⁵. Молярный коэффициент погашения $\varepsilon = 6400$ при $\lambda = 610 \text{ нм}$ ³²⁶. Закону Бера не подчиняется.

Реакции мешают фториды, поскольку фтор образует комплексное соединение с бором, а также окислители, разрушающие кармин — нитраты, персульфаты, перекись водорода и др.

Оптимальные пределы концентраций 1—10 мкг бора в пробе.

Выполнение определения. Берут из мерной колбы измерительной пипеткой 1 мл сернокислого раствора над осадком $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, полученным разложением плава, и помещают в пробирку или цилиндр из кварца (или из безборного стекла) с притертой пробкой.

Если осадок кремнекислоты мешает взятию прозрачного раствора, его отфильтровывают. Фильтрование можно провести с помощью воронки Бюхнера, взяв несколько больший объем раствора и собирая фильтрат в пробирку из кварца. Из этой пробирки берут 1 мл для определения бора.

Можно освободиться от осадка кремневой кислоты центрифугированием с помощью лабораторной центрифуги (6000 об/мин), пользуясь полиэтиленовыми пробирками. Центрифугирование ведут до осветления раствора.

Приливают из бюретки в пробирку с исследуемым раствором точно 9 мл 0,005 %-ного раствора кармина в H_2SO_4 пл. 1,84. Закрывают пробирку притертой пробкой, тщательно перемешивают и оставляют стоять 12—18 час , после чего измеряют оптическую плотность окрашенного раствора в кювете с толщиной слоя 30 мм , прикрыв ее стеклом.

При пользовании ФЭК-М в качестве светофильтра берут раствор кармина в концентрированной серной кислоте, который наливают в кювету с толщиной слоя 10 мм и помещают эту кювету между лампой и измеряемым раствором. При работе с ФЭК-Н-52, ФЭК-Н-54 и ФЭК-Н-57, используют светофильтр № 7 с максимумом светопропускания при $\lambda = 610 \text{ нм}$. Нулевым раствором служит контрольный опыт на чистоту реактивов. Результаты анализа находят по градуировочному графику или расчетным путем.

Следует иметь в виду, что анализируемый и эталонные растворы необходимо брать одной пипеткой. Если содержание бора в почве так мало, что окраска в объеме 1 мл не наблюдается, надо брать аликвотную часть большего объема (10—20 мл), поместить

³²⁵ А. А. Немодрук, З. К. Каралова. Аналитическая химия бора. М., «Наука», 1964. Д. И. Эрнстави, Ф. И. Броучек. Аналитические методы определения бора. Тбилиси, 1965.

³²⁶ По данным П. Я. Яковлева и Г. В. Козинной (1968).

в кварцевую чашку, нейтрализовать кислоту 3—4 мл 0,1 н. раствором NaOH и выпарить на водяной бане досуха. Сухой остаток растворить в 10 мл 0,5 н. раствора H_2SO_4 , перелить в кварцевую пробирку, взять измерительной пипеткой 1 мл раствора, поместить в другую пробирку и определить бор, как описано выше.

Реактивы. 1. *Концентрированная H_2SO_4 ос. ч. или х. ч.* Контролируют содержание кислоты путем определения плотности ее ареометром.

Испытывают кислоту на отсутствие нитратов следующим образом. В чисто вымытую и высушенную пробирку наливают 9 мл дистиллированной воды, после чего приливают 1 мл концентрированной H_2SO_4 и тщательно перемешивают. После охлаждения в пробирку осторожно (по стенке) приливают 5 мл раствора дифениламина в концентрированной H_2SO_4 . В присутствии нитратов на границе соприкосновения двух жидкостей образуется синяя зона или кольцо.

Кислоту, загрязненную нитратами, нельзя применять для определения бора. Нельзя также брать кислоту хотя бы слегка окрашенную. Кислота должна быть бесцветной и не содержать бора (капельная реакция с кармином — если раствор красный, значит бора нет).

Для определения бора лучше пользоваться концентрированной серной кислотой квалификации «особо чистая». Можно применять H_2SO_4 х. ч., если предварительно проверить ее, как указано выше.

2. *0,005%-ный раствор кармина в концентрированной серной кислоте.* Необходимо проверить качество кармина: для этого берут в пробирку водный раствор борной кислоты и прибавляют к нему небольшое количество раствора кармина в концентрированной серной кислоте. Добавлять раствор кармина следует в минимальном количестве.

Если раствор борной кислоты окрасится в синий цвет, кармин пригоден для выполнения определения.

После проверки отвешивают на аналитических весах 50 мг кармина, навеску помещают в мерную колбу емкостью 1 л, приливают 500—600 мл H_2SO_4 (пл. 1,84), перемешивают раствор до полного растворения кармина (лучше оставить на ночь), после чего раствор доводят до метки концентрированной серной кислотой. Закрывают колбу хорошо притертой стеклянной пробкой, несколько раз переворачивают³²⁷, чтобы перемешать раствор и используют в работе.

Раствор кармина хранят в темном месте в хорошо закрытой притертой пробкой посуде. Раствор окрашен в красный цвет. В случае другой окраски раствор непригоден для работы.

³²⁷ Поскольку все время приходится иметь дело с конц. H_2SO_4 , надо быть очень осторожным и следить, чтобы капли кислоты не попали на стол, на одежду или на пол.

3. *Перекристаллизованная борная кислота H_3BO_3 .* Чтобы быть уверенным в чистоте препарата и правильности градуировочного графика или цветной шкалы, стандартный раствор следует готовить из дважды перекристаллизованной борной кислоты.

Растворимость борной кислоты при 0° — 2 г в 100 мл дистиллированной воды; при 20° — 5 г и при 100° — 40 г. Для получения перекристаллизованной борной кислоты в достаточном для приготовления стандартного раствора количестве следует отвесить на технических весах 10—12 г борной кислоты, растворить при нагревании и постоянном помешивании в 100 мл дистиллированной воды. Довести раствор до кипения, отфильтровать горячим через беззольный фильтр (белая лента) в низкий широкий стакан из безборного или простого стекла. Резко охладить содержимое стакана под краном или в воде со льдом или снегом.

Выделившийся при охлаждении осадок отфильтровать под разрежением через белый беззольный фильтр в Бюхнеровской воронке, промыть осадок на фильтре 3 или 4 раза малыми порциями охлажденной дистиллированной воды.

Вынуть фильтр с осадком из воронки и подсушить на воздухе на фильтровальной бумаге, прикрыв листом такой же бумаги.

Переложить осадок в широкий низкий бюкс и поставить открытым в эксикатор с серной кислотой с тем, чтобы довести осадок до постоянного веса. Перекристаллизованную борную кислоту хранят в эксикаторе в закрытом бюксе.

4. *Запасной эталонный раствор борной кислоты.* На аналитических весах отвешивают точно 0,2858 г перекристаллизованной борной кислоты и переносят навеску в мерную колбу емкостью 500 мл (с притертой пробкой). Растворяют навеску в колбе в 0,5 н. растворе H_2SO_4 , после чего доводят объем раствора этой же кислотой до метки. Закрывают пробкой и тщательно перемешивают раствор перевертыванием колбы. Получают запасной основной эталонный раствор с содержанием бора 0,1 мг/мл.

5. *Рабочий эталонный раствор* получают разбавлением основного. Берут пипеткой 25 мл исходного раствора, помещают в мерную колбу емкостью 250 мл, доводят до метки 0,5 н. раствором H_2SO_4 , закрывают притертой пробкой и тщательно перемешивают раствор перевертыванием колбы. В результате этого 10-кратного разбавления получают рабочий раствор с содержанием бора 0,01 мг/мл. Этот рабочий эталонный раствор используют для построения градуировочного графика или цветной шкалы для визуального метода.

6. *Серия эталонных растворов.* Берут две микробюретки емкостью 1 или 2 мл и заполняют их (после 2-кратного ополаскивания) одну бюретку — рабочим эталонным раствором с содержанием бора 0,01 мг/мл, другую — 0,5 н. раствором H_2SO_4 .

Отмеривают в сухие чистые пробирки из безборного стекла (или кварца) с притертыми пробками следующие количества этих растворов:

№ пробирок	Внесено эталонного раствора, мл	Добавлено 0,5 н. H_2SO_4		Содержание бора, мкг
		мл	мл	
1	0,00	1,00	0,0000	0,0
2	0,05	0,95	0,0005	0,5
3	0,10	0,90	0,0010	1,0
4	0,20	0,80	0,0020	2,0
5	0,40	0,60	0,0040	4,0
6	0,60	0,40	0,0060	6,0
7	0,80	0,20	0,0080	8,0
8	1,00	0,00	0,0100	10,0

Закрывают пробирки притертыми пробками, перемешивают, приливают из макробюретки точно 9 мл 0,005 %-ного раствора кармина. Снова перемешивают раствор и оставляют стоять 24 час для полного развития окраски.

Измеряют оптическую плотность окрашенных растворов эталонной серии и вычерчивают калибровочный график или же готовят пробирочную цветную шкалу для визуального определения бора.

Определение бора хинализариновым методом

Метод основан на изменении фиолетовой окраски хинализарина (1, 2, 5, 8-тетраоксиантрахинона) в концентрированной серной кислоте в синюю в присутствии бора, с которым хинализарин образует внутрикомплексное соединение. Хинализарин более чувствителен, чем кармин, что видно по его высокому молярному коэффициенту погашения, равному $\epsilon = 7000$ при $\lambda = 615$ нм (П. Я. Яковлев и Г. В. Козина, 1968).

Поскольку окраска борхинализаринового комплексного соединения подчиняется закону Бера лишь при содержании не больше 1 мкг бора в пробе, серию эталонных растворов для построения калибровочного графика следует готовить в пределах концентрации 0—1 мкг бора. Более высокие концентрации этого микроэлемента определяют снижая его содержание разбавлением, или же берут меньшую аликвотную часть. Для определения бора хинализариновым методом по исследованиям М. В. Чурбанова и Н. И. Палиловой (1966) большое значение имеет процентная концентрация серной кислоты, используемой для растворения хинализарина. Вследствие этого требуется предварительное определение этой концентрации.

Выполнение определения. Из мерной колбы с раствором плава берут пипеткой 1 мл сернистого раствора над осадком $\text{SiO}_2 \times n\text{H}_2\text{O}$ и переносят в пробирку или цилиндр из безборного стекла или кварца с притертой пробкой емкостью 20—25 мл³²⁸.

³²⁸ Если осадок кремневой кислоты мешает взятию прозрачного раствора, его отфильтровывают или центрифугируют.

В зависимости от концентрации применяемой кислоты приливают из бюретки 19,0—22,0 мл раствора хиализарина в серной кислоте. Закрывают пробирку притертой пробкой, перемешивают и оставляют стоять 12—18 час для полного развития интенсивности окраски, после чего измеряют оптическую плотность на фотоэлектроколориметре.

Оптическую плотность измеряют в кювете с толщиной просматриваемого слоя окрашенного раствора 30 мм, прикрыв кювету стеклом; измерение проводят с оранжевым светофильтром, максимум светопропускания которого соответствует длине волны 610 нм.

Фотоэлектроколориметры ФЭК-Н-52, ФЭК-Н-54 и ФЭК-Н-57 имеют оранжевый светофильтр (№ 7). Фотоэлектроколориметр ФЭК-Н-56 имеет близкий к нему светофильтр № 8 с максимумом светопропускания при длине волны 597 нм.

При измерении оптической плотности на ФЭК-М используют жидкостной светофильтр, в качестве которого служит 10%-ный раствор $K_2Cr_2O_7$ в 3,5%-ной серной кислоте. Этот раствор наливают в кювету с толщиной слоя 10 мм и помещают ее в держателе между источником света и кюветой с анализируемым или эталонным раствором, включая при этом нейтральный светофильтр № 1.

Нулевой раствор готовят прибавляя в пробирку из кварца или безборного стекла (с притертой пробкой) 1 мл бидистиллированной воды и 19—22 мл раствора хиализарина в серной кислоте. Закрывают пробирку притертой пробкой, перемешивают и оставляют стоять на тот же срок, что и испытуемые или эталонные растворы.

Реактивы. 1. *Концентрированная H_2SO_4 ос.ч. или х.ч.* Содержание выпускаемой в продажу серной кислоты находится в пределах 93,56—95,60%.

2. *Раствор хиализарина в серной кислоте.* Растворяют 10—20 мг хиализарина в 1 л концентрированной серной кислоты ос.ч. или х.ч.

Поскольку количество мл этого раствора, прибавляемое к испытуемой пробе, зависит от процентного содержания H_2SO_4 в используемой для работы кислоте, необходимо определить это содержание.

Тарируют разновесками на аналитических весах бюкс с крышкой или коническую колбочку емкостью в 100 мл с притертой пробкой, после чего ставят на правую чашку весов гирьку весом 2 г. Из пипетки с резиновой грушей осторожно приливают в бюкс (колбочку) концентрированную серную кислоту до уравнивания.

Закрывают бюкс или колбочку притертой крышкой или пробкой и устанавливают точный вес взятой навески серной кислоты. При взвешивании кислоты надо следить, чтобы она не попала на чашку весов или на внешнюю сторону бюкса или колбочки.

Переносят взвешенную кислоту с помощью воронки в мерную колбу емкостью 500 мл, в которую предварительно наливают

100—200 мл бидистиллированной воды. Бюкс (колбочку) несколько раз тщательно обмывают бидистиллятом из промывалки, чтобы перенести кислоту в мерную колбу полностью. Разбавляют содержимое колбы водой до метки и хорошо перемешивают.

Берут пипеткой три пробы по 25 мл, помещают в конические колбы емкостью 250 мл, прибавляют 2 капли 0,1%-ного водного раствора индикатора метилового оранжевого и титруют 0,1 н. раствором NaOH.

Содержание серной кислоты в процентах вычисляют по формуле:

$$\frac{V \cdot 0,004904 \cdot 100}{g} = \frac{V \cdot 0,4904}{g} = \% \text{H}_2\text{SO}_4,$$

где V — объем 0,1 н. раствора NaOH в мл, затраченный на титрование; 0,004904 — количество H_2SO_4 в г, соответствующее 1 мл точно 0,1 н. раствора NaOH; g — навеска серной кислоты в г.

В зависимости от найденного процентного содержания H_2SO_4 из используемой кислоты берут на 1 мл испытуемого или эталонного раствора следующее количество приготовленного раствора хинализарина:

Содержание H_2SO_4 (в %)	Раствор хинализарина (мл)
93—94	22,0
~94,5	20,0
95 и выше	19,0

При использовании кислоты с концентрацией выше 94,5% желательно разбавить ее дистиллированной водой до концентрации 93—94%. При разбавлении серной кислоты следует помнить правило ее разбавления, т. е. обязательно вливать кислоту в воду.

Обычно для работы готовят 1—2 л или больше раствора хинализарина в серной кислоте. Хранить раствор хинализарина следует в склянке с притертой пробкой в темном месте.

3. *Запасной эталонный раствор с содержанием 0,1 мг бора в 1 мл.* Берут 0,2858 г перекристаллизованной борной кислоты, переносят в мерную колбу емкостью 500 мл с притертой пробкой, растворяют в воде, доводят водой до метки и тщательно перемешивают.

4. *Рабочий эталонный раствор с содержанием 0,001 мг бора в 1 мл* получают разбавлением запасного раствора в 100 раз. Берут 10 мл запасного раствора, помещают в мерную колбу емкостью 1 л, доводят бидистиллированной водой до метки и тщательно перемешивают.

5. *Серия эталонных растворов.* В сухие чистые пробирки из безборного стекла или кварца с притертыми пробками приливают микробюретками следующие количества рабочего эталонного раствора и бидистиллированной воды:

№ п/п	Эталонный раствор, мл	Дистиллиро- ванная вода, мл	Содержание мг	бора мкг
1	0,00	1,00	0,0000	0,0
2	0,20	0,80	0,0002	0,2
3	0,40	0,60	0,0004	0,4
4	0,60	0,40	0,0006	0,6
5	0,80	0,20	0,0008	0,8
6	1,00	0,00	0,001	1,0

Приливают из макробюретки 9 мл раствора хинализарина в серной кислоте, закрывают пробкой, перемешивают и оставляют стоять 12—18 час, после чего измеряют оптическую плотность и строят калибровочный график.

РАЗЛОЖЕНИЕ ПОЧВЫ ФТОРИСОВОДОРОДНОЙ КИСЛОТОЙ ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ОБЩЕГО СОДЕРЖАНИЯ Mn, Cu, Zn, Co и Mo

Разложение почвы фторисоводородной (плавиковой) кислотой проводят, как описано на стр. 247—249, с теми особенностями, что при растировании почвы до пудры не пользуются яшмовой ступкой, так как в состав яшмы входит медь; предварительное прокалывание почвы для разложения органических веществ проводят при температуре не выше 500°, иначе могут быть потери цинка из-за его летучести; реактивы, особенно плавиковая кислота, должны быть по возможности квалификации «особо чистые», чтобы контрольный опыт на чистоту реактивов не давал большие показания.

Навеска почвы для определения должна быть 1—2 г или несколько больше, в зависимости от свойств почвы. Растирование до пудры проводят в агатовых или халцедоновых ступках, предварительно прокалывают почву 2 час в муфельной печи при температуре 400—450°. Полученный при разложении почвы минеральный остаток растворяют в азотной или серной кислоте, чтобы не осложнять определение марганца, который при растворении в HCl для колориметрического определения в виде MnO_4^- должен быть переведен затем в азотнокислый или сернокислый раствор. Растворенный минеральный остаток отфильтровывают в мерную колбу емкостью 100 мл и после промывания фильтра, доведения раствора дистиллированной водой до метки и тщательного перемешивания берут аликвотные части на определение:

марганца	—20 мл
меди	—10 мл
цинка	—5—10 мл
кобальта	—20 мл
молибдена	—25 мл

Указанные объемы соответствуют чувствительности применяемых аналитических методов определения микроэлементов.

Реактивы. 1. Фтористоводородная (плавиковая) кислота H_2F_2 особой чистоты.

2. H_2SO_4 (пл. 1,84) особой чистоты.

3. HNO_3 (пл. 1,4) особой чистоты.

РАЗЛОЖЕНИЕ ПОЧВЫ КИСЛОТАМИ ПО РИНЬКИСУ³²⁹

Сущность метода Ринькиса разложения почвы кислотами заключается в нагревании растертой до пудры почвы в термостойкой стеклянной посуде с небольшими количествами HCl , HNO_3 и H_2SO_4 . Избыток кислот выпаривается досуха, причем наиболее полному разложению почва подвергается в конце выпаривания, когда температура превышает 336° (температура кипения H_2SO_4) и пары SO_3 обмывают стенки колбы.

После выпаривания образовавшиеся соли растворяют и раствор используют для определения в нем марганца, меди, цинка, кобальта и молибдена. Метод широкодоступен, требует мало времени и минимального количества реактивов: на 1 г почвы требуется 1,2 мл H_2SO_4 , 2 мл HNO_3 , 2 мл HCl и 1,5 мл H_2O_2 .

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОБЩЕГО СОДЕРЖАНИЯ МАРГАНЦА

Марганец в природе встречается в виде пиролюзита MnO_2 , гаусманита Mn_3O_4 , манганита $\text{MnO}_2 \cdot \text{Mn}(\text{OH})_2$, браунита Mn_3O_4 , псиломеланов (вад) $m\text{MnO} \cdot \text{MnO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (состав не постоянен), родонита (Mn , Ca) SiO_3 , родохрозита MnCO_3 и других соединений.

Простые соли марганца — нитраты, сульфаты, хлориды, ацетаты, а также $\text{Mn}(\text{HCO}_3)_2$ и $\text{Mn}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ растворимы в воде.

Нерастворимы в воде окислы марганца, их гидраты, карбонат марганца MnCO_3 и фосфат $\text{Mn}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$.

Общее, или валовое, содержание марганца в почвах, зависящее от всех форм его соединений, колеблется в пределах от 21 до 6400 мг на 1 кг почвы (Ринькис, 1963).

ОПРЕДЕЛЕНИЕ МАРГАНЦА ПЕРСУЛЬФАТНЫМ МЕТОДОМ

Метод основан на окислении Mn^{2+} до MnO_4^- в кислой азотно-кислой или серно-кислой среде персульфатом аммония в присутствии AgNO_3 как катализатора. Молярный коэффициент поглощения окрашенного раствора аниона MnO_4^- $\epsilon = 2300$ при $\lambda = 525$ нм. Закон Бера приложим к концентрациям до 20 мг $\text{Mn}^{2+}/1$ л.

Выполнение определения. Берут 20 мл или меньше азотнокислого раствора, полученного при разложении почвы плавиковой кислотой и помещают в химический стаканчик емкостью 50 мл.

³²⁹ Г. Я. Ринькис. Методы ускоренного колориметрического определения микроэлементов в биологических объектах. Рига, 1963.

Прибавляют 1 мл H_3PO_4 (пл. 1,7) и 1 мл 1%-ного раствора AgNO_3 , перемешивают круговым движением и вносят 1—2 г кристаллического персульфата аммония. Ставят стаканчик на электрическую плитку и нагревают раствор до кипения.

Снимают горячий раствор с плитки и после 2—3-минутного охлаждения добавляют еще некоторое количество персульфата аммония. Повторяют внесение персульфата до тех пор, пока интенсивность окраски раствора не перестанет увеличиваться. Дают окрашенному раствору охладиться до комнатной температуры и полного прекращения выделения пузырьков газа, поскольку они мешают колориметрированию.

Переливают окрашенный раствор в мерную колбочку емкостью 50 или 100 мл (в зависимости от интенсивности окраски раствора) и доводят раствор до метки 5%-ным раствором HNO_3 . Измеряют оптическую плотность в кювете с толщиной слоя 20 мл с зеленым светофильтром при $\lambda = 525$ нм. В качестве нулевого раствора используют 5%-ный раствор HNO_3 .

Реактивы. 1. Фосфорная кислота H_3PO_4 (пл. 1,7).

2. 1%-ный раствор AgNO_3 .

3. Персульфат аммония (надсернокислый аммоний) $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ ч. д. а. кристаллический.

4. Запасной эталонный раствор на марганец. Берут 0,2880 г х. ч. KMnO_4 , растворяют в 100—200 мл 5%-ного раствора HNO_3 или H_2SO_4 . Приливают в кислый раствор несколько капель 3%-ного раствора перекиси водорода или другого восстановителя, как сульфит натрия $\text{Na}_2\text{SO}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (или безводный), до обесцвечивания раствора. Кипятят обесцвеченный раствор 20 мин, чтобы разрушить избыток восстановителя, охлаждают до комнатной температуры, переливают в мерную колбу емкостью 1 л, доводят до метки 5%-ным раствором HNO_3 (или H_2SO_4), перемешивают и получают раствор с содержанием 0,1 мг Mn^{2+} в 1 мл.

5. Серию эталонных растворов готовят из запасного с содержанием 0,05—0,1—0,3—0,5—0,8—1,0—1,5 мг Mn^{2+} .

ОПРЕДЕЛЕНИЕ МАРГАНЦА ПЕРИОДАТНЫМ МЕТОДОМ

Химическое уравнение окисления Mn^{2+} до MnO_4^- периодатом калия, т. е. подноокислым калием KIO_4 , и особенности этого метода указаны на стр. 212. Метод наиболее пригоден при определении больших количеств марганца. При малых количествах его (менее 0,1 мг/л) периодат реагирует слишком медленно и в этом случае лучше пользоваться персульфатным методом.

Выполнение определения. Берут 20 мл (или меньше) азотно-кислого раствора, полученного при разложении почвы плавиковой кислотой, и помещают в химический стаканчик емкостью 50 мл³³⁰. Прибавляют 1—2 мл H_3PO_4 (пл. 1,7) и около 0,5 г кристалличе-

³³⁰ Меньший, чем 20 мл, объем раствора разбавляют 10%-ным раствором HNO_3 .

ского KIO_4 . Нагревают раствор до кипения и кипятят до достижения максимальной интенсивности окраски раствора.

Охлаждают раствор до комнатной температуры, переливают в мерную колбочку емкостью 50 или 100 мл (в зависимости от интенсивности окраски), доводят объем жидкости в колбочке 10%-ным раствором HNO_3 до метки, перемешивают и измеряют оптическую плотность по отношению к 10%-ному раствору HNO_3 .

Реактивы. 1. H_3PO_4 (пл. 1,7).

2. HNO_3 (пл. 1,4).

3. 10%-ный раствор HNO_3 .

4. Периодат калия (иоднокислый калий) KIO_4 (мета), кристаллический. В продажу поступает препарат квалификации чистый и чистый для анализа.

5. Запасной эталонный раствор на Mn^{2+} и серия эталонных растворов готовится по прописи, указанной в описании персульфатного метода.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОБЩЕГО СОДЕРЖАНИЯ МЕДИ

Медь встречается в природе в виде сульфидов: медного колчедана или халькопирита $CuFeS_2$, медного блеска или халькозина Cu_2S , ковеллина CuS , а также окислов — куприта или красной медной руды Cu_2O , тенорита CuO . Из минералов типа средних и основных солей известны малахит $CuCO_3 \cdot Cu(OH)_2$, азурит $2CuCO_3 \cdot Cu(OH)_2$, хризоколл $CuSiO_3 \cdot nH_2O$ и др.

Простые соли меди, как нитраты, сульфаты, хлориды и ацетаты, растворимы в воде. Растворимы соли молочной и муравьиной кислот, а также некоторые соединения меди с органическими веществами почвы.

Не растворимы в воде и растворяются лишь в кислотах — гидраты закиси и окиси меди $CuOH$ и $Cu(OH)_2$, карбонаты $CuCO_3$; $CuCO_3 \cdot Cu(OH)_2$; $2CuCO_3 \cdot Cu(OH)_2$, а также фосфат $Cu_3(PO_4)_2$ и оксалат меди $CuC_2O_4 \cdot \frac{1}{2}H_2O$.

Общее, или валовое, содержание меди в почвах колеблется в пределах от 1 до 140 мг на 1 кг почвы (Ринькис, 1963).

ОПРЕДЕЛЕНИЕ МЕДИ ДИЭТИЛДИТИОКАРБАМИНАТОМ НАТРИЯ ПО ВЕРИГИНОЙ³³¹

Метод основан на том, что диэтилдитиокарбаминат натрия образует с ионами меди соединение, окрашивающее раствор в желтый цвет, или дает бурую коллоидную суспензию хорошо растворимую в органических растворителях. Молярный коэффициент погашения указанного окрашенного соединения $\epsilon = 13\,000$ при $\lambda = 436$ нм. Закону Бера подчиняется до 5 мг Cu^{2+} /1 л.

³³¹ К. В. Веригина. Определение валового содержания меди в почвах с диэтилдитиокарбаминатом натрия в присутствии трилона Б. Сб. «Методы определения микроэлементов в почвах и растениях». М., Изд-во АН СССР, 1958.

Ионы меди взаимодействуют с диэтилдитиокарбаминатом в широком интервале рН, но в щелочной среде (рН 8—9) окраска более устойчива, чем в нейтральной или в кислой среде. Мешают ионы железа, марганца, никеля, висмута и кобальта, поскольку они дают также окрашенные комплексы с диэтилдитиокарбаминатом. Для маскировки этих ионов в раствор вводят цитрат аммония и комплексон III (трилон Б).

Выполнение определения. Из мерной колбы с раствором берут пипеткой 10 мл жидкости и переносят в делительную воронку емкостью 100 мл (рис. 83). Доводят объем раствора в воронке дистиллированной водой до 50 мл.

Приливают 5 мл 5%-ного раствора цитрата аммония, вносят 10 мл 10%-ного раствора комплексона III, добавляют каплю фенолфталеина и нейтрализуют аммиаком до слабо-розовой окраски.

Приливают 5 мл свежеприготовленного 0,2%-ного раствора диэтилдитиокарбамината натрия и добавляют из бюретки точно 5 мл CCl_4 , после чего воронку энергично встряхивают 5 мин.

Ставят воронку на штатив и после разделения фаз сливают окрашенный раствор в пробирку с притертой пробкой.

Приливают в воронку новую порцию CCl_4 и повторяют экстракцию. Если меди много, экстракцию повторяют еще раз; сливая окрашенную фазу в ту самую пробирку, куда был слит первый окрашенный раствор.

Если органическая фаза мутная из-за присутствия в ней капелек воды, то раствор фильтруют через маленький сухой беззольный фильтр в кювету фотоколориметра или другую пробирку.

Оптическую плотность раствора карбамината меди в CCl_4 измеряют в кювете с толщиной слоя 10 мм с синим светофильтром при $\lambda = 436$ нм. В качестве нулевого раствора используют чистый CCl_4 .

Реактивы. 1. *Цитрат аммония:* 10 г двузамещенного лимоннокислого аммония $(\text{NH}_4)_2\text{H}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_7$ растворяют в 200 мл бидистиллированной воды. Помещают раствор в делительную воронку, прибавляют 1—2 капли фенолфталеина и подщелачивают аммиаком до слабо-розовой окраски. Проверяют раствор на присутствие меди: небольшое количество приготовленного раствора помещают в делительную воронку, приливают 10—15 капель раствора диэтилдитиокарбамината натрия и встряхивают с 2—3 мл CCl_4 . Если органический слой окрасится в желтый цвет, необходимо очистить от меди весь раствор. Для этого переносят весь раствор цитрата в делительную воронку емкостью 500 мл и в зависимости от результатов предварительного испытания приливают 2—5 мл 0,2%-ного раствора диэтилдитиокарбамината натрия и 5 мл CCl_4 . Энергично встряхивают 5 мин, оставляют стоять 5—10 мин, после чего сливают водный раствор в реактивную склянку и повторяют обработку раствора новой порцией CCl_4 до тех пор, пока органический слой не станет бесцветным.

2. 10%-ный раствор комплексона III (трилона Б). Приготовленный раствор испытывают на содержание меди, как описано выше, и в случае загрязнения очищают тем же способом, как и цитрат.

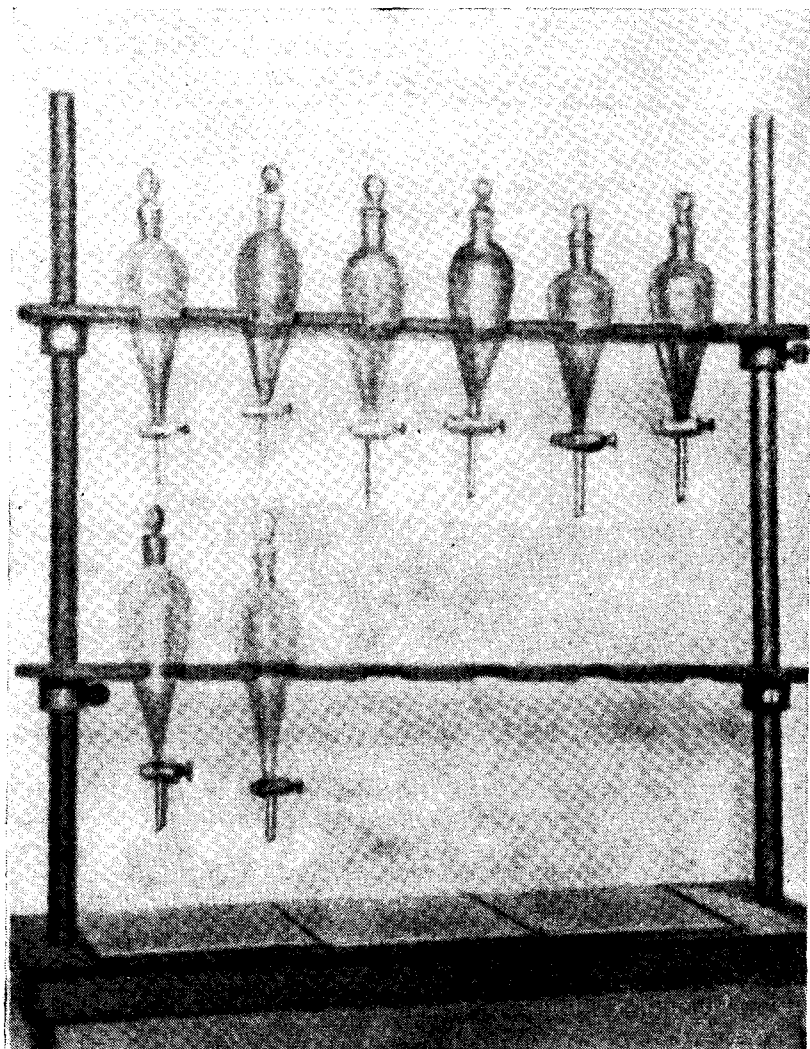


Рис. 83. Штатив с делительными воронками

3. 0,2%-ный раствор диэтилдитиокарбамината натрия $C_5H_{10}NS_2Na \cdot 3H_2O$. Берут 0,2 г диэтилдитиокарбамината натрия растворяют в 100 мл бидистиллированной воды, фильтруют в де-

лительную воронку, приливают 5 мл CCl_4 , энергично встряхивают 5 мин и после отстаивания отбрасывают органическую фазу. Повторяют промывание до тех пор, пока CCl_4 не станет совершенно бесцветным.

Приготовленный раствор хранят в коричневой склянке с притертой пробкой, оберегая от прямого солнечного света.

4. *Четыреххлористый углерод CCl_4* — бесцветная тяжелая негорючая жидкость, не растворимая в воде. Реактивом можно пользоваться без очистки, так как он инертен по отношению к металлам и потому обычно не загрязнен примесями. Хранить CCl_4 необходимо в склянке с притертой пробкой, в крайнем случае с корковой пробкой, обернутой фольгой.

Каучуковая пробка непригодна по той причине, что CCl_4 растворяет каучук.

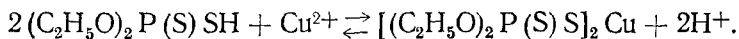
5. *Запасной эталонный раствор.* На аналитических весах отвешивают 0,3928 г невыветрившихся кристаллов х.ч. $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (лучше перекристаллизовать эту соль!), помещают в мерную колбу емкостью 1 л, приливают 1—2 мл H_2SO_4 (пл. 1,84), разбавляют бидистиллированной водой до метки и перемешивают. Получают раствор с содержанием 0,1 мг, т. е. 100 мкг Cu^{2+} в 1 мл.

6. *Рабочий эталонный раствор.* После перемешивания запасного раствора берут пипеткой 10 мл, переносят в мерную колбочку емкостью 100 мл, прибавляют несколько капель концентрированной H_2SO_4 , доводят раствор бидистиллированной водой до метки и тщательно перемешивают. Приготовленный раствор содержит 0,01 мг Cu^{2+} в 1 мл. Этот раствор готовят в день анализа.

7. *Серия эталонных растворов.* Градуировочный график для фотометрического определения меди вычерчивают по показаниям оптической плотности серии эталонных растворов с содержанием иона Cu^{2+} 0,005—0,01—0,03—0,04—0,06 мг или более расширенной в области низких концентраций.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ МЕДИ ДИЭТИЛДИТИОФOSFATНЫМ МЕТОДОМ ПО БУСЕВУ И НЕМОДРУК³³²

Основой метода является взаимодействие ионов Cu^{2+} с диэтилдитиофосфатом никеля в слабокислых растворах по схеме:



Образующийся при этом диэтилдитиофосфат меди экстрагируют четыреххлористым углеродом и измеряют оптическую плотность окрашенного раствора. Диэтилдитиофосфат никеля отличается высокой селективностью в отношении ионов меди и в сочетании с экстракцией устраняет отрицательное влияние других элементов, имеющих в почвах, на определение этого микроэлемента.

³³² А. И. Бусев и А. А. Немодрук. Фотометрическое определение меди в почвах диэтилдитиофосфатом никеля. «Почвоведение», 1967, № 1, стр. 110—111.

Выполнение определения. Из мерной колбы, содержащей раствор после разложения почвы, берут 10 мл жидкости, вносят в делительную воронку и добавляют дистиллированную воду до объема 50 мл, приливают 10 мл CCl_4 и при перемешивании добавляют по каплям 2,0 мл 0,125%-ного водного раствора диэтилдитиофосфата никеля.

Энергично встряхивают воронку в течение 1 мин. После разделения фаз нижний органический слой фильтруют через сухой фильтр в кювету с толщиной просматриваемого слоя 10 или 20 мм. Измеряют оптическую плотность раствора фотоэлектроколориметром с синим светофильтром при $\lambda=420$ нм. Раствором сравнения служит контрольный опыт на чистоту реактивов.

Реактивы. 1. 0,125%-ный раствор диэтилдитиофосфата никеля в воде.

2. Четыреххлористый углерод.

3. 6,0 н. раствор H_2SO_4 .

4. Серия эталонных растворов. В делительные воронки помещают по 50 мл дистиллированной воды и по 2 мл 6,0 н. раствора H_2SO_4 , после чего в воронки, кроме первой, вносят 0,5—1,0—2,0—3,0—0,4—0,6 мл рабочего эталонного раствора с содержанием 0,01 мг Cu^{2+} в 1 мл. Прибавляют в каждую делительную воронку по 10 мл CCl_4 , а затем по каплям при перемешивании вносят по 2,0 мл 0,125%-ного раствора диэтилдитиофосфата никеля и встряхивают 1 мин. После разделения фаз органический слой фильтруют через сухой фильтр в кювету и измеряют оптическую плотность, используя экстракт из первой воронки в качестве раствора для сравнения.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОБЩЕГО СОДЕРЖАНИЯ ЦИНКА

Цинк в природе встречается в виде цинковой обманки или сфалерита ZnS , галмея ZnCO_3 , цинкита ZnO , гидроцинкита $\text{Zn}_3[\text{CO}_3]_2[\text{OH}]_2$, виллемита Zn_2SiO_4 , коламина $\text{Zn}_4[\text{Si}_2\text{O}_7][\text{OH}]_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и других соединений. Простые соли нитраты, сульфаты, хлориды и ацетаты растворимы в воде. Менее растворимы гидроокись и карбонат цинка, а также оксалат, фосфат и силикат цинка.

Общее, или валовое, содержание цинка в почвах колеблется в пределах 6—90 мг на 1 кг почвы (Ринькис, 1963).

Цинк в почве определяют чаще всего колориметрическими методами, из которых наиболее распространен дитизоновый метод. Он характеризуется большой точностью и высокой чувствительностью: молярный коэффициент погашения окрашенного раствора, получаемого дитизоновым методом $\varepsilon=94000$ при $\lambda=535$ нм (в CCl_4). Закону Бера подчиняется до 0,7 мг $\text{Zn}^{2+}/1$ л.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЦИНКА ДИТИЗОНЫМ МЕТОДОМ

При взаимодействии ионов цинка с дитизоном дифенилтиокарбазоном образуется дитизонат цинка, окрашивающий CCl_4 в красный цвет.

Дитизонат цинка извлекается из раствора четыреххлористым углеродом (CCl_4) или хлороформом (CHCl_3) в щелочной среде (pH 8,3—9,3), но можно экстрагировать его и из слабокислого раствора (pH 4,75—5,5), как это описано ниже. Для маскировки железа, меди, свинца, кобальта и других ионов добавляют цитрат и тиосульфат натрия.

Вследствие высокой чувствительности дитизона и сильной загрязненности реактивов и воздуха цинком, используемые реактивы и бидистиллированная вода должны быть тщательно очищены и тем не менее обязательно следует проводить контрольный опыт на чистоту реактивов, чтобы внести поправку в величину оптической плотности анализируемого раствора.

Выполнение определения. Берут пипеткой 5—10 мл анализируемого раствора и помещают в делительную воронку.

Прибавляют 10 мл 25%-ного раствора цитрата натрия или аммония и нейтрализуют кислый раствор аммиаком по фенолфталеину до слабо-розовой окраски. Приливают 5 мл 0,025%-ного раствора дитизона в CCl_4 , встряхивают 5 мин и дают фазам разделиться.

Окрашенный органический слой CCl_4 с дитизонатом цинка сливают в другую чистую делительную воронку.

К оставшемуся водному раствору в первой воронке снова приливают 3 мл 0,025%-ного раствора дитизона в CCl_4 , встряхивают 5 мин, дают отстояться и сливают органическую фазу в ту воронку, где находится первая экстракция. Экстрагирование повторяют до тех пор, пока окраска раствора дитизона не перестанет изменяться, т. е. он не останется зеленым.

К собранному в делительной воронке экстракциям цинка прибавляют 15 мл 0,02 н. раствора HCl и встряхивают, чтобы разложить собранные дитизонаты цинка и перевести цинк в ионную форму. При таком разложении цинк в виде ZnCl_2 переходит в водную фазу и отделяется от примесей, остающихся в органической фазе.

Органическую фазу еще раз обрабатывают 10 мл 0,02 н. раствора HCl , встряхивают; после разделения органическую фазу отбрасывают, а водный раствор, содержащий ZnCl_2 , присоединяют к первой экстракции. Водную фазу с ZnCl_2 промывают небольшим количеством CCl_4 .

К собранному раствору ZnCl_2 прибавляют 2—3 капли индикатора метилового оранжевого, а затем ацетатный буферный раствор с pH 4,75, приливая его до появления желтой окраски индикатора. Прибавляют 2 мл 50%-ного раствора тиосульфата натрия, чтобы связать примеси, вносят 5 мл 0,025%-ного раствора дитизона и встряхивают 5 мин, чтобы связать Zn^{2+} в дитизонат.

Раствор дитизоната цинка, находящийся в нижнем слое, сливают в чистую делительную воронку. К оставшемуся водному раствору прибавляют 3 мл раствора дитизона, встряхивают, дают отстояться и присоединяют органическую фазу к первому экстракту.

В делительную воронку с дитизонатами цинка прибавляют 10 мл разбавленного раствора NH_4OH (1:200) и встряхивают 3 мин, чтобы растворить избыток дитизона, который растворяется в щелочах и придает им желтую окраску. Сливают окрашенный в слабо-розовый или красный цвет органический слой с дитизонатами цинка в чистую делительную воронку. Снова прибавляют 10 мл раствора NH_4OH и после встряхивания и разделения фаз отбрасывают водную щелочную фазу, содержащую избыток дитизона.

Окрашенный раствор дитизоната цинка фильтруют через сухой беззольный фильтр (чтобы освободиться от воды) в сухую мерную колбочку емкостью 25 мл с притертой стеклянной пробкой. Раствор доводят до метки четыреххлористым углеродом.

Перемешивают раствор и измеряют оптическую плотность в кювете (10 мм) с зеленым светофильтром с областью максимального светопоглощения 534 нм относительно CCl_4 (нулевой раствор).

Реактивы. 1. *Ацетатный буферный раствор с pH 4,75* готовят смешиванием равных объемов 2 М раствора ацетата натрия и 2 М раствора уксусной кислоты. Очищают полученный буферный раствор 0,0025%-ным раствором дитизона до неизменяющейся окраски этого раствора. Избыток дитизона извлекают взбалтыванием буферного раствора с четыреххлористым углеродом.

2. *25%-ный раствор двузамещенного цитрата аммония* $(\text{NH}_4)_2\text{HC}_6\text{H}_5\text{O}_7$ или *трехзамещенного титрата натрия* $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \times 5,5\text{H}_2\text{O}$.

3. *25%-ный раствор тиосульфата натрия.* Отвешивают 25 г тиосульфата натрия $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, растворяют в 100 мл бидистиллированной воды и очищают взбалтыванием в делительной воронке с 0,0025%-ным раствором дитизона в CCl_4 .

Взбалтывание со свежими порциями дитизона (5—10 мл) повторяют до тех пор, пока окраска дитизона не перестанет изменяться. Избыток дитизона удаляют встряхиванием раствора с чистым четыреххлористым углеродом в количестве 10 мл до тех пор, пока CCl_4 не будет оставаться бесцветным.

4. *Разбавленный 1:200 раствор аммиака.* Очищенный перегонкой в приборе с шлифованным холодильником концентрированный раствор NH_4OH разбавляют в указанном отношении и хранят раствор в полиэтиленовой или тефлоновой посуде.

5. *Запасной раствор дитизона (дифенилтиокарбазона $\text{C}_{13}\text{H}_{12}\text{N}_4\text{S}$) в четыреххлористом углероде.* 0,2 г дитизона помещают в делительную воронку емкостью 1000 мл, приливают 200 мл CCl_4 и встряхивают 15 мин, чтобы растворить дитизон полностью. Раствор дитизона в четыреххлористом углероде должен быть интенсивно зеленого цвета.

Очистку раствора дитизона от примесей производят следующим образом. Приливают к раствору дитизона в CCl_4 в делительной воронке 500 мл раствора NH_4OH (1:200) (2,5 мл 25%-ного

раствора NH_4OH на 500 мл воды) и встряхивают 5 мин. Дитизон переходит в аммиачный раствор. Дают раствору отстояться и слой CCl_4 , окрашенный загрязнениями в слабо-желтый или слабо-розовый цвет, отбрасывают. В воронке оставляют аммиачный раствор дитизона ярко-оранжевого цвета.

Аммиачный раствор дитизона промывают небольшими порциями (по 10 мл) четыреххлористого углерода, пока он не начнет окрашиваться в зеленый цвет.

Приливают 12 мл разбавленной H_2SO_4 (1:5), встряхивают 5 мин, после чего приливают 400 мл CCl_4 и снова встряхивают, чтобы перевести дитизон в CCl_4 . Темно-зеленый раствор дитизона в CCl_4 сливают в чистую делительную воронку и 2—3 раза промывают бидистиллированной водой (порциями по 200—300 мл), чтобы удалить кислоту. Отбрасываемую воду проверяют на присутствие кислоты по индикаторной бумажке.

После удаления кислоты раствор дитизона в CCl_4 фильтруют через сухой беззольный фильтр в склянку из темного стекла с притертой пробой и получают 0,05%-ный раствор. Раствор следует хранить в холодильнике при 4—5°. Для защиты от окисления раствор покрывают слоем 5%-ной аскорбиновой кислоты.

Для определения валового содержания цинка полученный раствор разбавляют в 2 раза четыреххлористым углеродом и получают запасной 0,025%-ный раствор дитизона.

6. *Рабочий 0,0025%-ный раствор дитизона.* Этот раствор готовят разбавлением вышеуказанного запасного раствора в 10 раз. Разбавление проводят в день выполнения анализа и защищают полученный раствор от прямого действия света.

7. *Запасной эталонный раствор.* На аналитических весах отвешивают 0,100 г металлического цинка, помещают навеску в мерную колбу емкостью 1 л, приливают 50—100 мл бидистиллированной воды, подкисленной 1 мл конц. H_2SO_4 . Дают цинку раствориться полностью (под тягой!!!), после чего доводят раствор до метки бидистиллированной водой, перемешивают и получают запасной эталонный раствор с содержанием 0,1 мг Zn^{2+} в 1 мл.

8. *Рабочий эталонный раствор.* Таким раствором является раствор с содержанием 0,002 мг Zn^{2+} в 1 мл. Этот раствор готовят непосредственно перед использованием путем разбавления запасного раствора.

9. *Серия эталонных растворов.* Для приготовления серии эталонных растворов используют рабочий эталонный раствор и из него готовят растворы с содержанием 0,002—0,004—0,006—0,008—0,01 мг Zn^{2+} .

Примечания. 1. Если при растворении дитизона в четыреххлористом углероде вместо зеленой окраски получается желтая или бурая, дитизон загрязнен продуктами окисления и его следует заменить другим.

2. При определении валового содержания цинка лучше поль-

зоваться 0,005%-ным раствором дитизона, так как это сокращает число экстракций.

3. Реактивы и вода обычно загрязнены цинком. Поэтому необходимо не только провести их тщательную очистку дитизоном, но и обязательно ставить контрольный опыт на их чистоту.

Особенно много загрязнений в реактивы и воду вносят каучуковые пробки. При определении цинка этими пробками пользоваться нельзя!!

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОБЩЕГО СОДЕРЖАНИЯ КОБАЛЬТА

Кобальт в природе встречается в виде арсенидов — смальтита или шпейсового кобальта CoAs_2 , скуттерудита CoAs_3 , саффлорита $(\text{Co}, \text{Fe})\text{As}_2$, сульфидов-линнеита Co_3S_4 , кобальтпирита CoS_2 , карбоната — сферокобальтита CoCO_3 , сульфата — биберита $\text{CoSO}_4 \times 7\text{H}_2\text{O}$ и других соединений. Кобальт почти всегда содержится в никелевых минералах (асболан $m(\text{Co}, \text{Ni})\text{O} \cdot \text{MnPO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ и др.).

Простые соли кобальта — нитраты, сульфаты, хлориды и ацетаты — растворимы в воде. Гидроокись, карбонат, оксалат и фосфат не растворимы в воде, но растворяются в минеральных и органических кислотах.

Кобальт (III) характеризуется большой способностью к комплексообразованию. Известны его комплексы с аммиаком (аммиакаты), органическими аминами (аминаты) и многими органическими кислотами.

Общее, или валовое, содержание кобальта в почвах колеблется в пределах от 0,4 до 21,0 мг на 1 кг почвы. В конкрециях (бобовинах) содержание кобальта, как и марганца, резко повышается³³³

Кобальт определяют нитрозо-R-солью или более чувствительными реактивами: α -нитрозо- β -нафтолом и β -нитрозо- α -нафтолом.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОБАЛЬТА β -НИТРОЗО- α -НАФТОЛОМ ПО КРУГЛОВОЙ И МУСАИЛОВУ³³⁴

Метод основан на взаимодействии ионов кобальта с β -нитрозо- α -нафтолом (2-нитрозо-1-нафтолом) с образованием комплексного соединения, извлекаемого толуслом. Молярный коэффициент погашения окрашенного раствора $\epsilon = 25\,000$ при 530 нм. Закону Бера подчиняется до 1,2 мг $\text{Co}^{2+}/1$ л.

Выполнение определения. Берут из мерной колбы 20 мл анализируемого раствора, помещают в делительную воронку, доводят во-

³³³ Е. В. Аринушкина и Ф. И. Левин. Содержание ванадия, хрома, марганца, кобальта и никеля в почвах Агробиологической станции МГУ. Сб. «Повышение плодородия почв нечерноземной полосы». Изд-во МГУ, 1961, вып. 1.

³³⁴ Е. К. Круглова, О. С. Масуилов. Фотоколориметрическое определение кобальта в почвах и растениях с β -нитрозо- α -нафтолом. «Узб. хим. журн.», 1964, № 6, стр. 11—15.

дой объем до 50 мл, прибавляют 1—2 капли фенолфталеина и нейтрализуют кислый раствор 10%-ным раствором КОН или NaOH до слабо-розовой окраски. При нейтрализации раствор мутнеет от осадка полуторных окислов, поэтому добавляют 1—2 капли 1 н. раствора HCl, чтобы растворить осадок.

Приливают 10 мл 20%-ного раствора цитрата натрия и проверяют универсальной бумажкой pH раствора в воронке. Величина pH раствора должна быть не меньше 5. После этого прибавляют 1 мл 25%-ного раствора тиосульфата натрия, чтобы замаскировать железо и другие примеси. Перемешивают раствор встряхиванием, а затем нейтрализуют его 10%-ным раствором щелочи по фенолфталеину до слабо-розовой окраски.

Прибавляют 2 мл 0,04%-ного раствора β -нитрозо- α -нафтола и перемешивают. Экстрагируют окрашенный комплекс кобальта толуолом, приливая его из бюретки первый раз 5 мл, и энергично встряхивают 5 мин. Сливают органическую фазу в чистую делительную воронку. К водной фазе добавляют из бюретки еще 3 мл толуола и снова встряхивают.

После разделения фаз присоединяют органическую фазу к первой, а водную фазу отбрасывают³³⁵. Органическая фаза содержит комплексы кобальта, меди, железа, никеля и других металлов с β -нитрозо- α -нафтолом. Последующим промыванием органической фазы кислотой и щелочью освобождаются от примеси других комплексных соединений. С этой целью сначала приливают в раствор 10 мл 1 н. раствора HCl, встряхивают 2—3 мин и оставляют стоять до разделения фаз. Органическую фазу оставляют в воронке, а водную отбрасывают. Эту операцию промывания кислотой повторяют дважды, после чего органическую фазу промывают щелочью: приливают 10 мл 5%-ного раствора КОН или NaOH, встряхивают 1 мин и оставляют стоять до разделения фаз.

Водную фазу отбрасывают, а органическую промывают еще раз, добавляя к ней 5 мл того же раствора щелочи и встряхивают в течение 1 мин. Затем водную фазу отбрасывают и снова приливают к органической фазе 10 мл 1 н. раствора HCl, встряхивают и водную фазу отбрасывают.

Органическая фаза в зависимости от содержания кобальта окрашивается от бледно-розового до ярко-розового цвета. Промывание придает кобальтовому комплексу стабильность и полностью отделяет его от других металлов.

Органическую фазу фильтруют через маленький плотный беззольный фильтр в кювету³³⁶ с толщиной просматриваемого слоя 10 мм. Оптическую плотность измеряют с зеленым светофильтром при длине волны 530 нм. Нулевую точку ФЭК устанавливают по чистому толуолу.

³³⁵ В случае большого количества кобальта экстракцию повторяют еще раз.

³³⁶ При массовых определениях органическую фазу фильтруют в чистые пробирки с притертыми пробками.

Реактивы. 1. 20%-ный раствор цитрата натрия. Раствор очищают от тяжелых металлов раствором дитизона в четыреххлористом углероде, а затем промывают чистым CCl_4 для удаления следов дитизона.

2. 25%-ный раствор тиосульфата $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$.

3. 10%-ный раствор KOH или NaOH .

4. 5%-ный раствор KOH или NaOH .

5. 0,04%-ный раствор β -нитрозо- α -нафтола. 0,04 г реактива растворяют в 8 каплях 5%-ного раствора KOH или NaOH и доводят бидистиллированной водой до 100 мл.

Раствор используют в течение 2 недель и хранят в темной склянке с притертой пробкой.

6. Толуол C_7H_8 . Легко воспламеняется. Ядовит!!

7. 1 н. раствор HCl .

8. Запасной эталонный раствор. Растворяют 0,0404 г $\text{CoCl}_2 \times 6\text{H}_2\text{O}$ в 80 мл бидистиллированной воды. Добавляют 1 мл HCl (1:1) и доводят объем до 100 мл; 1 мл раствора содержит 0,1 мг Co^{2+} .

9. Рабочий эталонный раствор готовят разбавлением 1 мл запасного раствора (отмериваются бюреткой в мерную колбу емкостью 100 мл) дистиллированной водой до 100 мл и получают раствор с содержанием 0,001 мг, т. е. 1 мкг Co^{2+} в 1 мл.

10. Серия эталонных растворов. Приготавливают серию растворов с содержанием 0,002—0,004—0,006—0,008—0,010—0,015—0,020—0,025 мг кобальта.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОБЩЕГО СОДЕРЖАНИЯ МОЛИБДЕНА

Молибден встречается в природе чаще всего в виде молибденита, или молибденового блеска MoS_2 , который широко распространен в гидротермальных кварцевых жилах и в кислых изверженных породах.

В зоне окисления молибден представлен молибдатами, из которых широко известен повеллит CaMoO_4 и ферримолибдат $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$. Последний является продуктом изменения молибденита. Из других молибдатов широко распространен вульфенит PbMoO_4 .

В ландшафте преобладают соединения шестивалентного молибдена. Эти соединения заметно растворимы, особенно в щелочной среде. В кислой среде миграционная способность молибдена снижается за счет адсорбции MoO_4^{2-} — гидроокисью железа и алюминия, а также за счет образования нерастворимых комплексных соединений с фосфатами³³⁷.

Общее содержание молибдена в почвах колеблется в пределах 0,2—7,5 мг на 1 кг почвы (Ринькис, 1963).

Определение молибдена в почвах проводят обычно колориметрическим роданидным методом.

³³⁷ А. И. Перельман. Геохимия ландшафта. М., Географгиз, 1961.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ МОЛИБДЕНА РОДАНИДНЫМ МЕТОДОМ ПО ДОБРИЦКОЙ

Метод основан на образовании в присутствии роданида и восстановителя (хлорида олова или другого) комплексного соединения пятивалентного молибдена $[\text{Mo}(\text{SCN})_5]$, окрашенного в оранжево-красный цвет. Молярный коэффициент погашения указанного соединения $\varepsilon = 15\,000$ при $\lambda = 475$ нм. Закону Бера подчиняется до 7 мг Мо/л.

В зависимости от концентрации роданида могут образоваться соединения с молярным отношением $\text{Mo}:\text{SCN}$ от 1:1 до 1:6.

В качестве восстановителя обычно пользуются хлоридом олова. Окрашивание раствора проводится в серной или соляной кислоте. Прибавление соли трехвалентного железа в количестве, примерно равном количеству молибдена, дает более интенсивную и устойчивую окраску, так как соли Fe^{3+} снижают восстановительный потенциал хлорида олова.

Выполнение определения. Берут 25 мл раствора, полученного разложением почвы плавиковой кислотой, помещают в кварцевую или платиновую чашку и выпаривают на водяной бане досуха, чтобы удалить азотную кислоту. Полученный остаток растворяют в 11 мл 22%-ного раствора HCl , отмеряя этот объем бюреткой.

Нагревают чашку на водяной бане до растворения остатка и прибавляют 3 мл раствора хлорного железа, затем добавляют 10 мл 4%-ного раствора NaF , чтобы связать титан, хром и частично железо. Добавляют измерительной пипеткой 4 мл 20%-ного раствора NaNO_3 . Этот раствор вносят в испытуемый раствор для стабилизации окраски молибден-роданидного комплекса и увеличения ее интенсивности.

Переносят содержимое чашки в делительную воронку объемом 100—120 мл и обмывают чашку 25 мл воды в 2—3 приема, чтобы общий объем раствора в делительной воронке был равен 50 мл. Прибавляют в делительную воронку 3 мл 20%-ного раствора KSCN (пипеткой) и хорошо перемешивают.

После этого прибавляют 3—4 мл 10%-ного раствора хлорида олова для восстановления молибдена из шестивалентного в пятивалентный и для восстановления трехвалентного железа в двухвалентное. При внесении восстановителя красная окраска роданида железа исчезает. В бесцветный раствор вносят 15 мл бутилового спирта, обработанного роданидом калия и хлоридом олова, и энергично встряхивают делительную воронку в течение 1 мин, чтобы извлечь молибден-роданидный комплекс. После разделения фаз водную фазу сливают (оставляя в воронке 1—2 мл ее) и отбрасывают, а к оставшемуся в воронке экстракту молибден-роданидного комплекса прибавляют 10—15 мл 2,5—3%-ного раствора SnCl_2 .

После обесцвечивания раствора и разделения фаз водный слой сливают, оставляя в воронке вместе с экстрактом 1—2 мл этой

фазы. Для устранения помутнения от капелек воды к экстракту по каплям прибавляют из пипетки 1 мл этилового спирта.

Прозрачный экстракт, окрашенный слегка в оранжево-желтый цвет, сливают в пробирку с притертой пробкой осторожно, чтобы не попала в нее водная фаза. Для этого, сливая остаток водной фазы, нужно слить немного (1—2 мл) и экстракта молибден-роданидного комплекса.

Через 10—15 мин проводят измерение оптической плотности с сине-зеленым или с синим светофильтром в кювете с толщиной просматриваемого слоя 30 мм при длине волны 475 нм. В качестве нулевого раствора используют бутиловый спирт, насыщенный хлоридом олова и роданидом. Одновременно проводят контрольный опыт на чистоту реактивов.

Реактивы. 1. 22%-ный раствор HCl (пл. 1,1), приготовленный из перегнанной или особо чистой кислоты.

2. 4%-ный раствор NaF .

3. 20%-ный раствор NaNO_3 .

4. 20%-ный раствор KSCN .

5. 10%-ный раствор двухлористого олова SnCl_2 ч. д. а. Берут 10 г хлорида олова и растворяют при нагревании в 20 мл 22%-ного HCl ; прибавляют на кончике ножа металлическое олово, прикрывают маленькой вороночкой и кипятят 5—10 мин. Охлаждают и доводят водой до 100 мл.

6. *н-Бутиловый спирт (бутанол-1)* $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$ — бесцветная жидкость со слабым запахом сивушного масла (пл. 0,810), температура кипения 117,7°, растворимость — 7,9 г в 100 мл воды, горюч, образует с воздухом взрывоопасную смесь. Для данного определения бутиловый спирт насыщают оловом и роданидом: 100 мл спирта встряхивают в делительной воронке с 5 мл 20%-ного раствора KSCN и 1 г металлического олова, предварительно растворенного в HCl и упаренного до кристаллического осадка, после чего его растворяют в 5 мл 22%-ного раствора HCl .

7. *Раствор FeCl_3* . Навеску 4,84 г хлорного железа растворяют в бидистиллированной воде, подкисляют 10 мл 22%-ного раствора HCl (для предотвращения гидролиза) и доводят водой до 1 л. Раствор должен содержать 1 мг/мл Fe^{3+} . Для установления точного содержания железа его осаждают аммиаком. Осадок прокаливают и взвешивают. По весу осадка вычисляют содержание Fe^{3+} в растворе.

8. *Запасной эталонный раствор*. Отвешивают на аналитических весах 0,184 г. х. ч. молибденовокислого аммония $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \times 4\text{H}_2\text{O}$, растворяют в небольшом объеме горячей дистиллированной воды, переносят в мерную колбу емкостью 1 л, охлаждают и доводят водой до метки. Перемешивают и получают раствор с содержанием 0,1 мг Mo в 1 мл.

9. *Рабочий эталонный раствор с содержанием 1 мкг Mo в 1 мл* получают разбавлением запасного раствора в 100 раз. Разбавление производят в день выполнения анализа.

10. *Серия эталонных растворов.* В мерные колбочки емкостью 50 мл приливают 1, 2, 3, 4, 5, 6 мл рабочего эталонного раствора. В каждую колбочку прибавляют 11 мл 22%-ного раствора HCl , 5 мл раствора хлорного железа с содержанием 1 мг Fe^{3+} в 1 мл, после чего добавляют 10 мл 4%-ного раствора NaF и 4 мл 20%-ного раствора NaNO_3 . После прибавления каждого реактива содержимое колбочки тщательно перемешивают и под конец доводят раствор водой до метки и еще раз перемешивают.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПОДВИЖНЫХ ФОРМ СОЕДИНЕНИЙ МИКРОЭЛЕМЕНТОВ

Под подвижными формами микроэлементов, как и макроэлементов, понимают те соединения, которые легко переходят в различные вытяжки.

К подвижным соединениям относят водорастворимые соединения, обменные формы и соединения, растворимые в кислотах низких концентраций, а также в буферных растворах. Вытяжек для извлечения так называемых «подвижных» соединений микроэлементов предложено очень много. Чаще всего для этой цели используют кислотные и буферные вытяжки.

Поскольку определение подвижных форм соединений микроэлементов в указанных вытяжках имеет целью выявить степень обеспеченности почв доступными для питания растений микроэлементами, показания вытяжки должны быть сопоставлены с результатами полевых или вегетационных опытов, а также с содержанием микроэлементов в растении. Без такого сопоставления получаемые результаты являются грубо ориентировочными и агрономически малоценными.

Известно, что питание растений микроэлементами, как и макроэлементами, зависит от свойств растения и стадии его развития, а также от почвы, на которой оно произрастает, и климатических условий; поэтому сопряженный анализ почв и растений на содержание микроэлементов при их изучении необходим и широко применяется.

Обеспеченность почв СССР подвижными соединениями микроэлементов в большой степени выявлена системой вытяжек Пейве и Ринькиса, по которой соединения бора извлекаются водой, марганца — 0,1 н. H_2SO_4 , меди — 1 н. HCl , кобальта — 1 н. HNO_3 , цинка — 1 н. раствором KCl и молибдена — оксалатной вытяжкой³³⁸.

Сопоставляя результаты вытяжек с отзывчивостью растений на микроудобрения, Я. В. Пейве и Г. Я. Ринькис установили следующие показатели обеспеченности почв микроэлементами (в табл. 26).

³³⁸ Г. Я. Ринькис. Методы ускоренного колориметрического определения микроэлементов в биологических объектах. Рига, 1963.

**Обеспеченность почв микроэлементами по содержанию их подвижных форм
(в мг/кг почвы) в вытяжках Пейве и Ринькиса**

Степень обеспеченности почв микроэлементами	Бор	Марганец	Медь	Цинк	Кобальт	Молибден
Очень низкая . . .	<0,1	<1	<0,3	<0,2	<0,2	>0,05
Низкая	0,1—0,2	1—10	0,3—1,5	0,2—1	0,2—1	0,05—0,15
Средняя	0,3—0,5	20—50	2—3	2—3	1,5—3	0,2—0,25
Высокая	0,6—1	60—100	4—7	4—5	4—5	0,3—0,5
Очень высокая . .	>1	>100	>7	>5	>5	>0,5

Кроме системы извлечения из почвы каждого элемента особой вытяжкой существуют приемы перевода в раствор нескольких микроэлементов с помощью одной вытяжки.

Применение одной вытяжки обосновывается тем, что никакая вытяжка из почвы не может быть селективной по отношению к какому-нибудь одному элементу. Все вытяжки являются групповыми, т. е. извлекают ряд элементов. Поэтому следует определять в вытяжке несколько микроэлементов. Это позволяет получить более полное представление о содержании этих элементов в почве и выявить их соотношение между собой. Такой прием, кроме того, ускоряет анализ и дает возможность применить поточный метод.

Следует иметь в виду, что методики определения доступных для питания растений микроэлементов различаются лишь приемами извлечения этих элементов из почвы, т. е. составом растворителя, а также подготовкой раствора к определению в нем микроэлементов. Аналитическое определение выполняется теми методами, какие описаны в разделе «Определение общего содержания микроэлементов».

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПОДВИЖНЫХ ФОРМ СОЕДИНЕНИЙ БОРА

Извлечение подвижного бора из почвы проводят обычно обработкой навески кипящей водой. Методика предложена Бергером и Труогом (1939). В указанную методику внесены изменения в отношении навески почвы, соотношения почва : вода и времени кипячения. Наиболее близкой к методике указанных авторов является методика М. В. Катыловой, С. И. Рябовой и В. М. Чурбанова³³⁹.

Извлечение подвижного бора из почвы. 20—50 г (в зависимости от содержания бора) воздушно-сухой почвы, пропущенной через сито с отверстиями в 1 мм, помещают в колбу из кварца или безборного стекла. Добавляют дистиллированной воды двойное количество по отношению к весу почвы, т. е. в отношении 1:2 (для тор-

³³⁹ М. В. Катылов, С. И. Рябова и В. М. Чурбанов. Определение подвижного водорастворимого бора в почвах. «Микроэлементы в СССР», 1963, № 5, стр. 64.

фяных почв 1:10). Нагревают содержимое колбы до кипения и кипятят с обратным холодильником³⁴⁰ в течение 10 мин.

Горячую вытяжку отфильтровывают через беззольный складчатый фильтр. Берут 20—40 мл (в зависимости от содержания бора) прозрачного фильтрата, помещают в платиновую или кварцевую чашку, добавляют 1 мл 1 н. раствора NaOH или KOH и выпаривают на водяной бане досуха. Сухой остаток почвенной вытяжки прокаливают в муфельной печи при температуре 450—500° до полного разрушения органических веществ и нитратов (1—2 час). Последующее определение бора проводят карминовым или хинализининовым методом.

Определение подвижного бора карминовым методом

Растворяют прокаленный остаток в 5—10 мл 0,5 н. H_2SO_4 , тщательно растирая сухой остаток стеклянной палочкой — пестиком. Фильтруют раствор через беззольный фильтр диаметром 7 см, собирая фильтрат в пробирку из безборного стекла или кварца.

Берут пипеткой 1 мл полученного раствора и помещают в другую такую же пробирку с притертой пробкой, приливают точно 9 мл 0,005%-ного раствора кармина в H_2SO_4 (пл. 1,84) и дальше поступают, как описано на стр. 346.

Реактивы. 1. 0,5 н. H_2SO_4 . Берут 14 мл H_2SO_4 (пл. 1,84), растворяют в воде и доводят раствор водой до 1 л.

2. 0,005%-ный раствор кармина в H_2SO_4 (пл. 1,84).

Определение подвижного бора хинализининовым методом³⁴¹

Прокаленный остаток растворяют в 5—10 мл 0,36 н. H_2SO_4 и отфильтровывают через беззольный фильтр диаметром 7 см. При растворении остатка в кислоте иногда наблюдается розовая окраска от аниона марганцовой кислоты, которая мешает определению бора. Для разрушения марганцовой кислоты к окрашенному раствору добавляют 1 мл насыщенного в 0,36 н. H_2SO_4 раствора гидразинсульфата. Смесь перемешивают стеклянной палочкой и фильтруют через беззольный фильтр. Фильтрат используют для определения бора, учитывая разбавление внесенное раствором гидразинсульфата.

Для фотоколориметрического определения бора берут микропипеткой точно 0,5 мл анализируемого раствора и помещают в цилиндр или пробирку из безборного стекла или кварца с притертой пробкой емкостью 25—30 мл. К этому объему анализируемого раствора (0,5 мл) приливают из бюретки в зависимости от концен-

³⁴⁰ Обратным холодильником может служить стеклянная трубка длиной 50—60 см и диаметром 0,5—0,7 см.

³⁴¹ В. М. Чурбанов, Н. И. Палилова. Фотоколориметрический метод определения бора с использованием хинализина. «Агрохимия», 1966, № 2, стр. 121—133.

трации кислоты 9,5—11 мл раствора хиализарина, закрывают пробкой и перемешивают.

Оставляют стоять 2 час, чтобы раствор охладился до комнатной температуры и интенсивность окраски стабилизировалась³⁴². Дальше поступают, как описано на стр. 350.

Перед колориметрированием испытуемых растворов нулевую точку фотоколориметра устанавливают по нулевому раствору хиализарина, для чего правую и левую кюветы с толщиной проматриваемого слоя 30 мм наливают по одинаковому количеству нулевого раствора хиализарина в серной кислоте и закрывают кюветы крышками. После установления нулевой точки правую кювету с нулевым раствором заменяют кюветой с испытуемым раствором. Отсчеты производят по правому барабану фотоэлектроколориметра³⁴³.

Поскольку хиализариновый метод отличается большой чувствительностью и часто используется для визуального определения бора, шкалу окрашенных эталонных растворов готовят в широком интервале от 0,2 до 7 мкг бора с использованием нескольких рабочих эталонных растворов.

Реактивы. 1. 0,36 н. H_2SO_4 . Берут измерительным цилиндром 10 мл H_2SO_4 (пл. 1,84), вливают в небольшой объем дистиллированной воды, а затем разбавляют водой до 1 л.

2. *Насыщенный раствор гидразинсульфата.* Отвешивают 1,5 г гидразинсульфата $N_2H_4 \cdot H_2SO_4$ (ГОСТ 5841—65), приливают 100 мл 0,36 н. H_2SO_4 и оставляют стоять некоторое время при перемешивании. Нерастворившийся осадок на дне колбы не мешает использованию реактива.

3. *Раствор хиализарина в серной кислоте* готовят, как указано на стр. 350—351. Поскольку определение водорастворимого бора проводят в 0,5 мл испытуемого раствора, на такой объем в зависимости от процентного содержания H_2SO_4 берут следующее количество раствора хиализарина:

Содержание H_2SO_4 , %	Берут раствора хиализарина, мл
93—97	11,0
~94,5	10,0
95 и выше	9,5

Определение процентного содержания H_2SO_4 в серной кислоте описано на стр. 350. Раствор хиализарина обычно готовят в количестве 1—2 л и больше, чтобы обеспечить однородность кислоты в отношении процентного содержания в ней H_2SO_4 . Раствор хранят в склянке с притертой пробкой в темном месте.

³⁴² По нашим наблюдениям следует оставлять стоять 12—18 час.

³⁴³ В. М. Чурбанов, Н. И. Палилова. Хиализариновый метод определения бора. Сб. «Микроэлементы в сельском хозяйстве». М., «Наука», 1965, стр. 250—255.

4. *Запасной эталонный раствор с содержанием 0,1 мг/мл бора* (стр. 351).

5. *Первый рабочий эталонный раствор с содержанием 0,02 мг/мл бора.* Приготавливают разбавлением запасного эталонного раствора в 5 раз. Отмеривают бюреткой или точной пипеткой в мерную колбочку емкостью 100 мл 20 мл запасного раствора, доводят водой до метки и тщательно перемешивают.

6. *Второй рабочий эталонный раствор с содержанием 0,01 мг бора в 1 мл* получают разбавлением запасного эталонного раствора в 10 раз. Отмеривают бюреткой или точной пипеткой 10 мл запасного эталонного раствора в мерную колбочку емкостью 100 мл, разбавляют водой до метки и перемешивают.

7. *Третий рабочий эталонный раствор с содержанием 0,005 мг/мл бора* приготавливают разбавлением запасного эталонного раствора в 20 раз. Отмеривают бюреткой или проверенной на точность пипеткой 5 мл запасного эталонного раствора в мерную колбочку емкостью 100 мл, разбавляют водой до метки и перемешивают.

8. *Четвертый рабочий эталонный раствор с содержанием 0,001 мг/мл бора* получают разбавлением запасного эталонного раствора в 100 раз. Берут микропипеткой 1 мл запасного эталонного раствора, помещают в мерную колбочку емкостью 100 мл, разбавляют водой до метки и перемешивают.

9. *Эталонная шкала для определения бора хинализариновым методом.* В сухие чистые пробирки или цилиндры из безборного стекла или кварца с притертыми пробками приливают микробюреткой или измерительной пипеткой емкостью 1 мл следующие количества рабочих эталонных растворов:

№ эталона	Содержание бора, мг	Вода, мл	Рабочие эталонные растворы с содержанием бора, мг/мл			
			0,02	0,01	0,005	0,001
1	—	0,5	—	—	—	—
2	0,2	0,30	—	—	—	0,20
3	0,4	0,10	—	—	—	0,40
4	0,6	0,38	—	—	0,12	—
5	0,8	0,34	—	—	0,16	—
6	1,0	0,30	—	—	0,20	—
7	1,5	0,20	—	—	0,30	—
8	2,0	0,10	—	—	0,40	—
9	2,5	—	—	—	0,50	—
10	3,0	0,20	—	0,30	—	—
11	3,5	0,15	—	0,35	—	—
12	4,0	0,10	—	0,40	—	—
13	4,5	0,05	—	0,45	—	—
14	5,0	—	—	0,50	—	—
15	6,0	0,20	0,30	—	—	—
16	7,0	0,15	0,35	—	—	—

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПОДВИЖНЫХ ФОРМ СОЕДИНЕНИЙ Mn, Cu, Zn и Co В ГРУППОВОЙ ВЫТЯЖКЕ ИЗ ПОЧВ

Групповым растворителем должен быть прежде всего аналитически пригодный экстрагент, т. е. такой, в котором можно проводить определение микроэлементов без особой подготовки, не считая разрушения органических веществ, если это требуется. Концентрация кислотного растворителя должна быть не выше 0,5 н., чтобы обеспечить извлечение из почвы таких количеств микроэлементов, которые могут характеризовать потребность в них растений и в то же время эти количества аналитически определены.

Весьма важно, чтобы pH раствора не смещалось в процессе взаимодействия его с почвой и потому для этой цели особенно пригодны ацетатные буферные растворы.

В качестве групповых растворителей могут быть использованы кислотные вытяжки — растворы HNO_3 и H_2SO_4 в указанных выше концентрациях, ацетатно-аммонийный буферный раствор с pH 4,8 для кислых почв и ацетатно-натриевые буферные смеси с pH 4,7 и pH 3,6 для почв Средней Азии.

Выбор экстрагента и его концентрации зависит от свойств почв и растений и требует большой проверки полевыми опытами. Соотношение раствора с почвой и время взаимодействия должно быть общепринятым в целях сопоставления получаемых результатов. В настоящее время пользуются соотношением почвы: раствор 1:10 и часовым взбалтыванием на ротаторе.

Ниже приводится описание определения подвижных форм микроэлементов-катионов в ацетатно-аммонийном буферном растворе pH 4,8 как типовое, которое может быть применено для любых почв, кроме Средней Азии, с использованием тех методов определения элементов, какими пользуются при определении их валового содержания.

Приготовление экстрагента и вытяжки³⁴⁴

Отвешивают на технических весах 40 г воздушно-сухой почвы, пропущенной через сито с отверстиями диаметром в 1 мм, помещают навеску в коническую колбу или склянку емкостью 500 мл и приливают измерительным цилиндром 400 мл ацетатного буферного раствора. Встряхивают на ротаторе в течение 1 час и отфильтровывают вытяжку через фильтр с белой лентой.

Приготовление буферного раствора. Ацетатно-аммонийный буферный раствор с pH 4,8 готовят следующим образом. Берут 108 мл 98%-ной уксусной кислоты, разбавляют бидистиллированной водой до 600—700 мл, приливают 75 мл 25%-ного раствора NH_4OH , перемешивают и доводят бидистиллированной водой до 1 л. Проверяют pH полученного раствора.

³⁴⁴ Методы определения подвижных форм микроэлементов в зональных агрохимических лабораториях. Почвенный институт им. В. В. Докучаева. Изд. МСХ СССР. М., 1968, стр. 2.

Уксусную кислоту, если требуется, перегоняют в стеклянном приборе с пришлифованным холодильником. При перегонке уксусной кислоты к ней добавляют небольшое количество безводного уксусного натрия. Концентрацию перегнанной кислоты проверяют по плотности.

Аммиак очищают от следов микроэлементов: 25%-ный раствор аммиака наливают на дно большого эксикатора, ставят на фарфоровый вкладыш эксикатора стеклянные чашки, до половины заполненные бидистиллированной водой для улавливания аммиака. Плотно закрывают эксикатор крышкой и оставляют стоять минимум 48 час. Чтобы получить раствор более концентрированный, насыщение воды аммиаком повторяют, затем проверяют плотность полученного аммиака и рассчитывают необходимое количество его для приготовления буферного раствора.

Примечания. 1. В торфах и подстилках навеску уменьшают примерно вдвое.

2. Указанный объем вытяжки излишне велик для лабораторных исследований и потому лучше пользоваться навеской в 20 г и брать 200 мл экстрагента.

3. Ниже описана методика определения микроэлементов из аликвотных частей фильтрата, но можно весь фильтрат постепенно выпарить в фарфоровой чашке на водяной бане до 5—10 мл, прилить 2 мл HNO_3 пл. 1,4 и 2 мл 30%-ного раствора перекиси водорода для окисления органических веществ, выпарить до влажных солей, снова добавить HNO_3 и H_2O_2 в тех же количествах и выпарить на бане досуха.

Полученный сухой остаток растворить при нагревании в 5%-ном растворе HNO_3 или H_2SO_4 , отфильтровать в мерную колбу емкостью 100 мл, промыть фильтр подкисленной одной из указанных кислот бидистиллированной водой, довести до метки, перемешать и взять аликвотные части раствора на определение микроэлементов примерно в таких количествах: на Mn — 10 мл, Cu — 20 мл, Zn — 5 мл, Co — 50 мл.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПОДВИЖНОГО МАРГАНЦА

Берут пипеткой 10—20 мл вытяжки, помещают в химический стаканчик емкостью 100 мл из термостойкого стекла, приливают 2 мл HNO_3 пл. 1,4 и 2 мл 30%-ной перекиси водорода, перемешивают круговым движением и нагревают на электроплитке до кипения. Кипятят раствор, избегая сильного нагрева, чтобы не было разбрызгивания до тех пор, пока в стаканчике не останется примерно 2—3 мл жидкости. Переносят стаканчик на песочную баню, выпаривают раствор досуха и слегка прокалывают остаток, чтобы разложить оставшиеся органические вещества.

Приливают примерно 20—30 мл 5%-ного раствора HNO_3 или H_2SO_4 , нагревают до полного растворения остатка и дальше проводят определение марганца персульфатным или периодатным методом, как описано на стр. 353—355.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПОДВИЖНОЙ МЕДИ

Берут пипеткой 20 мл бесцветной вытяжки, помещают в делительную воронку, добавляют воды до 50 мл и дальше поступают, как описано на стр. 355 или 358.

В случае окрашенной вытяжки помещают аликвотную часть в коническую колбу емкостью 100—200 мл, прибавляют 2 мл HNO_3 пл. 1,4 и 2 мл 30%-ного раствора H_2O_2 , перемешивают раствор круговым движением, ставят на электроплитку и медленно выпаривают раствор до объема 2—3 мл, но не досуха. Коническая колба удобна для этого случая, так как испарение в ней идет медленно и действие окислителей на органические вещества более продолжительно.

Обмывают стенки колбы дистиллированной водой в количестве немного меньше 50 мл, нагревают, чтобы растворить выпавшие соли, и после охлаждения до комнатной температуры переносят содержимое колбы в делительную воронку с отметкой объема 50 мл. Доводят объем бидистиллированной водой до 50 мл и дальше ведут определение, как указано выше.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПОДВИЖНОГО ЦИНКА

Берут 5—10 мл бесцветной или слабоокрашенной вытяжки, помещают в делительную воронку и дальше поступают, как описано на стр. 360—362.

В случае сильной окраски вытяжки помещают аликвотную часть в коническую колбочку емкостью 100—200 мл, прибавляют 2 мл HNO_3 пл. 1,4 и 2 мл 30%-ного раствора H_2O_2 , перемешивают и на электроплитке выпаривают до объема 2—3 мл. Приливают 25 мл бидистиллированной воды для растворения солей, переносят в делительную воронку и ведут определение, как указано выше.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПОДВИЖНОГО КОБАЛЬТА

Берут пипеткой 50—100 мл вытяжки, помещают в химический стаканчик из термостойкого стекла, приливают 2 мл HNO_3 пл. 1,4 и 2 мл 30%-ного раствора H_2O_2 , тщательно перемешивают круговым движением и выпаривают на электроплитке до объема 2—3 мл, после чего выпаривают на песочной бане. Сухой остаток снова обрабатывают перекисью водорода и вновь выпаривают на песочной бане. Такую обработку остатка повторяют до тех пор, пока он не станет бесцветным.

Приливают 50 мл бидистиллированной воды, нагревают для растворения остатка и после охлаждения переносят раствор в делительную воронку. Добавляют 10 мл 20%-ного раствора цитрата натрия, проверяют pH и дальше поступают, как описано на стр. 363—365.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПОДВИЖНОГО МОЛИБДЕНА

Определение подвижного молибдена проводят в отдельной оксалатной вытяжке с рН 3,3 по Григгу (1953) в модификации Добрицкой (см. «Агрохимические методы исследования почв, изд. 4. М., «Наука», 1965, стр. 327—328).

АЦЕТАТНО-НАТРИЕВЫЕ БУФЕРНЫЕ СМЕСИ ДЛЯ ПОЧВ СРЕДНЕЙ АЗИИ

Поскольку ацетатно-аммонийный буферный раствор непригоден для Средней Азии по причине летучести аммиака в высокотемпературных местных условиях и потому неустойчивости рН его раствора, Е. К. Круглова³⁴⁵ рекомендует пользоваться ацетатно-натриевыми буферными смесями с рН 4,7 и 3,6 в качестве групповой вытяжки из почв для определения подвижных форм соединений Мп, Сu, Zn и Со.

Приготовление буферного раствора с рН 4,7: берут 500 мл 1 н. раствора CH_3COOH и смешивают с 500 мл 1 н. раствора уксуснокислого натрия.

Приготовление буферного раствора с рН 3,6: берут 925 мл 1 н. раствора CH_3COOH и смешивают с 75 мл 1 н. раствора уксуснокислого натрия.

Исходными растворами являются: 1) 1 н. раствор CH_3COOH , который готовят разбавлением 60 мл ледяной уксусной кислоты (100%) дистиллированной водой до 1 л. Величина плотности 1 н. раствора CH_3COOH равна 1,006.

2) 1 н. раствор уксуснокислого натрия получают растворением 82 г безводной или 136 г водной соли. Сначала навеску растворяют в небольшом количестве воды, очищают раствор от примесей дитизоном, растворенным в CCl_4 и после этого разбавляют бидистиллированной водой до 1 л.

³⁴⁵ Е. К. Круглова. Определение возможно доступных растениям форм соединений микроэлементов в карбонатных почвах. Сб. «Методы агрохимических, агрофизических и микробиологических исследований в поливных хлопковых районах», изд. 3. Ташкент, 1963, стр. 177—179.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПОДВИЖНЫХ СОЕДИНЕНИЙ КРЕМНЕКИСЛОТЫ И ПОЛУТОРНЫХ ОКИСЛОВ

Содержание подвижных форм соединений кремнекислоты и полуторных окислов, а также распределение их по почвенному профилю характеризует почвообразовательный процесс. Поэтому определение этих соединений наряду с валовым анализом считают основным методом исследования генезиса некоторых почв.

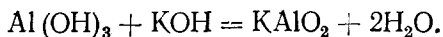
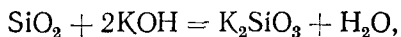
Например, для характеристики элювиального и иллювиального процесса подзолистых почв, солонцов и солодей важным показателем является соотношение подвижных форм полуторных окислов и кремнекислоты в разных горизонтах этих почв.

Различают силикатные и несиликатные формы соединений названных компонентов почв. Силикатными называют окислы, входящие в состав силикатов — минералов и горных пород. Несиликатными — те окислы, которые находятся в свободном состоянии. Эти окислы могут быть кристаллические и аморфные.

Кристаллическими формами кремнезема является кварц, железа — гетит $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, алюминия — гиббсит $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. В красноземах и латеритах полуторные окислы находятся преимущественно в кристаллической форме, в подзолистых почвах — в аморфной. Конкреции дерново-подзолистых почв и солодей состоят из аморфных форм соединений преимущественно полуторных окислов. Аморфные формы как более активные часто называют подвижными. Содержание в почве подвижной кремнекислоты определяют методом К. К. Гедройца, подвижных полуторных окислов — методом О. Тамма.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПОДВИЖНОЙ КРЕМНЕКИСЛОТЫ ПО ГЕДРОЙЦУ

Метод основан на образовании растворимого метасиликата и алюмината калия при взаимодействии почвы с 5%-ным раствором КОН:



Железо переходит в щелочную вытяжку в минимальном количестве, вероятно, за счет растворения его гуматов.

Определяют содержание SiO_2 и Al_2O_3 в полученной вытяжке и пересчитывают данные по К. К. Гедройцу. Накопление кремнезема сверх того количества, которое отвечает формуле каолина $2\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$, считают показателем присутствия в почве подвижной кремнекислоты³⁴⁶.

Гедройц объяснял образование подвижной SiO_2 следствием разрушения коллоидного комплекса при наличии обменного натрия и рассматривал присутствие в почвах этой кислоты как главный признак процесса осолодения почв. И. В. Тюрин и ряд других исследователей показали, что образование подвижной кремнекислоты в почвах происходит биологическим путем и накопление ее наблюдается не только в осолоделых, но и в других почвах. Поэтому в настоящее время определяют эту кремнекислоту в первых двух горизонтах осолоделых почв, некарбонатных солонцов и солончаков с признаками осолодения дополнительно к другим определениям, дающим наиболее характерные показатели процесса осолодения³⁴⁷.

Выполнение определения. 5 г почвы, пропущенной через сито с отверстиями диаметром 1 мм, помещают в стакан емкостью 200—250 мл и приливают 100 мл 5%-ного раствора КОН, не содержащего K_2CO_3 . Закрывают стакан покровным стеклом и ставят на сильно кипящую водяную баню. Нагревание ведут 30 мин, считая время с того момента, когда температура раствора достигнет 92—96°. Чтобы проследить начало установления такой температуры, на баню ставят стакан со 100 мл 5%-ного раствора КОН, в который помещают термометр. В процессе нагревания через каждые 10 мин содержимое стакана тщательно перемешивают. Стакан с КОН используют для контрольного опыта на чистоту реактивов.

По прошествии 30 мин содержимое стакана разбавляют дистиллированной водой (для снижения концентрации щелочи), и щелочную вытяжку отфильтровывают через плотный фильтр диаметром 9—11 см. Перед фильтрованием содержимое стакана взмущивают, чтобы перенести почву на фильтр полностью. Для получения прозрачного фильтрата вытяжку приходится перефильтровать несколько раз, так как даже малейшие следы мути завышают результаты определения кремнекислоты.

³⁴⁶ Термин «подвижная» кремнекислота наряду с другими наименованиями (аморфная, свободная или растворимая) следует рассматривать как условный, так как в 5%-ном растворе КОН растворяется не только гель кремневой кислоты, но и кварц, если он находится в мелкодисперсном состоянии.

³⁴⁷ При осолодении наблюдается значительное перемещение органических и минеральных веществ по почвенному профилю, вследствие чего иллювиальный горизонт В обогащается R_2O_3 , MnO , MgO и органическими веществами. В составе обменных оснований появляется натрий, емкость поглощения снижается.

После того как вытяжка полностью профильтрована, ее выпаривают на водяной бане в фарфоровой чашке диаметром 12 см. Под воронку с фильтром ставят освободившийся от вытяжки стакан и приступают к промыванию почвы на фильтре. Почву промывают 10—12 раз кипящим 0,5%-ным раствором КОН до получения бесцветного фильтрата. Раствор присоединяют к вытяжке в чашке на водяной бане.

Раствор в чашке подкисляют 20 мл концентрированной HCl и выпаривают на кипящей водяной бане досуха. Поскольку вытяжка обычно содержит заметные количества органических веществ (вытяжка из верхнего гумусированного горизонта иногда совершенно черная), их разрушают приливанием в конце выпаривания 10 мл концентрированной азотной кислоты. Сухой остаток 2—3 раза обрабатывают 30%-ным раствором перекиси водорода. При этом чашку необходимо прикрыть стеклом. После окончания бурной реакции стекло обмывают водой над чашкой, чтобы не было потерь от разбрызгивания.

Остаток в чашке после разрушения органических веществ смачивают 2—3 раза концентрированной соляной кислотой, каждый раз высушивая содержимое чашки на водяной бане досуха, а затем до отсутствия запаха HCl, чтобы перевести $\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ в нерастворимое состояние.

Выделяют SiO_2 из раствора солянокислым методом. Осадок после промывания сначала горячей 1%-ной HCl, а затем горячей водой до удаления Cl^- прокаливают до постоянного веса. Вычитают из веса осадка вес SiO_2 в контрольном опыте и вычисляют процентное содержание кремнекислоты. Для этого вес осадка умножают на 20 (поскольку навеска почвы равна 5 г).

В фильтрате от кремневой кислоты определяют сумму полуторных окислов, осаждая их аммиаком. В большинстве случаев осадок представляет собой чистую окись алюминия, слегка окрашенную в лимонный цвет окисью железа³⁴⁸. Вычитают показания контрольного опыта и вычисляют процентное содержание Al_2O_3 , умножая количество Al_2O_3 в граммах на 20. Содержание кремнекислоты вычисляют по К. К. Гедройцу следующим образом.

Пример вычисления. В вытяжке найдено 1,33% SiO_2 и 0,79% Al_2O_3 (по отношению к почве). Процентное содержание того или другого окисла переводят в эквивалентные количества, т. е. процентное содержание SiO_2 делят на 120 (удвоенный молекулярный вес SiO_2), а процентное содержание Al_2O_3 на 102, т. е. на молекулярный вес окиси алюминия. В данном случае эквивалентное количество кремнекислоты равно $1,33:120=0,011$; эквивалентное количество Al_2O_3 соответствует $0,79:102=0,0078$.

Если эквивалентные количества SiO_2 и Al_2O_3 равны, это значит, что все извлеченное из почвы количество кремнекислоты и окиси алюминия целиком связывается в $2\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$, т. е. что в почве

³⁴⁸ Al_2O_3 можно определить объемным комплексометрическим методом.

нет ни свободной кремнекислоты, ни свободной окиси алюминия. В нашем случае эквивалентное количество кремнекислоты больше количества Al_2O_3 . Следовательно, в почве имеется свободная кремнекислота в количестве $0,011 - 0,008 = 0,003$ экв. В процентах от веса почвы это равно $0,003 \cdot 120 = 0,36\%$ SiO_2 .

Когда эквивалентное количество кремнекислоты меньше количества Al_2O_3 , подвижной, или свободной, будет окись алюминия. Процентное содержание ее вычисляют умножением разности между содержанием окиси алюминия и содержания кремнекислоты на 102.

Реактивы. 1. 5%-ный раствор КОН. Отвешивают 50 г КОН, быстро обмывают навеску дистиллированной водой без CO_2 , чтобы освободить КОН от K_2CO_3 и растворяют в 1 л воды. При измельчении КОН в процессе взятия навески необходимо пользоваться предохранительными очками! Хранить раствор следует в склянке, покрытой изнутри парафином, или в полиэтиленовом сосуде.

Раствор КОН обычно загрязнен кремнекислотой и потому контрольный опыт на чистоту реактивов обязателен.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПОДВИЖНЫХ ПОЛУТОРНЫХ ОКИСЛОВ ПО ТАММУ

При обработке почвы кислым раствором щавелевокислого аммония при pH 3,2 гели гидроокисей железа и алюминия переходят в раствор.

Эта вытяжка позволяет определить содержание в почве неорганических гелей полуторных окислов и ею широко пользуются при исследовании почв и почвенных коллоидов. В карбонатных почвах метод применяют после разрушения карбонатов 2%-ным раствором уксусной кислоты.

Выполнение определения. На аналитических весах отвешивают 2 г почвы, пропущенной через сито с отверстиями диаметром 1 мм. Навеску помещают в склянку, приливают 100 мл реактива Тамма и содержимое склянки взбалтывают на ротаторе 1 час.

Суспензию фильтруют через сухой плотный фильтр. Так как фильтрат сначала идет мутным, его перефильтровывают несколько раз до тех пор, пока он не будет совершенно прозрачным.

Фильтрат выпаривают в фарфоровой чашке на водяной бане, а фильтр вместе с почвой (во избежание потери навески) переносят в ту же склянку, в которой проводилась первая экстракция, заливают новой порцией реактива Тамма в том же количестве и снова взбалтывают 1 час.

Вторую вытяжку фильтруют через плотный сухой фильтр и промывают почву на фильтре водой, подкисленной щавелевой кислотой. Если анализируемый образец богат неорганическими гелями, рекомендуется провести третью экстракцию.

Фильтрат от второй и третьей экстракции соединяют вместе и выпаривают на водяной бане досуха³⁴⁹. Поскольку сухой остаток щавелевой кислоты и щавелевокислого аммония отличается большой «ползучестью», выпариваемый раствор наливают в чашку в таком количестве, чтобы он занимал не больше половины ее объема. Края чашки слегка смазывают вазелином.

По окончании выпаривания разрушают щавелевую кислоту. Для этого сухой остаток в чашке 3 раза обрабатывают царской водкой³⁵⁰ или азотной кислотой с перекисью водорода. Можно пользоваться одной азотной кислотой, но в этом случае содержимое чашки нагревают на песочной бане. Более удобно разрушать щавелевую кислоту прокаливанием сухого остатка в муфельной печи при температуре 450—500°.

К остатку солей приливают 2—3 мл HCl (пл. 1,19), а затем 20—30 мл горячей дистиллированной воды и раствор фильтруют в мерную колбу емкостью 100—200 мл. Осадок кремнекислоты промывают на фильтре горячим 1%-ным раствором HCl и, если требуется определить содержание SiO_2 , прокалывают и взвешивают. Фильтрат в мерной колбе доводят дистиллированной водой до метки, перемешивают и берут аликвотные части для определения окиси железа и алюминия.

Содержание подвижных окислов вычисляют в процентах к сухой почве.

Железо в оксалатной вытяжке можно определить без выпаривания фильтрата следующим образом. Фильтрат от двух экстракций почвы реактивом Тамма собирают в мерную колбу емкостью 200 мл. Берут 20 мл этого раствора и помещают в стаканчик емкостью 100—150 мл. Приливают 10 мл 10%-ного раствора H_2SO_4 и нагревают до 80°.

В горячий раствор прибавляют 1,0 н. раствор KMnO_4 до появления бурых хлопьев $\text{MnO}(\text{OH})_2$, затем в этот же раствор прибавляют 0,05 н. раствора $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ до полного растворения хлопьев осадка марганца. Снова нагревают раствор до 80° и прибавляют 0,05 н. раствора KMnO_4 до слабо-розовой окраски, исчезающей через 30—60 сек.

После разрушения избытка щавелевой кислоты перманганатом содержимое стаканчика переносят в мерную колбу емкостью 100 мл. Прибавляют 10 мл 1,0 н. раствора NH_4Cl и 1—2 мл α -динитрофенола. Если появится желтая окраска, ее уничтожают несколькими каплями 10%-ного раствора H_2SO_4 или HCl , а затем прибавляют 2,5%-ный аммиак до слабо-желтой окраски, что соответствует рН 2.

³⁴⁹ Если в вытяжке предполагается определить только одно железо, разрушают оксалаты без выпаривания фильтрата способом, указанным ниже.

³⁵⁰ Сухой остаток в чашке рекомендуется залить царской водкой и оставить стоять до следующего дня, после чего выпарить жидкость досуха и остаток обработать азотной кислотой с перекисью водорода.

В колбочку прибавляют 5 мл сульфосалициловой кислоты (рН 2), раствор доводят до метки дистиллированной водой и перемешивают. Оставляют стоять 20 мин, после чего сравнивают малиново-розовую краску анализируемого раствора с окраской эталонного раствора.

Реактивы. 1. *Раствор Тамма.* 31,5 г щавелевой кислоты и 62,1 г щавелевокислого аммония растворяют в 2,5 л воды. Величина рН этого раствора равна 3,2—3,3.

2. *HCl (пл. 1,19), проверенная на отсутствие Fe^{3+} .*

Остальные реактивы указаны при описании тех методов, которыми будут пользоваться при определении Fe_2O_3 и Al_2O_3 .

Если определение Fe_2O_3 проводят без предварительного выпаривания вытяжки, дополнительно к реактиву Тамма требуется:

1. 25%-ный раствор сульфосалициловой кислоты с рН 2. К 100 мл 25%-ного раствора сульфосалициловой кислоты приливают 2,5%-ный раствор аммиака до изменения красной окраски тропеолиновой бумажки в розовую. Изменение окраски прослеживают путем нанесения на бумажку капли кислоты, взятой стеклянной палочкой. Опускать бумажку в раствор нельзя, так как она окрасит кислоту.

2. Тропеолиновая бумажка. 0,1 г тропеолина 00 растворяют в 100 мл воды. Раствор помещают в маленький кристаллизатор и опускают в него плотный беззольный фильтр, который затем обмывают дистиллированной водой, высушивают на чистом стекле и затем разрезают на полоски.

3. α -Динитрофенол. Приготавливают насыщенный водный раствор.

4. 1,0 н. раствор NH_4Cl . Растворяют 54 г NH_4Cl в 1 л воды.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ РАЗНЫХ ФОРМ ЖЕЛЕЗА α -ФЕНАНТРОЛИНОВЫМ МЕТОДОМ

Присутствие закисного железа (двухвалентного Fe^{2+}) в почве характеризует заболачивание и связанное с ним развитие болотного процесса.

Одним из селективных реактивов на закисное железо является α -фенантролин (1,10 — фенантролин) $C_{12}H_8N_2 \cdot H_2O$, который образует с ионами Fe^{2+} устойчивый оранжево-красный комплекс $[Fe(C_{12}H_8N_2)_3]^{2+}$. Молярный коэффициент поглощения $\epsilon = 11\,000$ при $\lambda = 508$ нм, что говорит о высокой чувствительности реактива³⁵¹.

Тот же метод используют для определения окисного (трехвалентного Fe^{3+}) железа, восстанавливая его до Fe^{2+} гидроксиламинам или другим восстановителем. По соотношению указанных форм железа судят о наличии в почве аэробных и анаэробных

³⁵¹ α -Фенантролин практически равноценен другому реактиву на закисное железо α , α' -дипиридилу ($\epsilon = 8000$ при $\lambda = 522$ нм), но превосходит его по чувствительности и стоит в 15 раз дешевле.

условий, т. е. о характере окислительно-восстановительных процессов в почве.

Определение разных форм железа имеет большое значение при изучении сезонной динамики почвообразовательного процесса. Для извлечения железа в этом случае пользуются 0,1 н. H_2SO_4 (соотношение почва-раствор 1:10) при 5-минутном взбалтывании. В генетических исследованиях применяют 1,0 н. H_2SO_4 в том же соотношении, но при 2-часовом взбалтывании.

Определение закисного железа в вытяжке 0,1 н. H_2SO_4

Закисное железо определяют в свежих, только что взятых в поле образцах почвы, без их высушивания и растирания. Одновременно берут пробы на определение влажности почвы.

Берут 5 г почвы, помещают в колбочку и заливают экстрагентом при отношении почвы к раствору, указанном выше³⁵². Взбалтывают содержимое колбы 5 мин и фильтруют раствор через сухой складчатый фильтр в сухую колбу.

Качественное испытание вытяжки на содержание закисного железа. Прежде чем взять пробу на определение Fe^{2+} , делают качественное испытание на содержание закисного железа в растворе: берут в пробирку 1—2 мл вытяжки. приливают 1 мл уксусно-натриевого раствора и 1 каплю раствора о-фенантролина. Перемешивают содержимое пробирки и по интенсивности оранжево-красной окраски раствора судят о приблизительном содержании закисного железа в вытяжке.

Берут аликвотную часть вытяжки с содержанием Fe^{2+} в пределах 0,01—0,1 мг и помещают в мерную колбочку емкостью 25—50—100 мл (в зависимости от содержания закисного железа).

Приливают 1 мл 1%-ного раствора NaF , перемешивают, добавляют 1 мл 1%-ного раствора H_3BO_3 и 1—2 капли тимолблау. Нейтрализуют уксусным раствором до желтой окраски, после чего вносят 1 мл 0,5%-ного раствора о-фенантролина, перемешивают, доводят дистиллированной водой до метки и снова перемешивают.

Оставляют стоять 10 мин для полного развития окраски раствора, после чего измеряют оптическую плотность на фотоколориметре при длине волны 508 нм.

Реактивы. 1. 1%-ный раствор фтористого натрия NaF .

2. 1%-ный раствор H_3BO_3 .

3. 0,5%-ный водный раствор о-фенантролина. 0,5 г о-фенантролина растворяют при слабом нагревании в 100 мл дистиллированной воды, слегка подкисленной H_2SO_4 или в 0,1 н. H_2SO_4 .

4. 10%-ный раствор кристаллического ацетата натрия $\text{CH}_3\text{COONa} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$.

³⁵² При определении закисного железа в торфе или лесной подстилке отношение почвы к раствору увеличивают.

5. *Индикатор тимолблау* — 0,04%-ный спиртовой раствор.

6. *Основной эталонный раствор FeO*. На аналитических весах отвешивают 0,5462 г зеленых (невыветрившихся) кристаллов соли Мора, растворяют в 500 мл 0,1 н. H_2SO_4 в мерной колбе емкостью 1 л и доводят раствор до метки дистиллированной водой. Раствор содержит FeO 0,1 мг/мл.

7. *Рабочий эталонный раствор с содержанием FeO 0,01 мг/мл* готовят разбавлением основного эталона в 10 раз. Берут пипеткой 10 мл основного эталонного раствора, помещают в мерную колбочку емкостью 100 мл и доливают до метки дистиллированной водой.

8. *Серия эталонных растворов с содержанием FeO в пределах 0,01—0,1 мг* в объеме мерной колбы (с интервалом 0,02 мг).

Примечание. В случае представления результатов не в окисной, а в элементной форме, основной эталонный раствор с содержанием Fe^{2+} 0,1 мг/мл готовят растворением 0,7022 г соли Мора в 1 л 0,1 н. H_2SO_4 .

Определение общего количества железа

Общее количество железа определяют после восстановления окисного железа в закисное. Восстановление Fe^{3+} в Fe^{2+} проводят гидроксиламином или другим восстановителем (гидразин, гидроксинон, аскорбиновая кислота).

Определение выполняют следующим образом. Берут такую же аликвотную часть анализируемого раствора, как и при определении закисного железа, и помещают ее в мерную колбочку емкостью 50—100 мл. Прибавляют 5 мл 10%-ного раствора гидроксил-амина и хорошо перемешивают.

Вносят в колбочку с испытуемым раствором 1—2 капли индикатора тимолблау и нейтрализуют ацетатным раствором до желтой окраски, после чего вносят 1 мл 0,5%-ного раствора о-фенантролина. Доводят дистиллированной водой до метки и перемешивают.

Измеряют оптическую плотность на фотоэлектроколориметре со светофильтром при длине волны 508 нм после 1 час стояния.

Реактивы. 1. 10%-ный раствор солянокислого гидроксил-амина $NH_2OH \cdot HCl$. Другие реактивы указаны выше.

Определение окисного железа

Окисное (трехвалентное) железо определяют по разности между общим количеством железа и содержанием в растворе закисного железа. В случае, если основной эталонный раствор приготовлен из расчета содержания FeO, полученную разность умножают на коэффициент 1,11 для пересчета FeO в Fe_2O_3 .

Пример вычисления³⁵³. Определение форм железа проведено в 0,1 н. H_2SO_4 — вытяжке из 5 г почвы. Коэффициент пересчета на сухую почву $K=1,15$.

Объем вытяжки при отношении 1:10 равен 50 мл. На определение закисного и общего железа взяты одинаковые аликвотные части — по 10 мл каждая. Концентрация закисного железа в растворе по калибровочному графику соответствует 0,018 мг, что составляет $\frac{0,018 \cdot 50 \cdot 100 \cdot 1,15}{10 \cdot 5} = 2,07 \text{ мг/100 г FeO}$.

Концентрация общего железа равна 0,098 мг, что отвечает $\frac{0,098 \cdot 50 \cdot 100 \cdot 1,15}{10 \cdot 5} = 11,27 \text{ мг FeO на 100 г почвы}$.

Содержание окисного железа равно $11,27 - 2,07 = 9,20 \cdot 1,11 = 10,21 \text{ мг Fe}_2\text{O}_3 \text{ на 100 г почвы}$.

Примечание. Окрашенное комплексное соединение закисного железа с о-фенантролином образуется в интервале pH 2—9, т. е. в слабокислой, нейтральной и слабощелочной средах.

Железо извлекают из почвы кислотными вытяжками, которые кроме закисного переводят в раствор также и много окисного железа. При определении закисного железа в присутствии окисного в раствор вводят NaF для связывания Fe^{3+} в бесцветный комплекс, а избыток фторид-ионов связывают борной кислотой. Кислотность раствора снижают до pH 2,8—3,0 нейтрализацией ацетатно-натриевым раствором по индикатору тимолблау (Казаринова-Окнина, 1938). Ацетат-ионы стабилизируют закисное железо. Если при нейтрализации происходит помутнение раствора, количество комплексирующих реактивов увеличивают.

При добавлении фенантролина образование окрашенного соединения происходит быстро. В случае определения закисного железа колориметрирование производят через 10 мин после окрашивания (при более длительном стоянии оптическая плотность раствора увеличивается). При определении общего (суммарного) железа срок стояния увеличивается до 1 час, чтобы обеспечить полное восстановление Fe^{3+} .

³⁵³ Л. Н. Александрова, О. А. Найденова. Лабораторно-практические занятия по почвоведению, изд. 2. М., «Колос», 1967.

АНАЛИЗ ВОДНОЙ ВЫТЯЖКИ

Водная вытяжка дает представление о содержании в почве водорастворимых веществ. В водной вытяжке можно определить как общее содержание растворимых веществ, так и содержание ионов CO_3^{2-} , HCO_3^- , Cl^- , SO_4^{2-} , Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+ , Na^+ , HSiO_3^- (в вытяжке с pH 8—10), H_2PO_4^- и HPO_4^{2-} (в вытяжках с pH 5—10)³⁵⁴, Fe^{2+} , Fe^{3+} , Al^{3+} , NH_4^+ , NO_2^- , NO_3^- , и органических веществ, а также ионов водорастворимых соединений микроэлементов.

Водная вытяжка — наиболее старый метод исследования почв, впервые описанный в России И. Комовым (1788). С конца XIX в. водные вытяжки стали основным методом исследования засоленных почв, позволяющим установить степень и характер их засоления. Методом водных вытяжек пользуются при исследовании динамики почвенных процессов и изучении режима питательных веществ, выявлении присутствия в почве вредных для растений соединений и для решения других практических задач.

Действие воды на почву состоит в растворении простых солей, частично гумусовых веществ и кремнекислых соединений, а также в разложении сложных силикатов.

По степени растворимости в воде простые соли разделяются на легко-, средне- и малорастворимые. Из вредных легкорастворимых солей наиболее часто встречаются в почве Na_2CO_3 , NaHCO_3 , NaCl , Na_2SO_4 , MgCl_2 , CaCl_2 , MgSO_4 . Наиболее токсичными являются Na_2CO_3 и хлориды, менее токсичны сульфаты натрия и магния. В. А. Ковда располагает легкорастворимые соли по степени их вредности в таком порядке: $\text{Na}_2\text{CO}_3 > \text{NaHCO}_3 > \text{NaCl} > \text{CaCl}_2 > \text{Na}_2\text{SO}_4 > \text{MgCl}_2 > \text{MgSO}_4$. В заболоченных и торфяно-болотных почвах вредно для растений избыточное количество растворимых соединений Fe^{2+} , Mn^{2+} и Al^{3+} .

³⁵⁴ В вытяжках с pH 5—6 преобладает H_2PO_4^- ; с pH 7—8 и больше преобладает HPO_4^{2-} .

Среднерастворимая соль $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (гипс) и малорастворимые карбонаты MgCO_3 и CaCO_3 , а также фосфаты кальция, железа и алюминия переходят в вытяжку частично в зависимости от состава и концентрации равновесного раствора.

Следует иметь в виду, что с момента растворения простых солей на почву действует уже не водный, а более сложный раствор: в солончаках—солевой, в солонцах—щелочной, в подзолистых почвах—кислый. В результате взаимодействия солевого раствора, особенно NaCl , на почву повышается растворимость малорастворимых солей и, кроме того, имеют место реакции взаимного обмена между катионами вытяжки и катионами поглощающего комплекса почвы. Щелочная реакция солонцов увеличивает растворимость гумуса, кислая реакция подзолистых и дерново-подзолистых почв способствует переходу в вытяжку полуторных окислов.

Установлено, что при 3-минутном взбалтывании почвы с водой при отношении почвы к воде 1:5 в водную вытяжку переходят все легкорастворимые соли. Поэтому такое соотношение и время взбалтывания общепринято при исследовании засоленных почв и во многих других случаях.

Для выявления причин засоления дополнительно к анализу водных вытяжек проводят анализ грунтовых вод.

ЭКВИВАЛЕНТНАЯ ФОРМА ВЫРАЖЕНИЯ РЕЗУЛЬТАТОВ АНАЛИЗА ВОДНЫХ ВЫТЯЖЕК

Результаты анализа водных вытяжек представляют в процентах с точностью до третьего десятичного знака³⁵⁵ и в миллиграмм-эквивалентах на 100 г почвы с точностью до второго десятичного знака.

Представление данных в миллиграмм-эквивалентах является эквивалентной формой выражения результатов анализа. Такая форма общепринята для вод и водных вытяжек из почв. Эквивалентная форма выражения результатов анализа позволяет установить количественное соотношение между положительно и отрицательно заряженными ионами и выявить их взаимное насыщение. Эта форма, кроме того, дает возможность проверить точность анализа: при полном и правильном анализе водных вытяжек и грунтовых вод сумма миллиграмм-эквивалентов катионов равна сумме миллиграмм-эквивалентов анионов. Эквивалентная форма позволяет определить содержание некоторых ионов, например содержание ионов натрия и калия, по разности.

Миллиграмм-эквивалентом называют тысячную долю грамм-эквивалента. Вычисление *мг-экв* при объемных определениях про-

³⁵⁵ Представление процентного содержания с точностью до третьего десятичного знака условно и принято только для данных водных вытяжек (ввиду малых количеств водорастворимых веществ в большинстве почв). Применяемые в анализе водных вытяжек аналитические операции (взвешивание на обычных аналитических весах, титрование макробюретками и т. п.) обеспечивают точность измерений лишь до второго десятичного знака.

изводят умножением числа миллилитров раствора, израсходованного на титрование, на нормальность этого раствора.

В весовых определениях для пересчета ионов в $мг \cdot экв$ вес иона в миллиграммах делят на эквивалентный вес, т. е. $мг \cdot экв = \frac{мг}{экв. вес}$. Например, вес осадка SO_4^{2-} равен 144,09 мг, что отвечает $\frac{144,09}{48,03} = 3 \text{ } мг \cdot экв$.

При пересчете $г$ -ионов в $мг \cdot экв$ так же, как и при пересчете процентного содержания иона в $мг \cdot экв$, деление на эквивалентный вес заменяют умножением на множитель, равный $\frac{1000}{экв. вес}$.

Пересчет $мг \cdot экв$ в миллиграммы или граммы проводят умножением числа $мг \cdot экв$ на его миллиграммовое или граммовое значение. Например, $3 \text{ } мг \cdot экв \text{ } Ca^{2+} = 3 \times 20 = 60 \text{ } мг$, или $3 \times 0,020 = 0,06 \text{ } г$.

Вычисление результатов анализа водных вытяжек значительно облегчается при использовании множителей пересчета на 100 г почвы, приведенных в табл. 27.

Таблица 27

Множители пересчета объема вытяжки на 100 г почвы (при отношении почвы к воде или другому растворителю как 1 : 5)

Анализируемый объем, мл	Вес почвы, соответствующий анализируемому объему, г	Множитель пересчета на 100 г почвы
1	0,2	500
5	1	100
10	2	50
25	5	20
50	10	10
100	20	5
200	40	2,5

КАЧЕСТВЕННЫЕ ИСПЫТАНИЯ ЗАСОЛЕННОСТИ ПОЧВ

Перед тем как приступить к приготовлению водной вытяжки для определения засоленности почвы, следует сделать качественную пробу на присутствие в почве хлорид-иона и сульфат-иона. Такие испытания позволяют отобрать образцы действительно засоленных почв для анализа.

Качественное испытание проводят следующим образом: 5 г почвы помещают в чистый стаканчик или чашечку, приливают 25 мл дистиллированной воды и перемешивают стеклянной палочкой 3 мин, после чего фильтруют в другой чистый стаканчик через беззольный фильтр. Полученный фильтрат испытывают на содержание Cl^- и SO_4^{2-} .

Проба на Cl^- . Берут в пробирку 5 мл фильтрата, подкисляют азотной кислотой (не содержащей HCl). Подкисление необходимо для разрушения бикарбонатов, которые дают осадок с Ag^+ по уравнению:



После этого прибавляют несколько капель раствора AgNO_3 и перемешивают взбалтыванием. В присутствии Cl^- выпадает осадок. Приблизительное количество осадка оценивают по шкале: мало, много, очень много, и в дальнейшем это учитывают при взятии пробы для количественного определения содержания хлоридов в почве.

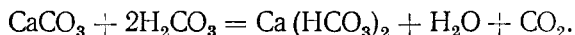
Проба на SO_4^{2-} . В другую чистую пробирку берут 5 мл того же фильтрата, подкисляют двумя каплями 10%-ного раствора HCl (не содержащей H_2SO_4) для разрушения карбонатов и бикарбонатов бария, прибавляют 2—3 капли 5%-ного раствора BaCl_2 и перемешивают взбалтыванием. В присутствии SO_4^{2-} выпадает осадок BaSO_4 , количество которого оценивают тем же способом.

ПРИГОТОВЛЕНИЕ ВОДНОЙ ВЫТЯЖКИ

Отвешивают на технических весах такое количество воздушно-сухой почвы, которое соответствует 50 или 100 г сухой почвы. Для этого определяют содержание в почве гигроскопической воды и в соответствии с этим увеличивают навеску. Например, при содержании гигроскопической воды 4,56% вместо 100 г отвешивают 104,56 г и вместо 50 г — 52,28 г почвы.

При исследовании динамики элементов питания растений, а также в некоторых других случаях, вытяжку готовят из свежей, только что взятой в поле почвы.

Навеску почвы помещают в колбу или склянку емкостью 500—1000 мл и приливают 5-кратное количество дистиллированной воды. Вода не должна содержать CO_2 , так как в его присутствии растворяются карбонаты кальция и магния по причине образования растворимых бикарбонатов по уравнению:



Бикарбонаты увеличивают сухой остаток и общую щелочность водной вытяжки и тем искажают результаты определения.

Склянку или колбу с навеской почвы закрывают резиновой пробкой и взбалтывают 3 мин, после чего вытяжку фильтруют через сухой складчатый фильтр (рис. 84). Фильтрацию следует проводить в комнате, свободной от паров HCl , других кислот и от паров аммиака. Фильтр помещают в воронку диаметром 15—20 см так, чтобы он лежал на 0,5—1 см ниже края воронки. Нельзя допускать, чтобы фильтр был выше воронки, так как в этом случае по краю фильтра образуются «выцветы» солей и концентрация их в фильтрате снижается.

Если используют фильтры из обычной фильтровальной бумаги, их следует обработать 1%-ным раствором HCl (до потери реакции на Ca^{2+}), а затем промыть дистиллированной водой от Cl^- (проба с AgNO_3), после чего фильтры высушивают на воздухе или в сушильном шкафу при температуре не выше 50° . Такая обработка необходима потому, что простая фильтровальная бумага содержит примеси минеральных веществ и среди этих примесей больше всего кальция³⁵⁶.

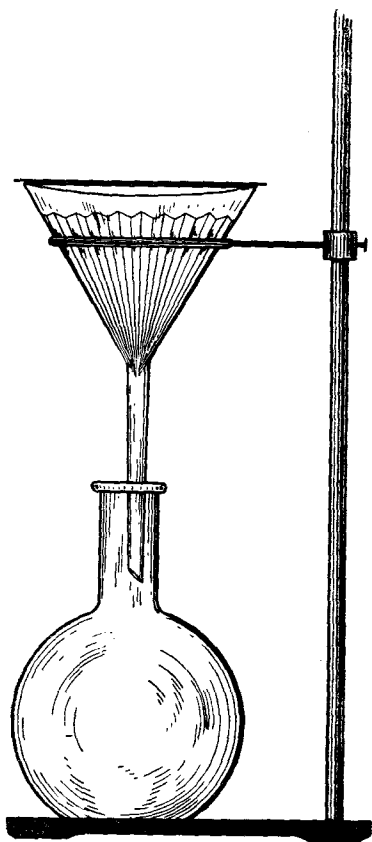


Рис. 84. Фильтрация водных вытяжек

Перед тем как вылить вытяжку на фильтр, содержимое склянки или колбы встряхивают, чтобы взмутить навеску, и на фильтр стараются перенести по возможности всю почву. Почва забивает поры фильтра, задерживает коллоидные частицы и тем способствует получению прозрачного фильтрата. При выливании струю суспензии направляют на боковую двойную стенку фильтра, но не на дно фильтра, так как при выливании на дно бумага может легко прорваться.

Первые порции фильтрата часто бывают мутными и их приходится несколько раз перефильтровывать. Чтобы не загрязнить чистый приемник мутным фильтратом, первые его порции собирают в ту склянку или колбу, в которой проводили взбалтывание. Для этого как только содержимое склянки (колбы) будет вылит на фильтр, нижний конец трубки воронки закрывают пальцем и подставляют под нее колбу, из которой вылили суспензию.

Фильтрат перефильтровывают до тех пор, пока он не будет идти совершенно прозрачным. Прозрачный фильтрат собирают в чистый приемник, в качестве которого используют плоскодонную

³⁵⁶ По данным Н. И. Беляева (1934), 0,1 н. раствора HCl извлекают из 100 г фильтровальной бумаги 0,5075 г минеральных веществ (Fe_2O_3 — 3,9%; Al_2O_3 — 23,5%, CaO — 62,7%, MgO — 1,9 и SO_3 — 7,0%).

колбу емкостью 250—500 мл. Фильтрат из первого приемника выливают на фильтр и таким путем присоединяют к общей вытяжке.

Если почва не щелочная и богата растворимыми солями, что имеет место при исследовании засоленных почв, не содержащих иона натрия, фильтрация вытяжки идет быстро, и фильтрат с первых же капель получается прозрачным, без какой-либо опалесценции, так как катионы солей препятствуют переходу коллоидов почвы в раствор.

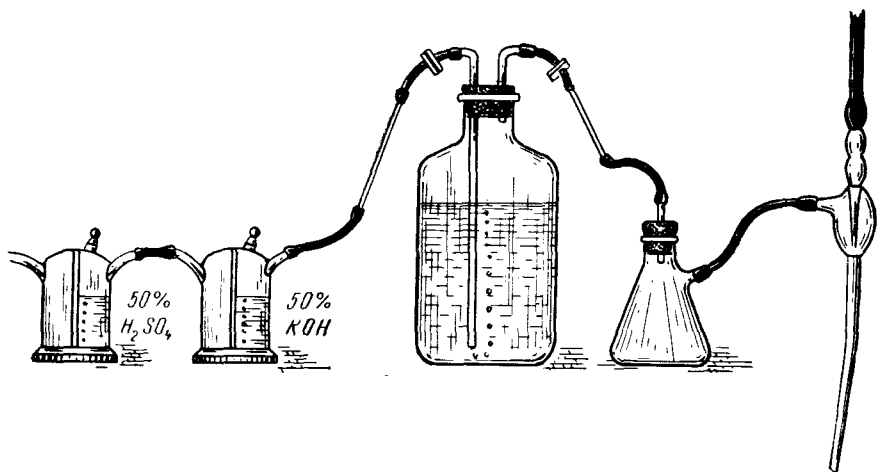


Рис. 85. Установка для очистки воды от CO_2

Если почва содержит мало растворимых солей и к тому же имеет щелочную реакцию, коллоидные частицы забивают поры фильтра, и фильтрация идет медленно. Для защиты вытяжки от испарения при длительном фильтровании воронку прикрывают большим покровным стеклом, а в горло колбы вставляют тампон из ваты. В рабочем журнале следует всегда отмечать фильтруемость вытяжки, а также прозрачность и окраску фильтрата.

К анализу вытяжки приступают по окончании фильтрации, так как состав первой и последующей порций фильтрата может быть различным в отношении некоторых компонентов. Анализ вытяжки начинают с определения карбонатной и общей щелочности, поскольку щелочность при стоянии вытяжки может измениться³⁵⁷.

При анализе вытяжек обязательно следует проводить холостой опыт, результаты которого вычитают из результатов каждого определения. Перед тем как брать пробу на отдельные определения, вытяжку необходимо перемешать круговым движением колбы.

³⁵⁷ При медленной фильтрации определение щелочности и хлоридов проводят не дожидаясь окончания фильтрования.

Определения выполняют в возможно короткий срок, во время которого вытяжку хранят в колбе, закрытой пробкой.

Реактивы. 1. *Дистиллированная вода без CO_2* . Бутыль емкостью 5—10 л заполняют на $\frac{3}{4}$ объема дистиллированной водой и пропускают 5—6 час через воду воздух, очищенный от CO_2 с помощью установки, показанной на рис. 85.

Если требуется 2—3 л воды, т. е. число образцов почв, исследуемых на засоление, не превышает 4—8, то воду освобождают от CO_2 кипячением 30 мин или выпариванием до $\frac{2}{3}$ первоначального объема.

Воду хранят в бутылке или колбе, закрытой пробкой с сифоном и хлоркальциевой трубкой, заполненной аскаритом или натронной известью.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ВЕЛИЧИНЫ pH ВОДНОЙ ВЫТЯЖКИ

Величина pH водной суспензии является характерным показателем свойств почвы.

По общепринятому международному методу почвенную суспензию готовят при отношении почвы к воде 1:2,5. Однако во многих случаях ограничиваются определением величины pH водной вытяжки при том отношении, при каком готовят эту вытяжку. Определение проводят в фильтрате или, что более правильно, в суспензии до фильтрования вытяжки. Для этого отбирают в химический стаканчик 10—20 мл суспензии и определяют pH с помощью pH-метра. Это определение следует выполнять в первую очередь, так как при стоянии величина pH меняется. В зависимости от значения pH определяют щелочность или кислотность водной вытяжки.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СУХОГО ОСТАТКА ВЫТЯЖКИ

Сухой, или плотный, остаток водной вытяжки дает представление об общем содержании в почве растворимых в воде органических и минеральных соединений.

В незасоленных почвах величина сухого остатка колеблется в пределах 0,01—0,30%; в засоленных — превышает 0,30%. По величине сухого остатка устанавливают степень засоления почв.

Выполнение определения. 25—50 мл водной вытяжки (в зависимости от результатов качественных проб на Cl^- и SO_4^{2-}) помещают в высушенную и взвешенную платиновую чашку. При отсутствии платиновых чашек выпаривание проводят в высушенных и взвешенных фарфоровых чашках диаметром 7 см или в фарфоровых тиглях емкостью не менее 50 мл³⁵⁸. Поскольку выпаривание

³⁵⁸ Если сухой остаток не предполагают прокалывать для дальнейших определений, выпаривать можно в сушильном стаканчике размером 40×60 мм, который должен быть высушен при 105° в течение 3 час и взвешен. Выпаривание ведут на электроплитке с закрытой спиралью без сильного нагрева. В конце выпаривания следят, чтобы не произошло обугливания органических веществ вытяжки.

занимает много времени, пробу на определение сухого остатка берут в первую очередь (рис. 86).

При работе с вытяжкой из незасоленных почв объем пробы увеличивают до 100 мл и больше. Если взятую пробу нельзя выпарить за один прием, выпаривание проводят по частям.

Выпаривание ведут на водяной бане с электрообогревом, чтобы избежать влияния на сухой остаток сернистых соединений светильного газа. В процессе выпаривания следят, чтобы кипящая вода не соприкасалась с дном чашки.

По окончании выпаривания чашку с остатком вытирают снаружи полотенцем, высушивают в сушильном шкафу при температуре 105° в течение 3 час, охлаждают в эксикаторе и взвешивают. Если вес остатка не превышает 0,1 г, ограничиваются одним взвешиванием, если вес остатка больше 0,1 г, осадок высушивают еще раз 1—2 час.

Содержание водорастворимых веществ в водных вытяжках, характеризующее величиной сухого остатка, выражают в процентах ³⁵⁹.

Пример вычисления. Определение сухого остатка проведено в 50 мл водной вытяжки. Вес остатка 0,1258 г.

Сухой остаток (в процентах) равен $0,1258 \times 10 = 1,258$, где 10 — множитель пересчета 50 мл вытяжки на 100 г почвы.

При высоком содержании в почве хлорида магния часть ионов хлора теряется вследствие гидролиза $MgCl_2 \cdot 6H_2O$. В этом случае вытяжку выпаривают с добавлением соды, чтобы перевести хло-

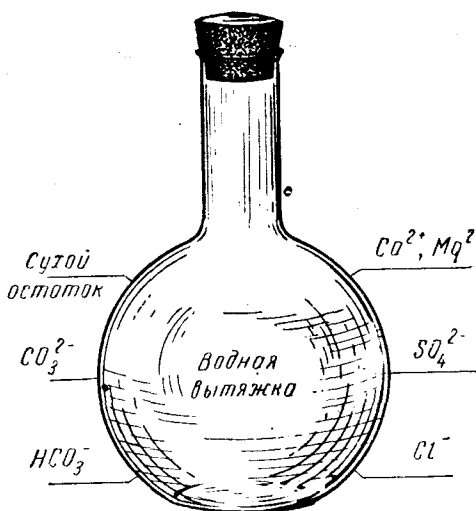


Рис. 86. Схема анализа водной вытяжки

³⁵⁹ Степень минерализации грунтовых вод определяют по следующим показателям:

	Плотный остаток, г/л
Пресные	< 1,0
Слабоминерализованные	1,0—3,0
Среднеминерализованные	3,0—10,0
Сильноминерализованные	10,0—50,0
Рассолы	> 50,0

Содержание всех водорастворимых веществ в грунтовых водах выражают в г/л.

риды в карбонаты, отличающиеся меньшей гидролизуемостью и малой гигроскопичностью (Ефремов, 1921).

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПРОКАЛЕННОГО ОСТАТКА

Прокаленный остаток дает представление об общем количестве водорастворимых минеральных солей и характеризует минерализацию водной вытяжки.

Высушенный и взвешенный сухой остаток прокаливают в той же чашке в муфельной печи при температуре 600° . За температурным режимом следят при помощи термопары или прокаливание ведут в муфельной печи с автоматическим регулятором температуры.

Первое прокаливание проводят в течение 10—15 мин с момента достижения указанной температуры. Если за это время остаток не побелеет, чашку охлаждают и смачивают содержимое ее несколькими каплями дистиллированной воды. Подсушивают остаток на водяной бане и снова ставят в муфельную печь.

В том случае, когда обработка охлажденного остатка дистиллированной водой не способствует полному сжиганию органических веществ при повторном прокаливании, остаток растворяют в воде, отфильтровывают частицы угля через маленький беззольный фильтр, выпаривают фильтрат в этой же чашке на водяной бане досуха, озоляют в ней фильтр с углем и повторяют прокаливание.

Следует иметь в виду, что сжигать водорастворимые органические вещества в некоторых случаях очень трудно. Поэтому для определения прокаленного остатка в случае темно-окрашенной вытяжки (особенно черной вытяжки из солонцов) лучше брать небольшой объем этой вытяжки.

После полного сгорания органических веществ чашку с остатком охлаждают в эксикаторе, взвешивают и по достижении постоянного веса вычисляют процентное содержание минеральных солей тем же способом, как и сухой остаток³⁶⁰.

Примечания. 1. В засоленных почвах разность между весом сухого и прокаленного остатка (потеря в весе) обусловлена преимущественно кристаллизационной водой и в меньшей степени органическими веществами. В подзолистых и болотных почвах потеря в весе связана с присутствием в водных вытяжках значительных количеств водорастворимых органических веществ.

2. В присутствии больших количеств CaCl_2 и MgCl_2 прокаленный остаток не будет точно отражать солевой состав вытяжки, так как при прокаливании вместо хлоридов образуются окиси этих металлов или их карбонаты.

В том случае, когда водная вытяжка содержит MgCO_3 , последний разлагается при прокаливании до MgO и искажает полученные данные. К. К. Гедройц³⁶¹ рекомендует поступать в этом случае следующим образом. На основании данных общей щелочности и содержания хлора в вытяжке вычисляют количество H_2SO_4 , необходимое для полного замещения хлора и угольной кислоты во

³⁶⁰ В темноокрашенных и мутных вытяжках прокаленный остаток после взвешивания используют для определения Cl^- , SO_4^{2-} , Ca^{2+} и Mg^{2+} .

³⁶¹ К. К. Гедройц. Химический анализ почв. Избр. соч., т. 2. М., Сельхозгиз, 1955, стр. 284.

взятом для определения прокаленного остатка объема водной вытяжки. Выпаривают вытяжку с этим количеством серной кислоты и прокаливают остаток. В полученный вес прокаленного остатка вносят соответствующую поправку.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ МИНЕРАЛИЗАЦИИ ВОДНОЙ ВЫТЯЖКИ ПО СУММЕ СОДЕРЖАЩИХСЯ В НЕИ ИОНОВ

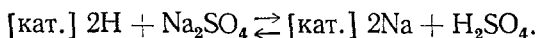
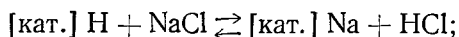
Поскольку при выпаривании, высушивании и особенно прокаливании сухого остатка водной вытяжки происходит значительное изменение выделяющихся из раствора солей, сухой и прокаленный остаток дает относительное представление о минерализации водной вытяжки. Более правильное представление о содержании минеральных веществ в вытяжке получают вычислением суммы процентного содержания главнейших ионов³⁶².

Общую минерализацию вытяжки можно представить как сумму ионов $\Sigma_u = \text{CO}_3^{2-} + \text{HCO}_3^- + \text{Cl}^- + \text{SO}_4^{2-} + \text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+} + \text{Na}^+ + \text{K}^+$. Если содержание прочих ионов (Fe^{2+} , NO_3^- и др.) превышает 0,1 мг на 100 г почвы, эти ионы также суммируют.

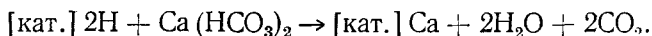
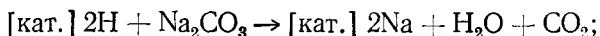
Содержание Fe^{3+} и SiO_3^{2-} в большинстве вытяжек незначительно и при подсчете суммы ионов не принимаются во внимание.

Определение общей минерализации водной вытяжки катионитовым методом

Пропуская через Н-катионитовый фильтр определенный объем водной вытяжки, получают смесь сильных кислот:



Карбонаты и бикарбонаты при этом разрушаются до



По количеству NaOH , затраченному на титрование кислого фильтрата, находят концентрацию анионов сильных кислот в испытуемой пробе и по ней вычисляют общую минерализацию водной вытяжки в мг·экв на 100 г почвы.

³⁶² О. А. Алекин. Химический анализ вод суши. М., Гидрометеониздат, 1964. П. Кашинский. Вычисление общего содержания минеральных веществ в воде и в водных вытяжках озерной грязи и почвы по результатам сокращенного анализа. «Гидрохим. мат-лы», 1930, т. VI.

Для определения минерализованности грунтовых вод и водных вытяжек из засоленных почв в экспедиционных условиях сконструирован ряд приборов, из которых наиболее известен солемер инженера В. Н. Марковского, описанный им в ст.: «Полевой универсальный солемер СМ-6». «Лесное хозяйство», 1956, № 10.

Выполнение определения. Определенный объем водной вытяжки с общей минерализацией, равной 0,01—0,5 мг·экв/л³⁶³, пропускают через Н-катионитовый фильтр со скоростью 0,5 мл/мин. Промывают фильтр 50 мл дистиллированной воды из делительной воронки, пропуская ее со скоростью около 25 мл/мин.

Фильтрат и промывную воду собирают в коническую колбу, прибавляют 1—2 капли метилоранжа и титруют раствор 0,1 н. раствором NaOH до изменения окраски индикатора. Так как переход окраски метилового оранжевого легче проследить при малом количестве индикатора, прибавлять его больше 1—2 капель нецелесообразно.

Поскольку метиловый оранжевый непригоден для титрования слабых кислот, в том числе и угольной кислоты, лучше титровать потенциометрически.

По количеству затраченного на титрование раствора NaOH находят содержание в вытяжке анионов сильных кислот и по нему вычисляют содержание солей, т. е. общую минерализацию исследуемого раствора.

Пример вычисления. Взято 10 мл водной вытяжки. Этот объем разбавлен дистиллированной водой и пропущен через Н-катионитовый фильтр³⁶⁴. На титрование фильтрата затрачено 3,05 мл 0,01052 н. раствора NaOH. Содержание анионов равно: мг·экв $\text{Cl}^- + \text{SO}_4^{2-} = 0,1052 \cdot 3,05 \cdot 50 = 16,04$, где 50 — множитель для пересчета на 100 г сухой почвы.

Общее содержание щелочных металлов в вытяжке равно 0,77 мг·экв на 100 г почвы. Содержание солей в данной вытяжке составляет $(16,04 + 0,77) \cdot 2 = 33,62$ мг·экв на 100 г почвы.

Реактивы. 1. 0,1 н. раствор NaOH.

2. Метиловый оранжевый — 0,1%-ный водный раствор.

Определение общей минерализации водной вытяжки анионитовым методом³⁶⁵

В том случае, когда в водной вытяжке кроме Cl^- , SO_4^{2-} и HCO_3^- содержатся другие анионы, например NO_3^- , HPO_4^{2-} и HSiO_3^- (в определяемых количествах), общую минерализацию вытяжки можно определить при помощи анионитового фильтра в Cl^- форме.

³⁶³ Сильноминерализованные вытяжки сначала разбавляют дистиллированной водой до указанного предела минерализации.

³⁶⁴ Для контроля работы фильтра следует последовательно оттитровать три порции фильтрата. При правильной работе Н-катионитового фильтра расхождение в величине затраченного на титрование 0,1 н. раствора NaOH не должно быть более 0,02 мл.

Если кислотность отобранных проб систематически снижается, это служит признаком истощения катионита, который следует регенерировать.

³⁶⁵ П. А. Крюков и Г. П. Проценко. Применение ионитов для определения общей минерализации вод. Сб. «Современные методы химического анализа природной воды». М., Изд-во АН СССР, 1955.

Пропуская вытяжку через такой фильтр, вытесняют поглощаемыми анионами эквивалентное количество хлор-ионов. По концентрации перешедших в фильтрат Cl^- находят содержание анионов в испытуемой пробе и вычисляют общую минерализацию вытяжки в $\text{мг}\cdot\text{экв}$ на 100 г почвы.

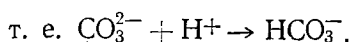
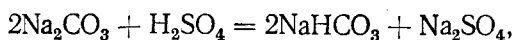
Выполнение определения. Измеренный объем вытяжки с общей минерализацией 0,01—0,5 $\text{мг}\cdot\text{экв/л}$ пропускают через анионитовый фильтр, предварительно насыщенный Cl^- -ионами. Если указанная минерализация соответствует объему вытяжки менее 5 мл, испытуемую пробу разбавляют дистиллированной водой. Пропускание через фильтр ведут со скоростью 0,5 мл/мин . После пропускания вытяжки фильтр промывают 50 мл воды.

Фильтрат и промывные воды собирают и определяют Cl^- одним из описанных ниже методов.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЩЕЛОЧНОСТИ ОТ РАСТВОРИМЫХ КАРБОНАТОВ

Щелочность от растворимых карбонатов, которую называют также щелочностью от нормальных карбонатов, или частной щелочностью, характерна для водных вытяжек из содовых солонцов и содовых солончаков, поскольку эта щелочность обусловлена присутствием в почве Na_2CO_3 , а также щелочных солей кремневой и органических кислот. В карбонатных почвах эта щелочность обусловлена также в какой-то мере углекислым магнием³⁶⁶.

Растворимые карбонаты создают щелочную реакцию вытяжки, вследствие чего вытяжка окрашивается в розовый цвет при добавлении фенолфталеина. Титруя окрашенную фенолфталеином вытяжку кислотой до обесцвечивания индикатора, определяют содержание в ней растворимых карбонатов:



Нейтрализация Na_2CO_3 по фенолфталеину идет до бикарбоната, т. е. Na_2CO_3 оттитровывается по этому индикатору лишь наполовину. Образующиеся HCO_3^- -ионы подкисляют раствор, вследствие чего рН снижается, т. е. становится меньше 8,2 и фенолфталеин обесцвечивается. Поэтому общее количество карбонат-ионов CO_3^{2-} равно удвоенному количеству кислоты, затраченной на титрование.

Выполнение определения. К 25—50 мл водной вытяжки в конической колбочке прибавляют 2 капли фенолфталеина. В зависимости от интенсивности окраски вытяжку титруют 0,01 н. или 0,02 н. раствором H_2SO_4 до обесцвечивания индикатора.

³⁶⁶ Произведение растворимости MgCO_3 при $25^\circ = 1,0 \cdot 10^{-5}$, CaCO_3 в тех же условиях — $4,8 \cdot 10^{-9}$. Как указывает Н. И. Соколов (1934), MgCO_3 даже в небольших количествах дает реакцию с фенолфталеином.

Слабоокрашенные вытяжки титруют со «свидетелем», в качестве которого служит колбочка такого же объема и с таким же количеством вытяжки, как и анализируемая проба, но без фенолфталеина. Титрование ведут до момента, когда цвет вытяжки в обеих колбочках станет одинаковым. В сильноокрашенных вытяжках карбонат-ион CO_3^{2-} определяют потенциометрическим титрованием. После титрования CO_3^{2-} в этой же пробе определяют общую щелочность.

Пример вычисления. Взято 25 мл водной вытяжки. На титрование карбонатной щелочности израсходовано 0,6 мл 0,0215 н. раствора H_2SO_4 . Следовательно, общее количество CO_3^{2-} равно удвоенному количеству, т. е. $0,6 \cdot 2$. Щелочность от растворимых карбонатов будет равна $0,0215 \cdot 0,6 \cdot 2 \cdot 20 = 0,52$ мг·экв CO_3^{2-} , где 20 — множитель пересчета на 100 г сухой почвы.

В процентах это количество карбонатной щелочности равно:

$$0,52 \cdot 0,030 = 0,016 \% \text{CO}_3^{2-},$$

где 0,030 — величина мг·экв CO_3^{2-} .

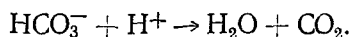
Реактивы. 1. 1%-ный раствор фенолфталеина в 95%-ном спирте (ректификате).

2. 0,02 н. раствор H_2SO_4 .

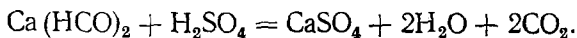
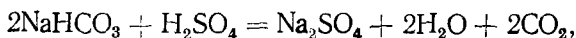
ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОБЩЕЙ ЩЕЛОЧНОСТИ

Общую щелочность, или щелочность от бикарбонат-ионов HCO_3^- (гидрокарбонат-ионов), определяют в водных вытяжках всех почв. Определение проводят путем титрования взятого объема вытяжки кислотой в присутствии метилового оранжевого до перехода желтой окраски этого индикатора в оранжевую, т. е. до pH 4,4.

Ионы HCO_3^- взаимодействуют с водородом кислоты по схеме



При титровании протекают реакции:



Приведенные уравнения показывают, что общая щелочность обусловлена присутствием в вытяжке двууглекислых солей щелочных и щелочноземельных металлов. По метиловому оранжевому бикарбонаты оттитровываются полностью, поэтому общая щелочность является суммарной величиной всех бикарбонатов вытяжки.

Выполнение определения. По окончании титрования растворимых карбонатов, а если они отсутствуют, непосредственно после добавления фенолфталеина в ту же вытяжку прибавляют 1—2

капли метилового оранжевого и титруют 0,01—0,02 н. раствором H_2SO_4 до изменения окраски индикатора³⁶⁷.

Титрование по метиловому оранжевому следует вести со свидетелем, в качестве которого служит колбочка такого же объема и с таким же количеством вытяжки, в которую индикатор прибавлен в том же количестве. Сравнение окрасок проводят на белом фоне и титрование считают законченным в тот момент, когда окраска титруемого раствора из желтой перейдет в оранжевую³⁶⁸.

Величину общей щелочности в присутствии карбонат-иона CO_3^{2-} вычисляют по суммарному количеству кислоты, затраченной на титрование по фенолфталеину и метиловому оранжевому. Если растворимых карбонатов нет, расчет ведут по количеству кислоты, затраченной на титрование по одному метиловому оранжевому.

При небольшом содержании Cl^- в вытяжке определение хлоридов проводят в этой же пробе. В окрашенных вытяжках общую щелочность определяют потенциометрическим титрованием.

Пример вычисления. Определение общей щелочности проведено в 25 мл водной вытяжки. На титрование по метиловому оранжевому затрачено 1,2 мл 0,02150 н. раствора H_2SO_4 . На предшествующее титрование по фенолфталеину израсходовано 0,6 мл этой же кислоты. Общая щелочность равна в мг·экв

$$\text{HCO}_3^- = 0,02150 (1,2 + 0,6) 20 = 0,77,$$

где 20 — множитель пересчета на 100 г сухой почвы.

$\% \text{HCO}_3^- = 0,77 \times 0,061 = 0,047$, где 0,061 — величина мг·экв HCO_3^- .

Реактивы. 1. 0,02 н. раствор H_2SO_4 .

2. 0,1%-ный водный раствор метилового оранжевого.

Потенциометрическое определение разных видов щелочности

В темноокрашенных вытяжках, например в вытяжках из солонцов и солонцеватых почв, из торфов и лесных подстилок, титрование щелочности проводят потенциометрическим методом. Это титрование можно выполнить двумя способами: титрованием на нуль³⁶⁹ и титрованием до определенной величины рН, соответ-

³⁶⁷ При определении общей щелочности в водной вытяжке из незасоленных почв обычно пользуются 0,01 н. раствором H_2SO_4 .

³⁶⁸ Поскольку проследить изменение окраски метилового оранжевого довольно трудно, можно пользоваться смешанным индикатором: 0,1%-ный водный раствор метилового оранжевого смешивают с 0,1%-ным спиртовым (20%-ным) раствором бромкрезолового зеленого (синего) в отношении 1:1. На 20—25 мл водной вытяжки прибавляют 3 капли этого индикатора и титруют до изменения зеленой окраски в желтую при рН 4,3.

³⁶⁹ З. Г. Ильковская. Определение водорастворимых веществ в почве. Сб. «Агрохимические методы исследования почв». М., «Наука», 1965.

вующей изменению окраски индикатора, каким пользуются при объемном определении щелочности. Этот прием отличается простотой и должен найти применение не только в анализе темно-окрашенных вытяжек, но и всех других, особенно при определении общей щелочности, так как переход метилового оранжевого к желтой окраске трудно прослеживается и потому вполне возможно неточное определение.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОБЩЕЙ ЩЕЛОЧНОСТИ

Берут 25 мл вытяжки, помещают в химический стаканчик, погружают в вытяжку стеклянный электрод рН-метра ЛПУ-01 или блока автоматического титрования БАТ-12-Л-М (рис. 87) и определяют рН вытяжки, чтобы иметь представление о видах щелочности данной вытяжки. Если рН вытяжки меньше 8,2, определять можно только общую щелочность, титруя вытяжку 0,02 н. раствором H_2SO_4 до рН 4,4. По количеству затраченной кислоты вычисляют щелочность вытяжки в мг·экв на 100 г почвы и в процентах HCO_3^- .

Определение щелочности от растворимых карбонатов

Эту щелочность определяют в вытяжке с рН больше 8,2. Если рН меньше, отмечают, что растворимых карбонатов нет. В присутствии растворимых карбонатов оба вида щелочности определяют из одной пробы: сначала вытяжку титруют 0,02 н. раствором H_2SO_4 до рН 8,2, а затем продолжают титрование до рН 4,4 для определения общей щелочности.

Реактивы. 1. 0,02 н. раствор H_2SO_4 .

Определение бикарбонатной щелочности

Бикарбонатная щелочность обусловлена присутствием в почве $NaHCO_3$ и характерна для солонцов, солонцеватых почв и содовых солончаков. Бикарбонат натрия менее вреден для растений, чем Na_2CO_3 , но он может переходить в Na_2CO_3 , поэтому присутствие бикарбоната натрия в вытяжке рассматривается как показатель плохих свойств почвы.

Выполнение определения. 50 мл водной вытяжки переносят пипеткой в небольшую фарфоровую чашечку и выпаривают на водяной бане досуха. В процессе выпаривания бикарбонаты щелочных и щелочноземельных металлов переходят в карбонаты:



Сухой остаток слегка прокаливают при температуре $\sim 300^\circ$, чтобы полностью разложить бикарбонаты. Сильного прокаливания

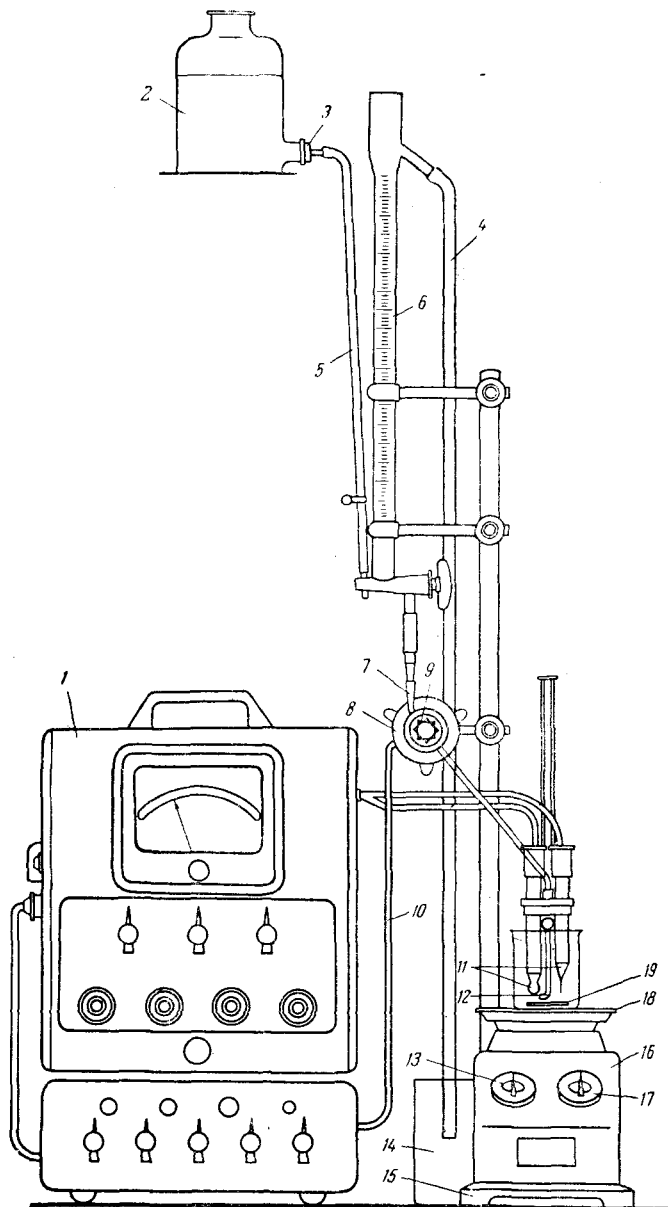


Рис. 87. Блок автоматического титрования БАТ-12-ЛМ: 1 — рН-метр — милливольтметр ЛПМ-60М; 2 — склянка с титрованным раствором; 3 — пробка со стеклянным переходником; 4 — трубка для сливания раствора; 5 — трубка для наполнения бюретки раствором; 6 — бюретка; 7 — трубка для приливания раствора в стакан с электродами; 8 — магнитный клапан; 9 — регулировочный винт; 10 — кабель с вилкой; 11 — электроды; 12 — наконечник; 13 — переключатель плитки; 14 — стакан для слива; 15 — основная магнитной мешалки; 16 — корпус магнитной мешалки; 17 — переключатель скоростей; 18 — электроплитка; 19 — цилиндрический магнит

следует избегать, так как при высокой температуре CaCO_3 может перейти в растворимый в воде CaO .

Прокаленный остаток несколько раз обрабатывают малыми порциями горячей, хорошо прокипяченной (для удаления CO_2) дистиллированной воды, чтобы отделить карбонаты щелочных металлов от нерастворимых карбонатов щелочноземельных металлов. Отделение прокаленного остатка от стенок чашки проводят тщательным протиранием стеклянной палочкой с каучуковым наконечником.

Для полного растворения карбонатов щелочных металлов требуется не менее 10-кратной обработки чашечки горячей дистиллированной водой. Каждую порцию воды после обмывания стенок чашки фильтруют через маленький плотный фильтр в небольшой химический стаканчик. Под конец осадок CaCO_3 промывают два раза горячей дистиллированной водой на фильтре. Чем меньше будет израсходовано воды для промывания и чем быстрее будет закончено фильтрование, тем полнее произойдет отделение щелочных металлов от щелочноземельных металлов.

Если фильтрат получится мутным от прошедшего через фильтр CaCO_3 , его следует снова выпарить в фарфоровой чашке досуха и после легкого прокаливания обработать сухой остаток горячей водой без CO_2 , как описано выше. В том случае, когда осадок CaCO_3 и MgCO_3 на фильтре сравнительно велик и есть опасение, что эти карбонаты не выделены из раствора полностью, фильтрат следует еще раз выпарить досуха и сухой остаток обработать водой, как описано выше. В сильнозасоленных почвах полное отделение бикарбонатов щелочноземельных элементов от щелочных металлов невозможно, так как CaCO_3 заметно растворим в растворах солей.

Прозрачный фильтрат после охлаждения оттитровывают по метиловому оранжевому 0,01 или 0,02 н. раствором H_2SO_4 до изменения окраски индикатора и вычисляют содержание бикарбонатов щелочных металлов в $\text{мг}\cdot\text{экв}$ и процентах HCO_3^- на 100 г почвы.

Пример вычисления. Для определения бикарбонатной щелочности взято 50 мл вытяжки, что соответствует 10 г почвы. На титрование израсходовано 1,50 мл 0,02150 н. H_2SO_4 . Так как это количество кислоты затрачено на титрование как растворимых нормальных карбонатов (на которые, предположим, расходуется $0,6 \cdot 2 = 1,20$ мл данной кислоты), так и бикарбонатов, на титрование последних израсходовано $1,50 - 1,20 = 0,30$ мл 0,02150 н. H_2SO_4 .

Бикарбонатная щелочность в этом случае равна:

$$0,02150 \cdot 0,30 \cdot 10 = 0,06 \text{ мг}\cdot\text{экв } \text{HCO}_3^-;$$

в процентах эта щелочность соответствует:

$$0,06 \cdot 0,061 = 0,004 \% \text{ HCO}_3^-.$$

Вычисление щелочности от бикарбонатов щелочноземельных элементов

Щелочность от бикарбонатов щелочноземельных элементов вычисляют по разности: из величины общей щелочности вычитают щелочность от растворимых карбонатов и щелочность от бикарбонатов щелочных металлов.

Пример вычисления. Допустим, общая щелочность в *мг·экв* на 100 г почвы равна 0,77. Щелочность от растворимых карбонатов составляет 0,52 *мг·экв*, а щелочность от бикарбонатов щелочных металлов — 0,06 *мг·экв*.

Исходя из этих данных щелочность от бикарбонатов щелочноземельных элементов будет равна:

$$0,77 - (0,52 + 0,06) = 0,19 \text{ мг·экв } \text{HCO}_3^-;$$

$$0,19 \cdot 0,061 = 0,01159, \text{ округленно } 0,012 \% \text{ HCO}_3^-.$$

Примечание. Щелочность от бикарбонатов щелочных и щелочноземельных элементов называют частной щелочностью.

Теоретически общая щелочность должна быть больше частной, но бывают случаи, когда частная щелочность оказывается больше общей. Такие случаи чаще всего бывают в водных вытяжках из солонцеватых почв и могут быть объяснены гидролизом гуматов щелочных элементов и углекислого магния при выпаривании вытяжки.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ КИСЛОТНОСТИ ВОДНОЙ ВЫТЯЖКИ

Если водная вытяжка кислая, в ней определяют разные виды кислотности. Кислотность водной вытяжки обусловлена содержанием в ней свободной углекислоты, органических кислот и ненасыщенных соединений. Эта кислотность, называемая часто титровой, обычно ничтожно мала, но тем не менее характерна для кислых почв и составляет ее активную кислотность, имеющую большое значение для жизни растений³⁷⁰.

Определение общей кислотности

Общая кислотность вытяжки вызывается совместным присутствием свободной угольной кислоты, свободных органических кислот и ненасыщенных соединений.

Выполнение определения. Берут 50 мл водной вытяжки, прибавляют каплю фенолфталеина и титруют 0,01 н. раствором NaOH до не исчезающей розовой окраски. Результаты вычисляют в *мг·экв* на 100 г почвы.

³⁷⁰ Содержание в 100 г почвы 0,001—0,0001 г свободной кислоты неблагоприятно для произрастания большинства растений.

Пример вычисления. На титрование 50 мл вытяжки затрачено 0,80 мл 0,01252 н. раствора NaOH, что составляет $0,01252 \cdot 0,80 \cdot 10 = 0,10$ мг·экв на 100 г почвы, где 10 — множитель пересчета на 100 г почвы.

Определение кислотности от органических кислот

Эта кислотность вызывается свободными нелетучими органическими кислотами, а также их ненасыщенными соединениями.

Выполнение определения. Берут 50—100 мл вытяжки, кипятят на электроплитке, чтобы удалить свободную углекислоту до тех пор, пока не останется около $\frac{3}{4}$ первоначального объема. Прибавляют каплю фенолфталеина и титруют горячую жидкость 0,01 н. раствором NaOH до исчезающей розовой окраски. Результаты вычисляют в мг·экв на 100 г почвы.

Определение кислотности от свободной CO₂

Кислотность от свободной CO₂ вычисляют по разности мг·экв, затраченных на определение общей кислотности и кислотности от органических кислот.

Если требуется выразить содержание CO₂ в граммах, полученную разность умножают на 0,022 (величина мг·экв CO₂).

Реактивы. 1. 1%-ный спиртовой раствор фенолфталеина.

2. 0,01 н. раствор NaOH, не содержащий углекислых солей. Раствор готовят из фиксанала, добавляют BaCl₂ для связывания карбонатов и хранят с помощью установки, защищающей раствор от CO₂ воздуха.

Примечания. 1. Для определения кислотности водная вытяжка обязательно готовится на воде, не содержащей углекислоты. Определение кислотности проводят в свежеприготовленной вытяжке.

2. Кислотность вытяжки после кипячения иногда увеличивается, что, по-видимому, обусловлено гидролизом органических и минеральных соединений.

3. В некоторых случаях вытяжка титруется и кислотой, и щелочью, т. е. является одновременно и кислой, и щелочной, что, вероятно, можно объяснить свойствами применяемых индикаторов. В этом случае следует проводить определение щелочности и кислотности вытяжки потенциометрическим методом.

Потенциометрическое определение разных видов кислотности

Потенциометрическое определение кислотности вытяжки проводят титрованием раствором щелочи до pH 8,2 с использованием стеклянного электрода pH-метра ЛПУ-01 или блока для автоматического титрования БАТ-12-ЛМ,

Определение общей кислотности

Берут 25 мл вытяжки, помещают в химический стаканчик, погружают в вытяжку стеклянный электрод и титруют 0,01 н. раствором NaOH до pH 8,2.

По количеству затраченной на титрование щелочи вычисляют кислотность вытяжки в мг·экв на 100 г почвы.

Определение кислотности от органических кислот. Берут 50 мл вытяжки, помещают в химических стаканчиках и кипятят вытяжку для удаления свободной углекислоты до тех пор, пока объем ее не будет равен 25—30 мл. Быстро охлаждают содержимое стаканчика, погружают электрод и титруют 0,01 н. раствором NaOH до pH 8,2.

Определение кислотности от свободной CO₂. Вычитают из количества мг·экв, соответствующего общей кислотности, количество мг·экв кислотности от органических кислот и по разности узнают величину кислотности от свободной CO₂ в мг·экв на 100 г почвы.

Реактивы. 1. 0,01 н. раствор NaOH, не содержащий карбонатов, готовят из фиксанала и хранят в установке, защищенной от CO₂ воздуха.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ХЛОРИД-ИОНОВ АРГЕНТОМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ ПО МОРУ

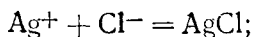
Прежде чем определять хлорид-ион в водной вытяжке, следует сделать качественную пробу на содержание Cl⁻ и в зависимости от результатов брать тот или другой объем вытяжки для количественного определения.

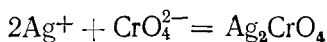
Пробу на Cl⁻ выполняют следующим образом: берут в пробирку 5 мл вытяжки, подкисляют азотной кислотой без HCl. Прибавляют несколько капель раствора азотнокислого серебра и перемешивают взбалтыванием. По величине осадка устанавливают объем вытяжки исходя из нижеследующего:

Величина и вид осадка	Объем вытяжки для определения Cl ⁻ , мл
Большой хлопьевидный осадок	5
Сильная муть	10
Слабая муть	20—25
Опалесценция	50 и более

В сильнозасоленных вытяжках (при хлоридном засолении), когда приходится брать малые объемы вытяжек для титрования (5—10 мл), взятую пробу следует разбавить водой до объема 25—50 мл или больше.

Метод Мора основан на взаимодействии хлорид-ионов с ионами серебра в присутствии хромат-ионов как индикатора:





Из раствора сначала выделяется белый осадок хлорида серебра³⁷¹. Раствор при этом имеет желтую окраску от ионов CrO_4^{2-} . После осаждения всех Cl^- ионов образуется красно-бурый осадок хромата серебра³⁷² и раствор приобретает красноватый оттенок в точке эквивалентности. В присутствии карбонат-ионов часть Ag^+ расходуется на образование Ag_2CO_3 , поэтому перед титрованием хлорид-ионов карбонаты следует разрушить кислотой (по метиловому оранжевому), что позволяет определить ионы Cl^- и щелочность в одной пробе вытяжки. Хлорид-ионы в водных вытяжках определяют для установления степени хлоридного засоления почв.

Выполнение определения. В пробу бесцветной водной вытяжки, в которой оттитрована общая щелочность, прибавляют 1 мл 10%-ного раствора K_2CrO_4 и титруют Cl^- 0,02 н. раствором AgNO_3 до появления исчезающей красно-бурой окраски.

Если вытяжки окрашены, пробу, взятую для титрования, разбавляют дистиллированной водой. Если же это не помогает наблюдению за изменением окраски раствора, Cl^- определяют потенциометрически или органические вещества разрушают прокаливанием.

Изменение окраски легче проследить при сравнении титруемого раствора со свидетелем, т. е. с колбочкой, содержащей такой же объем вытяжки и такое же количество хромовокислого калия.

Титрование ведут при энергичном взбалтывании раствора. Просветление раствора под конец титрования связано с укрупнением частиц осадка. При высоком содержании хлоридов окончание титрования установить довольно трудно, так как большой объем осадка AgCl не позволяет следить за изменением окраски от осадка хромата серебра. В этом случае лучше титровать более концентрированным раствором AgNO_3 или разбавить титруемую пробу дистиллированной водой.

При малом содержании Cl^- переход окраски также плохо заметен, поэтому вытяжку частично упаривают. Оттитрованные пробы сливают в склянку для последующей регенерации серебра.

Пример вычисления. Определение Cl^- проведено в 10 мл вытяжки. На титрование затрачено 2,45 мл 0,1012 н. раствора AgNO_3 . Содержание хлоридов в вытяжке равно:

$$0,1012 \cdot 2,45 \cdot 50 = 12,40 \text{ мг экв Cl}^-,$$

где 50 — множитель пересчета на 100 г сухой почвы:

$$12,40 \cdot 0,035 = 0,434 \% \text{ Cl}^-,$$

где 0,035 — величина мг экв Cl^- .

³⁷¹ Произведение растворимости AgCl при 25° равно $1,56 \cdot 10^{-10}$. Осадок AgCl не растворим в HNO_3 и растворяется лишь в NH_4OH , $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, а также в концентрированном растворе HCl , KCl и NaCl .

³⁷² Произведение растворимости Ag_2CrO_4 при 25° равно $9 \cdot 10^{-12}$.

Примечание. Если объем, взятый для определения щелочности, велик по содержанию Cl^- , для определения последнего берут меньшее количество анализируемой вытяжки.

При малом содержании Cl^- для определения берут 100 мл вытяжки, а иногда и больше, и упаривают взятую аликвотную часть до объема 25—50 мл. В том случае, когда определение хлоридов ведется из отдельной пробы, не совмещая это определение с определением общей щелочности, объем аликвотной части устанавливают соответственно показаниям качественной пробы, разбавляя взятую пробу вытяжки дистиллированной водой до 50 мл или больше.

Реактивы. 1. 10%-ный раствор K_2CrO_4 .

2. Титрованный раствор AgNO_3 .

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СУЛЬФАТ-ИОНОВ ВЕСОВЫМ МЕТОДОМ

Содержание сульфат-ионов в водных вытяжках засоленных почв позволяет установить степень их сульфатного засоления.

Выполнение определения. 5—50 мл вытяжки³⁷³ переносят в химический стакан, подкисляют соляной кислотой по метиловому красному до явно кислой реакции и нагревают до кипения.

В опалесцирующих вытяжках при нагревании подкисленного раствора выпадает небольшой хлопьевидный осадок коллоидов. Осадок отфильтровывают через маленький фильтр с синей лентой, промывают горячей дистиллированной водой, подкисленной HCl , и после этого приступают к осаждению сульфат-иона³⁷⁴.

В сильноокрашенных вытяжках из солонцов и солонцеватых почв определение SO_4^{2-} проводят в прокаленном остатке, так как присутствие органических веществ мешает определению сульфат-ионов.

Осаждение SO_4^{2-} проводят следующим образом. В горячий раствор прибавляют 3—5 капель 1%-ного раствора пикриновой кислоты³⁷⁵, после чего приливают при постоянном помешивании 5—10 мл нагретого до кипения 10%-ного раствора BaCl_2 . Кипятят раствор 3—5 мин, закрывают стеклом и оставляют стоять на горячей бане 30—60 мин. Пробуют полноту осаждения и отфильтровывают осадок через беззольный фильтр с синей лентой, предварительно промытый 2—3 раза кипящей дистиллированной водой.

³⁷³ Для определения SO_4^{2-} следует брать такое количество вытяжки, чтобы вес осадка BaSO_4 был не больше 0,2 г и не меньше 50 мг. Если берут 5—10 мл вытяжки, взятый объем разбавляют водой до 100 мл, чтобы провести осаждение в разбавленном растворе; когда берут 25 мл вытяжки, разбавляют до 50 мл.

В незасоленных почвах, если опалесценция качественной пробы слабая, для определения берут 100, иногда даже 200 мл и упаривают этот объем до 50 мл.

³⁷⁴ Опалесцирующую вытяжку после подкисления можно оставить стоять до другого дня, после чего отфильтровать и промыть осадок, как указано выше.

³⁷⁵ Пикриновую кислоту прибавляют для укрупнения осадка BaSO_4 .

Промывают осадок холодной дистиллированной водой, подкисленной соляной кислотой, подсушивают и прокаливают. После прокаливания вычисляют содержание SO_4^{2-} в вытяжке.

Пример вычисления. Определение сульфат-иона проведено в 20 мл вытяжки. Прокаленный осадок BaSO_4 весит 0,0214 г.

$$0,0214 \cdot 0,411 \cdot 20 = 0,176 \% \text{SO}_4^{2-},$$

где 0,411 — коэффициент пересчета веса BaSO_4 на сульфат-ион; 20 — множитель пересчета на 100 г сухой почвы.

В мг-экв это количество сульфат-иона равно:

$$\frac{0,176 \cdot 1000}{48,03} = 3,66 \text{ мг-экв } \text{SO}_4^{2-},$$

где 48,03 — эквивалентный вес сульфат-иона.

Реактивы. 1. 1%-ный раствор пикриновой кислоты.

2. 10%-ный раствор $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

3. 10%-ный раствор HCl .

4. Раствор метилового красного.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СУЛЬФАТ-ИОНОВ КОМПЛЕКСОНОМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ

Прежде чем приступить к определению сульфат-ионов, следует сделать качественно-количественное испытание на содержание SO_4^{2-} в анализируемой вытяжке.

Качественно-количественное испытание на содержание SO_4^{2-}
Берут 2 мл вытяжки в чистую пробирку, градуированную на 10 мл, доводят дистиллированной водой до метки (до 10 мл), прибавляют 2 капли HCl (1:1), перемешивают и после этого вносят 10 капель 10%-ного раствора хлористого бария. Снова перемешивают и сравнивают выпавший осадок со шкалой.

Шкалу готовят следующим образом: берут 3 чистые пробирки, градуированные на 10 мл, приливают в первую пробирку 1 мл эталонного раствора с содержанием SO_4^{2-} 1 мг/мл (K_2SO_4 1,814 г/л), в другую — 5 мл этого раствора и в третью — 10 мл. Две первые пробирки доливают дистиллированной водой до 10 мл, после чего во все пробирки вносят по 2 капли HCl (1:1), перемешивают и приливают по 10 капель 10%-ного раствора хлористого бария. Снова перемешивают и сравнивают выпавшие осадки с осадками водных вытяжек. В зависимости от величины осадка в пробе вытяжки на определение берут следующие количества миллилитров анализируемого раствора:

при содержании 1 мг — 50 мл и больше;

5 мг — 25 мл;

10 мг — 5 мл и меньше.

Указанные объемы являются ориентировочными и должны уточняться на основе опыта и конкретных условий состава и свойств вытяжек.

Теоретическое обоснование комплексонометрического определения сульфат-ионов приведено на стр. 244. При определении сульфат-ионов в водных вытяжках сильнозасоленных почв требуется большое разбавление (в 10, 20, 50, 100 раз). Содержание SO_4^{2-} в титруемой пробе не должно превышать 20 мг.

Косвенное комплексонометрическое определение SO_4^{2-} можно выполнить разными способами: 1) по избытку ионов Ba^{2+} , титруемых в присутствии солей магния по хромогену черному или хром темно-синему (стр. 244—246); 2) по избытку ионов Ba^{2+} , определяемых прямым титрованием по флуорексону.

Выполнение определения по флуорексону. Объем водной вытяжки, взятый в соответствии с показанием качественно-количественного испытания, разбавляют водой до 50—100 мл, бросают кусочек бумажки конго и приливают по каплям HCl (1:1) до перехода окраски бумажки в сине-фиолетовый цвет.

Нагревают раствор до кипения и прибавляют 10—15 мл 0,01 М раствора BaCl_2 для осаждения сульфат-ионов. Оставляют раствор стоять в течение 1—2 час или до другого дня. Добавляют в холодный раствор 1—2 капли малахитового зеленого для контроля высокой щелочности среды ($\text{pH} > 13$).

Приливают небольшими порциями при непрерывном помешивании 5 М раствор KOH до обесцвечивания малахитового зеленого и добавляют еще 1—2 мл KOH , чтобы обеспечить высокую щелочность испытуемого раствора.

Вносят в раствор 30—50 мг сухой индикаторной смеси флуорексона или несколько капель его 0,1%-ного водного раствора. Раствор окрашивается в желтоватый цвет с зеленой флуоресценцией. Титруют 0,01 М раствором комплексона III до появления оранжево-розовой окраски и снижения зеленой флуоресценции.

Поскольку с флуорексоном титруется также кальций, в отдельной аликвотной части оттитровывают по флуорексону Ca^{2+} , чтобы вычесть содержание его из результатов титрования ионов $\text{Ba}^{2+} + \text{Ca}^{2+}$. Отдельно оттитровывают также то количество раствора BaCl_2 , которое взяли для осаждения сульфат-ионов. Содержание SO_4^{2-} вычисляют по формуле:

$$\frac{[a - (b - c)] \cdot T_{\text{SO}_4^{2-}} \cdot 100}{g} = \% \text{SO}_4^{2-},$$

где a — количество мл комплексона III, затраченное на титрование BaCl_2 , внесенного в раствор для осаждения сульфат-ионов; b — количество мл комплексона III, затраченное на титрование избытка ионов Ba^{2+} вместе с ионами Ca^{2+} , присутствующими в вытяжке; c — количество мл комплексона III, затраченное на титрование Ca^{2+} ; g — навеска почвы, соответствующая титруемой аликвотной

части вытяжки; $T_{SO_4^{2-}}$ — титр молярного раствора комплексона III по SO_4^{2-} (табл. 3).

Содержание SO_4^{2-} в мг·экв вычисляют по формуле:

$$\frac{\% SO_4^{2-} \cdot 1000}{48,03},$$

где 48,03 — эквивалентный вес сульфат иона.

Реактивы. 1. Бумага конго красного.

2. HCl (1 : 1).

3. 0,2%-ный водный раствор малахитового зеленого. Краситель малахитовый зеленый мало растворим в холодной воде, лучше растворим в горячей воде и в спирте. В интервале рН ниже 13,5 раствор из зеленого становится бесцветным.

4. 5 М раствор KOH .

5. Флуорексон.

6. 0,01 М раствор комплексона III. Молярность раствора комплексона берется в зависимости от количества сульфат-ионов в растворе.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СУЛЬФАТ-ИОНОВ В ПРИСУТСТВИИ ИНДИКАТОРА НИТХРОМАЗО³⁷⁶

Метод заключается в осаждении сульфат-ионов в процессе титрования аликвотной части водной вытяжки раствором хлористого бария и определении конца титрования по появлению голубой окраски раствора вследствие взаимодействия избытка ионов Ba^{2+} с металлиндикатором нитхромазо.

Выполнение определения. Берут 10—15 мл вытяжки, предварительно пропущенной через катионит в Н-форме с целью освобождения раствора от Ca^{2+} и других мешающих ионов, проверяют реакцию среды по индикаторной бумажке (рН должен быть в пределах 1,7—2) и, если нужно, подкисляют раствор, внося 0,1 н. HCl , чтобы иметь указанную кислотность анализируемой пробы.

Прибавляют равный объем ацетона или спирта, чтобы содержание их в растворе соответствовало 50%, вносят одну каплю 0,1%-ного водного раствора нитхромазо и титруют 0,02 н. $BaCl_2$ до перехода фиолетовой окраски в голубую. Комплекс нитхромазо с Ba^{2+} весьма прочный, образуется медленно и потому титрование должно быть тоже медленным с постоянным перемешиванием раствора. Появляющаяся иногда в первый момент голубая окраска при стоянии 30—40 сек должна перейти в сине-фиолетовую или фиолетовую, а затем в голубую, неизменяющуюся в течение 1—2 мин. Концентрация SO_4^{2-} в титруемой пробе должна быть в пределах 0,04—5 мг S (в пересчете на серу).

³⁷⁶ Р. Х. Айдинян, М. С. Иванова и Т. Г. Соловьева. Методы извлечения и определения различных форм серы в почвах и растениях. М., 1968.

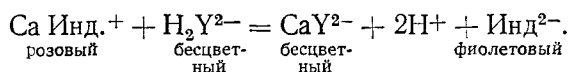
Реактивы. 1. *Раствор нитхромазо:* 100 мг индикатора растворяют в 100 мл бидистиллированной воды и переливают в капельницу.

2. *BaCl₂ 0,02 н.:* 2,0807 г BaCl₂ растворяют в 1 л воды. Титр проверяют по 0,02 н. серной кислоте, приготовленной из фикса-
нала.

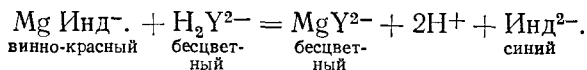
КОМПЛЕКСОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ИОНОВ КАЛЬЦИЯ И МАГНИЯ В ОДНОЙ ПРОБЕ ВЫТЯЖКИ

Комплексометрическое определение кальций-иона и магний-иона из одной пробы вытяжки выполняют в две стадии:

1) титруют кальций-ион в присутствии мурексиды:



2) титруют оставшийся в растворе магний по хромогену черному:



Прежде чем определять кальций, следует качественно испытать вытяжку на его содержание.

Проба на Са²⁺. Берут в пробирку ~5 мл водной вытяжки, нагревают до кипения, подкисляют несколькими каплями 10%-ного раствора СН₃СООН, после чего добавляют 3—4 капли 4%-ного раствора (NH₄)₂С₂О₄. Появление белого кристаллического осадка СаС₂О₄·Н₂О показывает присутствие кальция. При малом содержании его в вытяжке осадок выделяется из раствора после 10—15-минутного стояния. По величине осадка и скорости его выделения из раствора устанавливают объем вытяжки, необходимый для проведения определения кальций-иона.

Величина осадка и скорость его выделения	Объем вытяжки для определения Са ²⁺ , мл
Большой, выпадающий быстро	5
Средний, выпадающий быстро	10
Слабая муть, выпадающая медленно	25
Слабая муть, выпадающая при стоянии	50 и более

Можно провести испытание комплексометрическим титрованием, что позволит установить не только объем вытяжки, но и оптимальную молярность раствора комплексона III для титрования кальция (в зависимости от его содержания в вытяжке), чтобы на титрование затрачивалось не менее 5 мл взятого титрованного раствора и содержание Са²⁺ в титруемой пробе не превышало 10 мг.

Выполнение определения. Водную вытяжку в объеме, установленном качественной пробой или комплексонометрическим титрованием, помещают в коническую колбу емкостью 250 мл, разбавляют дистиллированной водой до 50 или 100 мл, бросают в нее кусочек бумажки конго и подкисляют разбавленной HCl (1:1) до перехода окраски бумажки в сине-фиолетовый цвет, т. е. до pH 3,0. Подкисление необходимо для разрушения карбонатных и бикарбонатных ионов. После этого нагревают раствор до кипения и кипятят 2—3 мин, чтобы удалить выделившуюся CO_2 и оставляют стоять для охлаждения до комнатной температуры³⁷⁷.

Добавляют в вытяжку 5 мл 10%-ного раствора NaOH или KOH , чтобы pH раствора был $\geq 12,5$. Перемешивают содержимое колбы круговым движением, вносят 30—50 мг смеси мурексида с NaCl и снова хорошо перемешивают. Титруют 0,01 М раствором комплексона III, или раствором другой молярности, до перехода розовой окраски раствора в фиолетовую. Титруют медленно, все время энергично перемешивая раствор взбалтыванием. Записывают показания бюретки и подготавливают раствор к титрованию магния.

Разрушают мурексид прибавлением по каплям разбавленной HCl (1:1) до тех пор, пока бумажка конго не станет сине-фиолетовой. Чтобы ускорить разрушение мурексида, раствор слегка подогревают (не выше 40—50°).

Нейтрализуют избыток кислоты буферным раствором с pH 10 (буферная смесь $\text{NH}_4\text{Cl} + \text{NH}_4\text{OH}$), прибавляя этот раствор до перехода сине-фиолетовой окраски бумажки конго в красную (pH 5,2). Затем приливают еще 20 мл того же буферного раствора и перемешивают содержимое колбы. Вносят 30—50 мг индикаторной смеси хромогена черного с NaCl и медленно титруют раствором комплексона при энергичном перемешивании содержимого колбы взбалтыванием до перехода винно-красной окраски раствора в синюю.

Записывают отсчет по бюретке и вычисляют результаты определения с учетом поправки холостого опыта.

Для контроля можно взять новую аликвотную часть водной вытяжки, подкислить HCl (1:1) по бумажке конго, довести до кипения, кипятить 2—3 мин, охладить до комнатной температуры, нейтрализовать кислоту буферным раствором с pH 10, прилить еще 10 мл этого раствора, прибавить хромоген черный и оттитровать сумму $\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}$. Количество миллилитров комплексона, затраченное на это титрование, будет равно арифметической сумме миллилитров, израсходованных на титрование кальция и магния в одной пробе.

Если при титровании точку эквивалентности установить трудно или невозможно, значит в вытяжке имеются мешающие ионы Cu , Mn , Fe , Al .

³⁷⁷ А. М. Мещеряков. Трилонометрическое определение кальция, магния и сульфатов в водах и почвенных вытяжках. «Тр. Таджикского с.-х. ин-та», 1964, № 6, стр. 48—56.

В этом случае следует повторить титрование с добавкой тех реактивов, которые связывают эти примеси.

Пример вычисления. Определение Ca^{2+} и Mg^{2+} проведено в 25 мл водной вытяжки. На титрование кальция израсходовано 8,25 мл 0,01 М раствора комплексона III. Содержание кальция в процентах равно:

$$0,000408 \cdot 8,25 \cdot 20 = 0,066 \% \text{Ca}^{2+}.$$

В мг·экв это составит $\frac{0,66 \cdot 1000}{20,04} = 3,29$ мг·экв, где 0,000408 — титр 0,01 М раствора комплексона III по кальцию; 20,04 — эквивалентный вес кальция; 20 — множитель пересчета 25 мл вытяжки на 100 г почвы.

На титрование магния затрачено 6,5 мл 0,01 М раствора комплексона III, что соответствует содержанию магния в процентах:

$0,0002432 \cdot 6,5 \cdot 20 = 0,032 \% \text{Mg}^{2+}$. В мг·экв это равно $\frac{0,032 \cdot 1000}{12,6} = 2,63$ мг·экв Mg^{2+} , где 0,0002432 — титр 0,01 М раствора комплексона III по магнию; 12,16 — эквивалентный вес магния; 20 — множитель пересчета содержания в 25 мл вытяжки на 100 г почвы.

Реактивы. 1. HCl (1 : 1) готовят разбавлением 1 объема концентрированной соляной кислоты одним объемом дистиллированной воды.

2. Индикаторная бумага конго красного, готовая или полученная, как описано на стр. 204.

3. 10%-ный раствор NaOH или KOH .

4. Мурексид в сухом виде (в смеси с NaCl) или в растворе.

5. Буферный раствор с pH 10.

6. Хромоген черный в сухом виде (в смеси с NaCl) или в растворе.

Примечание. При большом содержании магния раствор следует сильно разбавить, чтобы не выпал осадок его гидроокиси, мешающий титрованию кальция. Можно до прибавления щелочи ввести в анализируемую пробу водной вытяжки 2 мл 2%-ного раствора сахара, который образует хорошо растворимый сахарат кальция, вследствие чего адсорбция кальция гидроокисью магния снижается и кальций титруется вполне отчетливо.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ Cl^- , SO_4^{2-} , Ca^{2+} , Mg^{2+} В ТЕМНООКРАШЕННЫХ И МУТНЫХ ВОДНЫХ ВЫТЯЖКАХ

Хлориды, сульфаты, кальций и магний в темноокрашенных и мутных вытяжках определяют в остатке после прокаливания. Прокаливание позволяет освободиться от органических веществ вытяжки, а последующее фильтрование дает возможность отделить легкорастворимые соли от взвешенных частиц, загрязняющих прокаленный остаток.

Определенное количество водной вытяжки (в зависимости от содержания определяемых ионов) помещают в фарфоровую чашку, выпаривают на водяной бане досуха и прокаливают сухой остаток. Дальнейшая обработка прокаленного остатка зависит от того, какие ионы нужно определить.

Определение Cl^- . Прокаленный остаток растворяют в дистиллированной воде, отфильтровывают частицы угля (если они остались), тщательно промывают фильтр водой и определяют содержание Cl^- в фильтрате титрованием AgNO_3 по Мору.

Определение SO_4^{2-} , Ca^{2+} и Mg^{2+} . Прокаленный остаток смачивают несколькими каплями HCl (пл. 1,19) с тем, чтобы обезводить кремневую кислоту (если анализируют вытяжку из солонцов), подсушивают содержимое чашки на песочной бане и еще раз повторяют обработку сухого остатка HCl (пл. 1,19), после чего тут же приливают 2—3 мл дистиллированной воды и отфильтровывают выделившуюся SiO_2 через маленький беззольный фильтр. Если требуется знать содержание кремневой кислоты, перешедшей в водную вытяжку, фильтр с осадком сжигают и взвешивают.

Фильтрат и промывные воды собирают в химический стакан емкостью 100 мл и осаждают полуторные окислы аммиаком. Осадок полуторных окислов отфильтровывают через рыхлый беззольный фильтр, собирая фильтрат и промывные воды в мерную колбочку емкостью 100 мл. Фильтр с осадком (если требуется) сжигают и взвешивают. Берут из колбочки 25—50 мл раствора для определения SO_4^{2-} весовым или комплексонометрическим методом. Оставшийся в колбе раствор используют для определения кальция и магния. По другому варианту растворяют прокаленный осадок в HCl , отфильтровывают в мерную колбу и определяют SO_4^{2-} , Ca^{2+} и Mg^{2+} комплексонометрически. Определение Ca^{2+} и Mg^{2+} проводят без выделения $\text{R}(\text{OH})_3$ в присутствии триэтаноламина.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ НАТРИЯ И КАЛИЯ В ВОДНОЙ ВЫТЯЖКЕ ПЛАМЕННОФОТОМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ

Пламеннофотометрическое определение ионов калия и натрия в водной вытяжке возможно лишь при их содержании не меньше 1 мг на 100 г почвы. При высоком содержании лучше разбавить вытяжку до концентрации этих ионов 10—100 мг/л, чем непосредственно определять большие количества натрия и калия.

Значительные количества кальция, о чем можно судить по величине плотного остатка, завышают данные по содержанию натрия и калия в вытяжке. В этом случае необходимо проводить компенсацию или удалять кальций из раствора. Если водные вытяжки окрашены, т. е. содержат органические вещества, их следует разбавить настолько, насколько это допускают концентрации определяемых элементов.

Водорастворимые органические вещества влияют на точность определения всех элементов пламенным фотометром, увеличивая фон и изменяя вязкость раствора.

Выполнение определения. Приводят прибор в рабочее состояние (описание прибора и работы на нем см. стр. 97—105) и фотометрируют серию эталонных растворов. По показаниям микроамперметра для этих растворов строят калибровочный график.

Поскольку результаты анализа водной вытяжки принято представлять в *мг·экв* и в процентах, а отношение «почва — вода» всегда постоянно (1 : 5), график можно построить так, что по нему можно одновременно отсчитывать те и другие результаты. Такими графиками удобно пользоваться при массовых анализах водных вытяжек в производственных лабораториях.

Процентное содержание K^+ или Na^+ в водной вытяжке при пламеннофотометрическом определении вычисляют по формуле:

$$\frac{a}{1000 \cdot 2} \%,$$

где a — концентрация K^+ или Na^+ в вытяжке, выраженная в *мг/л* (найденно по калибровочному графику); 1000 — коэффициент пересчета миллиграммов в граммы; 2 — коэффициент пересчета на 100 г почвы. Этот коэффициент получается при делении $\frac{1000}{500}$,

поскольку 1 л (1000 мл) водной вытяжки получают в том случае, когда берут навеску 200 г (при соотношении почвы к воде 1 : 5). Следовательно, 100 г почвы соответствуют 500 мл раствора, т. е. для пересчета концентрации, выраженной в *мг/л* в миллиграммы на 100 г почвы, надо полученную по графику (или расчетным путем) величину концентрации разделить на 2. Так как результаты требуется представить в процентах, т. е. в граммах на 100 г почвы, миллиграммы переводят в граммы делением на 1000.

Пример вычисления. Концентрация K^+ в испытуемом растворе, найденная по калибровочному графику, равна 76 *мг/л*. Следовательно, содержание K^+ в водной вытяжке равно $76 : 2 = 38$ *мг* на 100 г почвы, или $38 : 1000 = 0,038\%$. Пересчет процентов в *мг·экв* ведут по формуле:

$$\frac{K \% \cdot 1000}{\text{экв. в.}} = \text{мг·экв. К,}$$

где экв. в. — эквивалентный вес иона калия.

Для данного случая $\frac{0,038 \cdot 1000}{39,1} = 0,97$ *мг·экв* K^+ .

Реактивы. 1. Основной эталонный раствор на K^+ и Na^+ .

ОПРЕДЕЛЕНИЕ Na^+ ПО РАЗНОСТИ

Прямое определение ионов щелочных металлов химическими методами занимает много времени и требует дефицитных реакти-

вов и платиновой посуды. При наличии пламенного фотометра определение проводят пламеннофотометрическим методом, который нашел в настоящее время широкое распространение. Тем не менее определение натрия по разности в малооборудованных лабораториях применяется до сих пор.

Содержание Na^+ по разности вычисляют следующим образом. Вычисляют содержание анионов в исследуемой вытяжке суммированием $\text{мг} \cdot \text{экв}$. HCO_3^- , Cl^- и SO_4^{2-} . Из суммы анионов вычитают сумму $\text{мг} \cdot \text{экв}$ катионов Ca^{2+} и Mg^{2+} . Разность между двумя указанными величинами равна содержанию в вытяжке калия и натрия. Поскольку содержание легкорастворимых солей калия в засоленных почвах незначительно, эту величину принято выражать содержанием в таких почвах иона натрия.

Пример вычисления. В вытяжке содержится HCO_3^- — 0,77 $\text{мг} \cdot \text{экв}$, Cl^- — 12,40 $\text{мг} \cdot \text{экв}$ и SO_4^{2-} — 3,60 $\text{мг} \cdot \text{экв}$. Сумма этих анионов равна 16,77 $\text{мг} \cdot \text{экв}$. Содержание Ca^{2+} равно 5,40 $\text{мг} \cdot \text{экв}$, Mg^{2+} — 2,55 $\text{мг} \cdot \text{экв}$, что составляет в сумме 7,95 $\text{мг} \cdot \text{экв}$ катионов.

Содержание суммы щелочных катионов, выраженное в Na^+ , равно $16,77 - 7,95 = 8,82 \text{ мг} \cdot \text{экв } \text{Na}^+$, т. е. $8,82 \cdot 0,023 = 0,20\% \text{ Na}^+$, где 0,023 — $\text{мг} \cdot \text{экв}$ иона натрия.

При расчете содержания иона натрия по разности на эту величину падают все ошибки аналитического определения анионов и катионов. Следовательно, указанную величину нельзя считать точной.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СУММЫ $\text{Na}^+ + \text{K}^+$ КАТИОНИТОВЫМ МЕТОДОМ

Кислотность фильтрата, полученного пропусканием водной вытяжки через Н-катионитовый фильтр, показывает суммарную концентрацию (в $\text{мг} \cdot \text{экв}$) катионов водной вытяжки, замещающих Н-ионы фильтра.

Вычитая из этой величины концентрацию ионов кальция и магния, по разности находят количество $\text{мг} \cdot \text{экв}$, соответствующее содержанию в вытяжке ионов натрия и калия. Если в вытяжке имеются в заметных количествах ионы аммония, железа и алюминия, их концентрацию следует вычесть из той величины, которая соответствует содержанию ионов щелочных металлов.

Определение содержания натрия и калия катионитовым методом не является прямым, но оно более точно, чем величина, полученная по разности. Катионирование водной вытяжки проводят через ионообменный фильтр, представленный на рис. 23, стр. 63.

Кислый фильтрат вместе с промывными водами титруют 0,1 н. раствором NaOH по метиловому оранжевому. По количеству затраченного на титрование раствора NaOH находят общее содержание катионов в водной вытяжке (в $\text{мг} \cdot \text{экв}$).

Содержание $\text{Na}^+ + \text{K}^+$ в вытяжке равно:

$$(\text{Na}^+ + \text{K}^+) = K_{\phi} - (\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}),$$

где K_f — кислотность фильтрата в $мг \cdot экв$ на 100 г почвы, установленная титрованием.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ВОДОРАСТВОРИМЫХ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ

Количество органических веществ в водной вытяжке характеризует «подвижность» гумуса. Подвижность гумуса изучают при исследовании солонцов, солонцеватых, дерново-подзолистых и болотных почв, а также при исследовании динамики почвенных процессов.

О содержании водорастворимых органических веществ судят по окисляемости водных вытяжек. Различают перманганатную окисляемость, когда органические вещества окисляют перманганатом по Кубелю—Тиманну (1895) и бихроматную окисляемость, определяемую окислением органических веществ хромовой кислотой по Тюрину (1936).

Так как степень окисленности природных органических соединений различна и окисление их указанными окислителями происходит не полностью, величина окисляемости не соответствует полному содержанию углерода водорастворимых органических веществ почвы. Перманганатная окисляемость составляет примерно 50% от истинной окисляемости, т. е. от полного окисления органического углерода до CO_2 . Бихроматная окисляемость соответствует лишь 75% общего содержания углерода органических веществ водной вытяжки. Тем не менее оба метода позволяют проводить сравнительное изучение содержания водорастворимых органических веществ почвы, особенно если эти методы применять сопряженно: перманганатная окисляемость дает представление о содержании в почве наиболее легкоокисляемых органических веществ, бихроматная — о содержании более трудноокисляемых.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПЕРМАНГАНАТНОЙ ОКИСЛЯЕМОСТИ

Метод основан на окислении органических веществ в кислой среде марганцовокислым калием: $MnO_4^- + 8H^+ + 5e \rightarrow Mn^{2+} + 4H_2O$. Избыток перманганата восстанавливают щавелевой кислотой, после чего остаток щавелевой кислоты учитывают обратным титрованием перманганатом: $5C_2O_4^{2-} + 2MnO_4^- + 16H^+ = 2Mn^{2+} + 8H_2O + 10CO_2$. Органические вещества не полностью окисляются перманганатом, поэтому данный метод используют как условный при сравнительной оценке почв. Метод применим при небольшом содержании хлоридов (не больше 30 $мг\ Cl^-$ в 100 $мл$ вытяжки). Если хлоридов много, они заметно взаимодействуют с перманганатом.

Выполнение определения. 25—50 $мл$ вытяжки помещают в коническую колбу емкостью 250 $мл$ и разбавляют дистиллированной водой до объема 100 $мл$. Поскольку определение должно проводиться в строго определенных условиях, что обязательно

для получения воспроизводимых результатов повторных определений, колбы должны иметь одинаковый диаметр дна (чтобы площадь нагрева была одинаковой) и предварительно обработаны хромовой смесью, а затем перманганатом при кипячении в кислой среде в объеме 100 мл дистиллированной воды для окисления органических веществ на стенках колбы.

Проверенные на примерно одинаковое время нагревания этого объема воды до кипения и спокойное (без перегрева) кипение раствора, 2—3 колбы должны употребляться только для этого определения, так как от качества колб зависит сходимость получаемых результатов.

Прибавляют 10 мл 25%-ного раствора H_2SO_4 и титруют 0,05 н. раствором KMnO_4 до слабо-розовой окраски, исчезающей 1 мин. Титрованием на холоде определяют содержание в вытяжке минеральных восстановителей: ионов закисного железа, нитрит-ионов, H_2S и др.

Записывают количество KMnO_4 , затраченное на это титрование. Раствор перманганата в бюретке спускают до метки 10, чтобы прилить к анализируемому раствору точно 10 мл 0,05 н. раствора KMnO_4 .

В раствор бросают несколько стеклянных капилляров, запаянных с одного конца, чтобы кипение было равномерное, прикрывают колбу маленькой воронкой, ставят на горячую электроплитку с закрытой спиралью и доводят до кипения. Кипятят анализируемую пробу точно 10 мин (по песочным часам), отсчитывая время с момента начала кипения.

Кипение должно быть спокойным, без перегрева. Раствор после кипячения должен остаться окрашенным. Если раствор обесцветится или приобретет желтоватую окраску, определение следует повторить с меньшим количеством вытяжки, предварительно добавив взятый объем вытяжки дистиллированной водой до объема 100 мл.

Приливают бюреткой или проверенной на точность (калиброванной) пипеткой ровно 10 мл 0,05 н. раствора $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$, перемешивая прилитую щавелевую кислоту взбалтыванием колбы с раствором, после чего сразу же титруют горячий обесцветенный раствор вытяжки 0,05 н. раствором KMnO_4 по каплям из бюретки.

Титруют при энергичном перемешивании раствора до слабо-розовой окраски, исчезающей 1 мин.

Для установления величины саморазложения перманганата при кипячении в кислой среде проводят так называемый «глухой» опыт: к 100 мл дистиллированной воды приливают все необходимые реактивы и проводят окисление, как описано выше. Результаты «глухого», или контрольного, опыта вычитают из общего количества KMnO_4 , затраченного на окисление органических веществ водной вытяжки, как это указано в расчетной формуле.

Титруют при энергичном перемешивании раствора до слабо-розовой окраски, исчезающей 1 мин.

Содержание водорастворимых органических веществ вычисляют в процентном содержании углерода:

$$[(a + a_1 - d) n_1 - v n_2] \cdot 0,003 \cdot M = \% \text{ C,}$$

где a — количество миллилитров KMnO_4 , прибавленное до кипячения;

a_1 — количество того же раствора, прибавленное после кипячения;

d — показание «глухого» опыта;

v — количество миллилитров $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$, израсходованное для обесцвечивания KMnO_4 ;

n_1 — нормальность раствора KMnO_4 ; n_2 — нормальность $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$;

M — множитель для пересчета взятого объема вытяжки на 100 г почвы;

0,003 — величина $\text{мг} \cdot \text{экв}$ углерода.

При анализе вод результаты определения перманганатной окисляемости выражают в мг кислорода, пошедшего на окисление 1 л исследуемой воды, вычисляя эту величину по формуле:

$$\frac{[(a + a_1) - d] N \cdot 8 \cdot 1000}{V} = \text{окисляемость в мг } \text{O}_2/\text{л,}$$

где N — нормальность раствора перманганата калия; 8 — количество мг кислорода, соответствующее 1 мл 1 н. раствора KMnO_4 ; V — объем анализируемой пробы воды.

Окисляемость чистых подпочвенных и родниковых вод обычно не превышает 1—3 мг/л O_2 . В водах поверхностных источников окисляемость достигает 10—12 мг/л . Более высокая окисляемость указывает на загрязнение воды.

Реактивы. 1. 25%-ный раствор H_2SO_4 (т. е. H_2SO_4 1 : 3).

2. 0,05 н. раствор KMnO_4 .

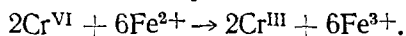
3. 0,05 н. раствор $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$: 3,15 г х. ч. щавелевой кислоты растворяют в воде и доводят раствор в мерной колбе до 1 л. Для устойчивости приливают H_2SO_4 (пл. 1,84) из расчета 50 мл на 1 л. Хранят в бутылки из темного стекла. Нормальность устанавливают по KMnO_4 .

Примечания. 1. Если при кипячении с перманганатом выпадет бурый осадок перекиси марганца, его следует растворить в избытке щавелевой кислоты, учтя вновь добавленное количество $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$, т. е., прибавив его к тому количеству щавелевой кислоты, которое расходуется для обесцвечивания избытка перманганата.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ВХРОМАТНОЙ ОКИСЛЯЕМОСТИ

Метод основан на окислении органических веществ хромовой кислотой, вследствие чего шестивалентный хром восстанавливается

до трехвалентного: $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14\text{H}^+ + 6\text{e} \rightarrow 2\text{Cr}^{3+} + 7\text{H}_2\text{O}$. Избыток хромовой кислоты, оставшейся в растворе после окисления, определяют титрованием солью Мора:



Выполнение определения³⁷⁸. Берут пипеткой 10 мл водной вытяжки и помещают в коническую колбочку емкостью 100 мл. Прибавляют ~1 г прокаленного порошка пемзы (или прокаленной почвы) для устранения перегрева жидкости при кипячении.

Прибавляют бюреткой 10 мл 0,2 н. раствора двуххромовокислого калия, приготовленного на концентрированной серной кислоте. Вставляют в колбочку маленькую вороночку для охлаждения водяных паров, выделяющихся при кипячении, ставят колбочку на горячую электрическую плитку с закрытой спиралью, нагревают до кипения и умеренно кипятят раствор 5 мин, считая с момента закипания.

После кипячения снимают колбочку с плитки, дают ей остыть до комнатной температуры и смывают внутрь колбочки минимальным количеством воды капли кислоты с воронки и со стенок. Прибавляют каплю раствора N-фенилантраниловой кислоты или ферроина и титруют 0,1 н. раствором соли Мора до изменения окраски в точке эквивалентности. Результаты условно вычисляют в углероде, принимая, что 1 мл 0,1 н. раствора соответствует 0,0003 г углерода. Чтобы результаты были наиболее близки к содержанию углерода в водных вытяжках, их следует умножить на коэффициент 1,3 (Тюрин, 1936).

Реактивы. 1. 0,2 н. раствор $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ в концентрированной серной кислоте. Навеску 10 г $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ растворяют в 1 л H_2SO_4 (пл. 1,84) в фарфоровой чашке или в колбе из термостойкого стекла при нагревании до 150°. После охлаждения раствор переливают в склянку с притертой пробкой.

2. 0,1 н. раствор соли Мора. Берут 40 г соли Мора, используя только голубые кристаллы, помещают в колбу и приливают 1 н. раствор H_2SO_4 примерно до $\frac{2}{3}$ объема колбы. Раствор перемешивают взбалтыванием от руки до полного растворения соли. Фильтруют через складчатый фильтр с вкладышем, добавляют дистиллированную воду до метки и перемешивают. Раствор хранят в особой установке, изолированной от воздуха (см. рис. 45).

3. Раствор N-фенилантраниловой кислоты или ферроина, стр. 136.

Примечание. Для лучшей воспроизводимости результатов взятый объем вытяжки упаривают в конической колбочке на водяной бане, нагретой до 70—80° до сиропообразного состояния или чуть влажного остатка. Оставляют стоять на воздухе до полного

³⁷⁸ И. В. Тюрин (при участии В. В. Пономаревой и Л. В. Новоселовой). Методы определения органического углерода в водных вытяжках из почв. Сб. «Проблемы советского почвоведения». М.—Л., Изд-во АН СССР, 1936, стр. 151—161.

высыхания, после этого приливают 0,2 н. раствор бихромата и окисляют органические вещества, как описано выше.

ПРОВЕРКА ТОЧНОСТИ И ИСПОЛЬЗОВАНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ АНАЛИЗА ВОДНОЙ ВЫТЯЖКИ

Проверка результатов анализа водной вытяжки состоит прежде всего в сопоставлении суммы процентного содержания анионов и катионов с величиной сухого или плотного остатка.

При суммировании процентов анионов и катионов берут половину найденного количества HCO_3^- , поскольку в процессе выпаривания при получении сухого остатка половина углекислоты бикарбонатов теряется по уравнению:



Предположим, что содержание анионов и катионов в процентах равно HCO_3^- — 0,036; Cl^- — 0,891; SO_4^{2-} — 0,518; Ca^{2+} — 0,163; Mg^{2+} — 0,018; Na^+ (по разности) 0,621. Поскольку при суммировании величину HCO_3^- берем в половинном количестве, получаем:

	%
HCO_3^-	0,018
Cl^-	0,891
SO_4^{2-}	0,518
Ca^{2+}	0,163
Mg^{2+}	0,018
Na^+	0,621
Всего	2,229%

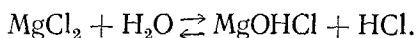
Сухой остаток данной вытяжки равен 2,303%, т. е. превышает сумму ионов на 0,074%. Допустимое превышение находится в пределах 3—5%, поэтому указанное сопоставление говорит о достаточной точности выполненного анализа.

Сумма ионов должна быть равна сухому остатку, но может быть больше и меньше его. В засоленных почвах, где растворимых органических веществ в вытяжках мало, сумма ионов часто равна величине остатка. Если же растворимые в воде соли кристаллизуются с большим количеством гидратной воды, трудно отдаваемой при высушивании остатка, вес остатка будет значительно превышать сумму содержащихся в вытяжке ионов. В этом случае сумму солей сравнивают с величиной прокаленного остатка: сумма солей будет ближе к величине прокаленного остатка, чем к величине плотного остатка, обогащенного гидратной водой.

Особенно большое расхождение между величиной плотного остатка и суммой солей будет в темноокрашенных вытяжках, за

счет органических веществ, перешедших в вытяжку. В этом случае сумму солей также следует сравнивать с величиной прокаленного остатка.

В засоленных почвах, богатых хлоридом магния, вес плотного остатка может быть меньше суммы солей, что объясняется частичной потерей хлора за счет гидролитического расщепления хлорида магния в процессе получения плотного остатка. Известно, что при температуре выше 103° гидролиз хлорида магния идет по уравнению:



Образующаяся соляная кислота удаляется при выпаривании, поэтому вес плотного остатка снижается.

Значительное расхождение между величиной сухого остатка и суммой анионов и катионов может объясняться не только большим количеством органических веществ в вытяжке, присутствием солей с высоким содержанием гидратной воды, гидролизом MgCl_2 и других солей, но и неточностью анализа. Если расхождение между величиной сухого остатка и суммой солей превышает 5%, анализ водной вытяжки следует повторить.

Другим приемом проверки точности выполненного анализа вытяжки является сопоставление содержания в ней анионов и катионов. Если содержание K^+ и Na^+ найдено по разности, сумма *мг·экв* катионов, которые непосредственно определены в вытяжке, должна быть меньше суммы *мг·экв* анионов. В случае прямого определения калия и натрия количество *мг·экв* катионов должно быть равно сумме *мг·экв* анионов при условии правильного и точного выполнения анализа.

Бывают случаи, когда суммы катионов и анионов оказываются неравными. Это особенно часто наблюдается в тех почвах, величина сухого остатка которых незначительна и колеблется в пределах 0,05—0,09%. Это явление объясняется присутствием в вытяжке таких ионов, которые не были определены по общей схеме анализа водной вытяжки, например Fe^{3+} , Al^{3+} , Mn^{2+} (в кислых вытяжках), SiO_3^- (в щелочных вытяжках) или NO_3^- (в солончаках нитратного засоления).

Неравное количество катионов и анионов может быть вызвано также употреблением при приготовлении водной вытяжки фильтровальной бумаги, не обработанной HCl .

По П. Г. Грабарову³⁷⁹ результаты анализа водных вытяжек можно проверить путем сопоставления результатов прямого определения натрия и калия пламеннофотометрическим методом с косвенным определением натрия по расчету.

Если прямое и косвенное определение натрия дадут близкие результаты, значит все химические анализы выполнены правильно.

³⁷⁹ П. Г. Грабаров. Новый метод контроля химических анализов почвенных водных вытяжек и природных вод. «Изв. АН КазССР», сер. бот. и почвовед., вып. 3(12), 1961.

Таблица 28

Содержание и состав солей в почвах разного типа засоления

Группа почв	Тип засоления											
	хлоридный и сульфатно-хлоридный				сульфатный и хлоридно-сульфатный				содовый и смешанного типа			
	содержание солей (в % от веса сухой почвы)											
	плотный остаток	Cl	SO ₄	HCO ₃	плотный остаток	Cl	SO ₄	HCO ₃	плотный остаток	Cl	SO ₄	HCO ₃
Незасоленные .	<0,3	<0,01	—	—	<0,3	<0,01	0,10	—	<0,1	0,01	0,02	<0,06
Слабозасоленные	0,3—0,5	0,01—0,05	—	—	0,3—1,0	0,01	0,10—0,40	—	0,1—0,3	0,01	0,05—0,10	0,1—0,2
Среднезасоленные	0,5—1,0	0,05—0,10	—	—	1,0—2,0	0,05	0,40—0,60	—	0,3—0,5	0,01	0,20	0,2—0,3
Сильнозасоленные	1,0—2,0	0,1—0,2	—	—	2,0—3,0	0,10	0,60—0,80	—	0,5—0,7	0,02	0,20	0,3—0,4
Очень сильнозасоленные . .	>2,0	>0,2	—	—	>3,0	—	>0,80	—	0,7—1,0	0,02	0,20	>0,4

Таблица 29

Типы засоления почв

По анионам, мг-экв				По катионам, мг-экв			
Тип засоления	$\frac{Cl}{SO_4}$	$\frac{SO_4}{Cl}$	$\frac{HCO_3}{Cl-SO_4}$	Тип засоления	$\frac{Na+K}{Ca+Mg}$	$\frac{Ca+Mg}{Na+K}$	$\frac{Mg}{Ca}$
Хлоридный	>2	<0,5	—	натриевый	>2	<0,5	—
Сульфатно-хлоридный	1—2	0,5—1,0	—	магниевый-натриевый	1—2	0,5—1	<1
Хлоридно-сульфатный	0,2—1	1,0—5,0	—	кальциево-натриевый	1—2	0,5—1	<1
Сульфатный	<0,2	>5,0	—	кальциево-магниевый	<1	>1	<1
Карбонатно-сульфатный	<0,2	>5,0	1	магниевый-кальциевый	<1	>1	<1
Сульфатно-содовый	—	—	2	натриевый	>2	—	—

но. Если же они сильно отличаются, в химических анализах допущены ошибки, которые следует отыскать и устранить. Этот способ проверки позволяет объективно и точно оценить качество химических анализов и выявить аналитические или арифметические ошибки. При таком способе контроля результатов анализа водных вытяжек отпадает надобность в сопоставлении суммы процентного содержания анионов и катионов с величиной плотного остатка.

Результат исследования водной вытяжки используют прежде всего для установления степени засоленности почв. Засоленными почвами считают те почвы и горизонты, в которых содержание водорастворимых солей, т. е. величина плотного остатка превышает 0,30%. Различают следующие степени засоления:

Незасоленные	Содержание солей меньше	0,30%
Слабозасоленные	»	0,30—0,50
Среднезасоленные	»	0,50—1,0
Сильнозасоленные	»	1,0 —2,0
Очень сильнозасоленные	»	>2,0

Состав солей в почвах разного типа засоления представлен в табл. 28.

Вычисление общего запаса солей. Величина общего запаса водорастворимых солей в отдельных горизонтах почвы имеет большое значение для разработки агрономелиоративных мероприятий. Для вычисления запаса солей необходимо знать объемный вес почвы, мощность горизонта или слоя, а также процентное содержание в нем плотного остатка. Запас вычисляют для верхнего и других слоев почвы на заданную глубину или для всего почвенного профиля. В двух последних случаях сначала вычисляют запас в каждом слое, а затем суммируют полученные данные.

Запас вычисляют в килограммах на квадратный метр площади³⁸⁰ по формуле:

$$\frac{\text{объемный вес} \times \text{мощность слоя или горизонта в см}}{10} \times \frac{\text{процентное содержание плотного остатка}}{10} = \text{кг/м}^2.$$

Пример вычисления. Требуется вычислить запас солей в кг/м² в слое 0—20 см, 0—60 см, 0—100 см и на всю глубину почвенного профиля (0—160 см) глубокого столбчатого солонца по следующим данным³⁸¹:

³⁸⁰ Вычисление запаса в т/га описано на стр. 262.

³⁸¹ Данные величины плотного остатка и объемного веса взяты из ст: Н. Г. Базилевич. Типы засоления природных вод и почв Барабинской низменности. «Тр. Почвен. ин-та АН СССР», т. 36, 1952, стр. 282.

Глубина, см	Плотный остаток, %	Объемный вес почвы
0—20	0,142	0,8
20—30	0,466	1,0
30—40	0,588	1,0
40—60	0,434	1,0
60—80	0,328	1,1
80—100	0,210	1,1
100—160	0,154	1,3

Глубина, см	Запас солей в кг/м ²
0—20	$\frac{20 \times 0,142 \times 0,8}{10} = 0,23$
20—30	$\frac{10 \times 0,466 \times 1,0}{10} = 0,47$
30—40	$\frac{10 \times 0,588 \times 1,0}{10} = 0,59$
40—60	$\frac{20 \times 0,434 \times 1,0}{10} = 0,87$
60—80	$\frac{20 \times 0,328 \times 1,1}{10} = 0,72$
80—100	$\frac{20 \times 0,210 \times 1,1}{10} = 0,46$
100—160	$\frac{60 \times 0,154 \times 1,3}{10} = 1,20$

Слой, см	Запас солей, кг/м ²
0—60	$0,23 + 0,47 + 0,59 + 0,87 = 2,16$
0—100	$2,16 + 0,72 + 0,46 = 3,34$
0—160	$3,34 + 1,20 = 4,54$

Вычисление запаса можно упростить предварительным вычислением общего множителя $K = \frac{\text{объемн. вес} \times \text{мощн. см}}{10}$,

на который умножают процентное содержание солей.

Вычисление соотношения Cl^- и SO_4^{2-} . Для выявления вида смешанного засоления вычисляют соотношение мг. экв Cl^- и SO_4^{2-} (или других ионов). Если содержание сульфатов превышает содержание хлоридов, т. е. $\text{Cl}^- < \text{SO}_4^{2-}$, засоление называют хлоридно-сульфатным; при соотношении $\text{Cl}^- > \text{SO}_4^{2-}$, т. е. когда хлоридов больше, чем сульфатов, засоление считают сульфатно-хлоридным.

Вычисление соотношения указанных ионов в различных горизонтах солончаковой почвы и в засоляющей ее грунтовой воде позволяет установить не только вид засоления, но и направление процесса соленакопления. Относительное накопление хлоридов в верхних частях профиля солончаков говорит о начальной стадии

засоления; относительное возрастание количества сульфатов в этих горизонтах свидетельствует о процессе рассоления.

Соотношение катионов характерно также для разных типов засоления почв, что показано в табл. 29.

Оформление данных анализа водных вытяжек. Данные анализа водных вытяжек принято представлять иногда в процентах, но чаще всего в мг·экв на высушенную при 105° почву. Графическое оформление результатов анализа водных вытяжек в виде солевых графиков представлено на рис. 92 и 93.

Результаты анализа водных вытяжек широко используют при учете засоленных почв³⁸². Поскольку степень засоления почв главным образом обуславливается содержанием токсических солей, то при учете засоленных почв проводят прежде всего вычисление количества токсичных и нетоксичных солей, связывая ионы в гипотетические соли. При этом расчете в первую очередь связывают карбонат- и бикарбонат-ионы, затем сульфат-ионы и хлорид-ионы в такой последовательности: Na_2CO_3 , MgCO_3 , $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$, NaHCO_3 и $\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$, CaSO_4 , Na_2SO_4 , MgSO_4 , NaCl , MgCl_2 , CaCl_2 . Прием вычисления указанных гипотетических солей описан в соответствующей литературе³⁸³.

³⁸² Инструкция по учету засоленных почв. (Проект). М., 1968.

³⁸³ Н. И. Базилевич и Е. И. Панкова. Методические указания по учету засоленных почв. (Проект). М., 1968. Сб. «Методы агрохимических, агрофизических и микробиологических исследований в поливных хлопковых районах», изд. 3. Ташкент, 1963. Сб. «Методы анализа рассолов и солей», изд. 3. М., «Химия», 1965.

МАТЕМАТИЧЕСКАЯ ОБРАБОТКА И ГРАФИЧЕСКОЕ ИЗОБРАЖЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ АНАЛИЗА

Прежде чем использовать аналитические данные в отчете или научном сообщении, их обрабатывают и изображают графически, чтобы более наглядно представить выявленные закономерности.

Обработку полученных данных в форме различных пересчетов широко применяют в отношении результатов валового анализа. При других массовых анализах цифровой материал часто обрабатывают методом вариационной статистики. В этом случае, кроме средней арифметической $M = \frac{\Sigma n}{n}$ (где Σ — сумма полученных данных, n — число определений), вычисляют квадратичное отклонение $\sigma = \sqrt{\frac{\Sigma a^2}{n-1}}$ (где a — величина отклонения), среднюю

ошибку $m = \frac{\sigma}{\sqrt{n}}$, вариационный коэффициент $V = \frac{\sigma \cdot 100}{M} \%$ и показатель точности $P = \frac{m \cdot 100}{M} \%$.

Примером такой обработки могут служить данные Н. П. Булгакова³⁸⁴, приведенные в табл. 30.

Таблица 30

Содержание подвижной P_2O_5 в почве под лугом (в мг на 100 г почвы)

Горизонты	В а р и а н т ы													
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	M	$\pm m$	$P, \%$	$\pm \sigma$	$V, \%$
A_1	4,10	5,10	5,00	3,08	3,08	3,03	4,45	—	3,9	3,97	0,296	7,4	0,84	21,6
A_2	11,28	15,28	10,71	13,16	13,74	10,34	11,09	10,71	12,19	12,06	0,543	4,3	1,63	13,51
B_1	10,32	9,84	11,03	10,49	9,69	13,33	9,27	10,84	11,42	10,69	0,430	4,0	1,29	12,06

³⁸⁴ Н. П. Булгаков. Пестрота распределения кислотности, обменных оснований и подвижной P_2O_5 по генетическим горизонтам подзолистой почвы под различными угодьями. «Тр. АН БССР», 1939, вып. 5, стр. 309—335.

Применение вариационной статистики позволяет выявить, насколько сильно варьируют те или иные величины, в каких почвах и в каких горизонтах варьирование наиболее велико и т. д. Выводы, сделанные на основании такой обработки цифрового материала, более достоверны, чем простые наблюдения.

Таблица 31

Химическая характеристика выщелоченного суглинистого чернозема Спасской сельскохозяйственной опытной станции Татарской АССР (по Н. П. Ремезову)

Генетические горизонты	Глубина взятия образца, см	Перегной, %	CO ₂ карбонатов, %	Валовое содержание, % на бесперегонную и бескарбонатную навески			Обменные катионы, мг-экв на 100 г почвы				Степень насыщенности оснований, %	pH	
				SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	Ca	Mg	H	сумма		H ₂ O	KCl
A	0—10	10,6	—	75,8	11,2	5,6	50	10	5	65	92	6,5	6,0
A	20—30	8,4	—	75,0	11,2	5,7	42	8	2	52	96	6,8	6,5
A	40—50	5,8	—	75,4	11,8	5,7	33	7	1	41	98	7,0	6,8
B ₁	70—80	4,5	—	75,2	11,4	5,9	25	5	—	30	100	7,0	7,0
B ₁	90—100	2,2	—	74,6	11,3	5,6	20	4	—	24	100	7,2	7,2
B ₂	110—120	—	—	75,3	10,8	6,2	20	3	—	23	100	7,5	7,5
C	170—180	—	5,4	74,4	11,4	5,7	—	—	—	—	—	8,0	8,0

Обработанные данные сводят в таблицу и на основании их сопоставления выявляют характерные особенности изучаемых почв. При оформлении таблиц следует обратить особое внимание на их название, которое должно быть кратким и исчерпывающим. Каждая графа таблицы должна иметь подзаголовок, указывающий, что представлено в этой графе и в каких единицах выражены представленные данные.

Таблицы могут содержать результаты одного или нескольких различных анализов. Табл. 31 может служить примером сводной таблицы, которая дает представление о валовом содержании основных почвенных компонентов по почвенному профилю, о содержании обменных катионов и величине pH водной суспензии и солевой вытяжки, т. е. содержит основные показатели химической характеристики почвы.

Приведенные в таблице данные становятся более наглядными, если их изобразить графически (рис. 88). Поэтому часто вместо цифровых таблиц представляют графики. Графическое изображение результатов анализа весьма разнообразно, как это видно по рис. 89, 90, 91.

При изучении засоленных почв результаты анализа водной вытяжки представляют в виде солевых графиков, или, как их еще называют, солевых профилей (рис. 92 и 93). Солевой профиль строят следующим образом. По оси ординат откладывают глубину

почвенного разреза. Ось абсцисс делят пополам, отмечая середину знаком 0. От этой нулевой точки вправо откладывают содержание анионов в $\text{мг} \cdot \text{экв}$ на 100 г почвы в следующем порядке: CO_3^{2-} , HCO_3^- , Cl^- , SO_4^{2-} и SO_4^{2-} гипса в случае гипсоносных почв.

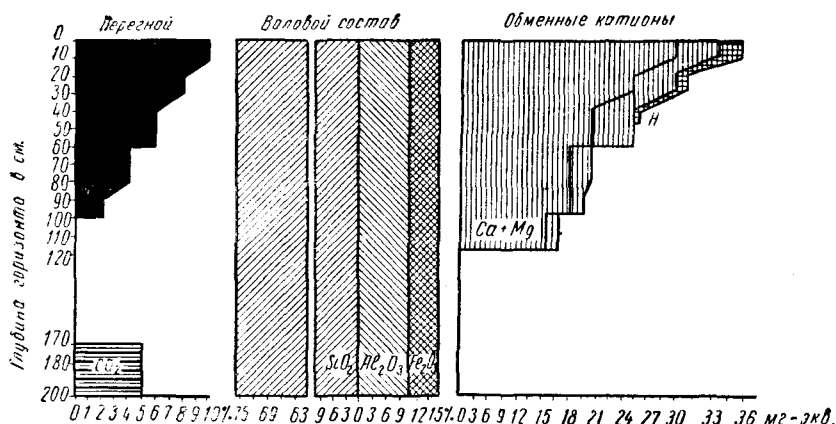


Рис. 88. Валовое содержание перегноя, CO_2 , SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 и обменные катионы выщелоченного чернозема (из работ Н. П. Ремезова)

Влево от средней линии откладывают содержание катионов также в $\text{мг} \cdot \text{экв}$ на 100 г почвы в таком порядке: Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+

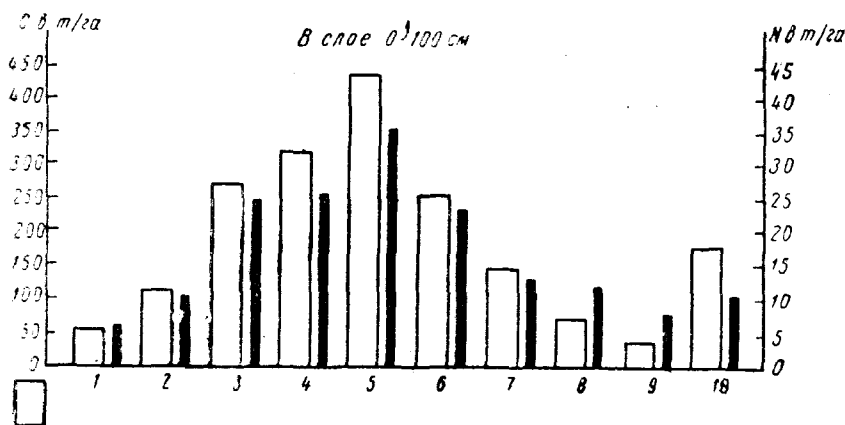


Рис. 89. Запасы органического С и N в слое 0—100 см почв разного типа (в г/г): 1 — подзолистые северной зоны; 2 — серые лесные лесостепной зоны; 3 — черноземы оподзоленные; 4 — черноземы выщелоченные; 5 — черноземы мощные; 6 — черноземы обыкновенные; 7 — темно-каштановые; 8 — сероземы темные; 9 — сероземы типичные; 10 — красные (из работ И. В. Тюрина)

или сумму $\text{Na}^+ + \text{K}^+$. Количественные показатели мг-экв откладывают от нулевой точки по оси абсцисс в верхней или нижней части графика.

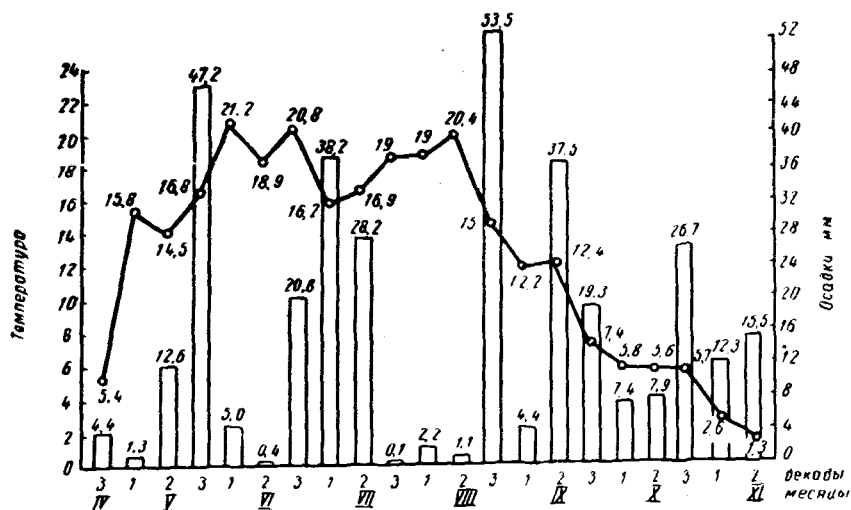


Рис. 90. Температура и осадки за вегетационный период (из работ С. А. Ковригина)

При массовых анализах, которые обычно выполняются для разных экспедиций, контроль за правильностью аналитических

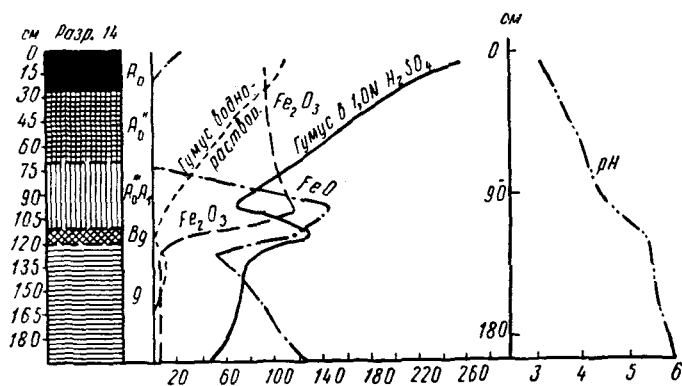


Рис. 91. Схема строения торфяно-глеевой почвы и кривые распределения подвижных форм железа (из работ К. В. Веригиной)

данных проводится путем сопоставления полученных результатов с данными параллельных контрольных определений.

Контрольные определения полагаются выполнять для 5% анализируемых образцов³⁸⁵, т. е. каждый двадцатый образец анализируется в двойной повторности, причем второе — контрольное определение в лабораториях массовых анализов выполняет специально выделенный высококвалифицированный аналитик.

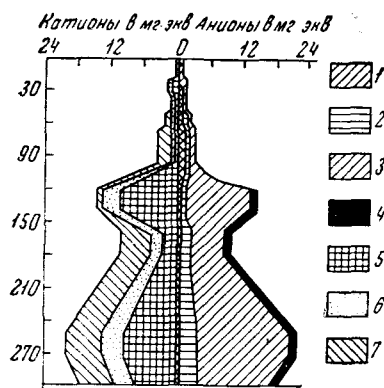


Рис. 92. Солевой профиль темно-каштановой почвы (из работ Л. И. Прасолова и И. Н. Антипова-Каратаева): 1— HCO_3^- ; 2— Cl^- ; 3— SO_4^{2-} (водорастворимый); 4— SO_4^{2-} (растворимый в HCl); 5— Ca^{2+} ; 6— Mg^{2+} ; 7— $\text{Na}^+ + \text{K}^+$

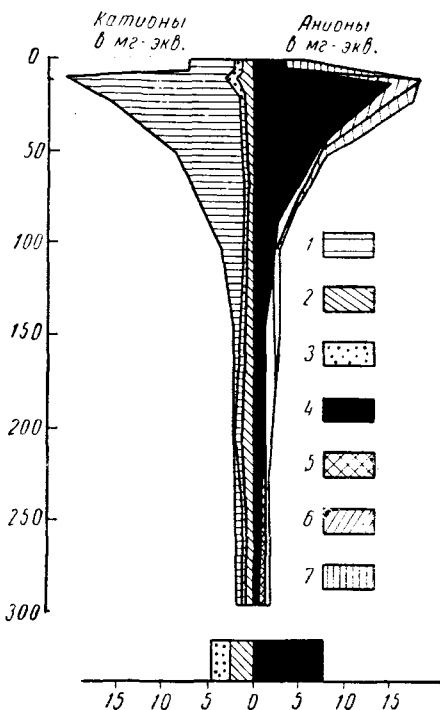


Рис. 93. Солевой профиль содово-сульфатного солончака (из работ В. А. Ковды): 1— Na^+ ; 2— Ca^{2+} ; 3— Mg^{2+} ; 4— HCO_3^- ; 5— Cl^- ; 6— SO_4^{2-} ; 7— SO_4^{2-} гипса

Допустимые расхождения между результатами параллельных анализов приведены в табл. 32. Величина отклонения рассчитывается в процентах от величины, полученной в результате контрольного анализа. Если отклонения выше допустимых, анализы переделываются полностью.

³⁸⁵ Анализы, выполняемые для научных исследований, как правило, выполняются все в двойной повторности или больше. При методических исследованиях повторность увеличивается до 5—10 определений или больше.

Допустимые расхождения между результатами параллельных определений*

Определения	Допустимые отклонения
pH — колориметрически или электрометрически в водных и солевых вытяжках	$\pm 0,2$ единицы pH
P ₂ O ₅ фотоэлектрометрически	$\pm 10\%$
K ₂ O пламенифотометрически	$\pm 10\%$
Гидролитическая кислотность по Каппену	$\pm 10\%$
Обменная кислотность по Дайкухара	$\pm 10\%$
Сумма поглощенных оснований по Каппену:	
а) при $S < 10$ мг · экв на 100 г почвы	± 1 мг · экв
б) при $S > 10$ мг · экв на 100 г почвы	± 2 мг · экв
Поглощенные кальций, магний и натрий:	
кальций — объемным методом,	
магний — объемным или весовым,	
натрий — объемным или пламенифотометрическим	$\pm 10\%$
Емкость обмена в карбонатных почвах	$\pm 10\%$
Гипс в водной или солянокислой вытяжке	$\pm 10\%$
Гумус методом Тюрина в модификации Симакова	$\pm 10\%$
Валовой азот	$\pm 5\%$

* Пособие по проведению анализов почв и составлению агрохимических картограмм, изд. 2. М., «Колос» 1969, стр. 38.

Приведенные в таблице величины допустимых отклонений результатов повторных определений характеризуют точность методов химической характеристики почв. Методы валового анализа минеральной части почвы отличаются более высокой точностью, поскольку определения элементов в этом случае проводят в навеске лишенной в процессе разложения почвы наиболее мешающих определению компонентов, как карбонаты и гумус³⁸⁶.

³⁸⁶ Аринушкина Е. В., Дмитриев Е. А., Миненкова Е. П. Точность методов валового анализа минеральной части почвы. «Почвоведение», 1968, № 10.

ПРИЛОЖЕНИЕ

Реактивы для химического анализа почв

Наименование реактивов	Формула	Молекулярный вес	Эквивалентный вес	Тара	ГОСТ
Азотная кислота	HNO_3	63,02	63,02	С-1	4461—48
Алюминий азотнокислый	$\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	375,13	125,43	Б-1	3757—65
» сернокислый	$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$	666,42	222,14	Б-1	3758—65
Алюмоаммонийные квасцы	$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$	906,69	113,33	Б-3 _п	4238—48
Алюмокалиевые квасцы	$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot \text{K}_2\text{SO}_4 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$	948,81	118,60	Б-3 _п	4329—48
Алюмин	$\text{C}_{22}\text{H}_{23}\text{O}_9\text{N}_3$	473,42	—	Б ₀ -1	9859—51
Аммиак водный	NH_4OH	35,05	35,05	С-1	3760—64
Аммоний азотнокислый	NH_4NO_3	80,44	80,44	Б-1	3761—65
» двууглекислый	NH_4HCO_3	79,06	79,06	Б-1	3762—64
» молибденовокислый	$(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	1235,90	205,98	Б-1	3765—64
» надсернокислый (персульфат)	$(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$	228,21	114,10	Б-1	3766—64
» роданистый	NH_4SCN	76,12	76,12	Б-1	3768—64
» сернокислый	$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	132,14	66,07	Б-1	3769—60
» углекислый	$(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	114,11	57,06	Б-1	3770—64
» уксуснокислый	$\text{CH}_3\text{COONH}_4$	77,08	77,08	Б-1	3117—51
» фосфорнокислый двузамещенный	$(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$	132,06	66,03	Б-1	3772—64
» фтористый	NH_4F	37,04	37,04	Б-2	4518—60
» хлористый	NH_4Cl	53,50	53,50	Б-1	3773—60
» щавелевокислый	$(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	142,12	71,06	Б-1	3774—51
Аскорбиновая кислота	$\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$	176,12	88,06	Б-1	—
Ацетон (диметилкетон)	CH_3COCH_3	58,08	—	С-1	2603—63
Барий азотнокислый	$\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$	261,35	130,68	Б-1	3777—65
» гидрат окиси (гидроокись)	$\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	315,48	157,74	Б-1	4107—65
» хлористый	$\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	244,28	122,14	Б-1	4108—65
» уксуснокислый	$\text{Ba}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	273,46	136,73	Б-1	5816—51
Борная кислота	H_3BO_3	61,82	61,82	Б-1	9656—61
Винная кислота (виннокаменная)	$\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6$	150,09	75,04	Б-1	5817—55
Гидроксилламин солянокислый	$\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$	69,50	—	Б-1	5456—65
Глицерин	$\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_3$	92,09	—	С-1	6259—52
Глюкоза (виноградный сахар)	$\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$	180,16	—	Б-1	6038—51
α , α' -дипиридил	$\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2$	156,18	—	Б ₀ -1	—
Дитизон (дифенилтиокарбазон)	$\text{C}_{13}\text{H}_{12}\text{N}_4\text{S}$	256,32	—	Б ₀ -1	10165—62
Дифениламин	$\text{C}_{12}\text{H}_{11}\text{N}$	169,22	—	Б ₀ -1	5825—51
Дифениламинсульфонат натрия	$\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{O}_3\text{NSNa}$	271,27	—	Б ₀ -1	—
Дифенилкарбазид	$\text{C}_{13}\text{H}_{14}\text{ON}_4$	242,27	—	Б ₀ -1	5859—51
Дифенилкарбазон	$\text{C}_{13}\text{H}_{12}\text{ON}_4$	240,26	—	Б ₀ -1	—
Диэтилдитиокарбамина натрия	$\text{C}_6\text{H}_{10}\text{NS}_2\text{Na} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	225,31	—	Б-1	8864—58
Желатина пищевая	—	—	—	Б-1	—
Железоаммоний сернокислое окисное (железоаммонийные квасцы)	$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$	964,43	482,22*	Б-1	4205—48
Железоаммоний сернокислое закисное (соль Мора)	$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot \text{FeSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	392,16	392,16*	Б ₀ -1	4208—66
Железо металлическое восстановленное	Fe	Ат. в. 55,85	55,85	Б-1	—
Железо сернокислое закисное	$\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	278,03	278,03*	Б ₀ -1	4148—66
» сернокислое окисное	$\text{Fe}(\text{SO}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	562,04	281,02*	Б-1	9485—60
» хлорное	FeCl_3	162,22	162,22*	Б ₀ -1	4147—65
» хлорное кристаллическое	$\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	270,32	270,32*	Б ₀ -1	4147—65
Известь натронная	—	—	—	Б-1	4455—48
Иод металлический	I	Ат. в. 126,91	126,91	Б ₀ -1	4159—64
Кадмий азотнокислый	$\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	308,49	154,65	Б-1	6262—66
» сернокислый	$3\text{CdSO}_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	769,56	128,26	Б-1	4456—56
» уксуснокислый	$\text{Cd}(\text{CH}_3 \cdot \text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	266,53	133,26	Б-1	5824—51
Калий азотистокислый	KNO_2	85,11	85,11	Б-1	4144—65
» азотнокислый	KNO_3	101,11	101,11	Б-1	4217—65
» бромистый	KBr	119,02	119,02	Б ₀ -1	4160—65
» бромноватокислый	KBrO_3	167,02	27,84*	Б ₀ -1	4457—65
» виннокислый кислый	$\text{KHC}_4\text{H}_4\text{O}_6$	188,19	188,19	Б-1	3654—51
» двууглекислый (бикарбонат)	KHCO_3	100,12	100,12	Б-1	4143—65
» двухромовокислый	$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$	294,19	49,03*	Б-1	4220—65
» гидроксид (едкое кали)	KOH	56,11	56,11	Б-3 _п	4203—65
» железистосинеродистый (желтая кровяная соль, феррицианид)	$\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	422,41	422,41*	Б-1	4207—65
» железосинеродистый (красная кровяная соль, феррицианид)	$\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$	329,26	329,26*	Б ₀ -1	4206—65
» иодистый	KI	166,01	166,01	Б ₀ -1	4235—65
» иодноватокислый (иодат калия)	KIO_3	214,01	35,67	Б ₀ -1	4202—65
» иодинокислый (периодат)	KIO_4	230,01	35,67	Б ₀ -1	—
» марганцовокислый	KMnO_4	158,03	31,60*	Б-1	4527—65
» надсернокислый (персульфат)	$\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$	270,33	135,17	Б-1	4146—65

Наименование реактивов	Формула	Молекулярный вес	Эквивалентный вес	Тара	ГОСТ
Калий натрий винноокислый (сегнетова соль)	$\text{KNaC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	282,23	141,11	Б-1	5845—65
» натрий углекислый	$\text{KNaCO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	230,20	115,10	Б-1	4332—65
» пироксернокислый (пиросульфат)	$\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7$	254,33	127,16	Б-1	7172—65
» роданистый	KSCN	97,18	97,18	Б-1	4139—65
» сернокислый	K_2SO_4	174,27	87,13	Б-1	4145—65
» сернокислый кислый	KHSO_4	136,17	136,17	Б-1	6053—66
» титанофтористоводородный	$\text{K}_2\text{TiF}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$	258,12	129,06	Б-1	9655—65
» углекислый (поташ)	K_2CO_3	138,21	69,10	Б-1	4221—65
» фосфорнокислый однозамещенный	KH_2PO_4	136,09	136,09	Б-1	4198—65
» фтористый	$\text{KF} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	94,13	94,13	Б-2	4522—65
» хлористый	KCl	74,55	74,55	Б-1	4234—65
» хлорноватокислый (бертолетова соль)	KClO_3	122,55	20,43	Б-1	4235—63
» хромовокислый	K_2CrO_4	194,21	64,74	Б-1	4459—65
» фталевокислый (бифталат)	$\text{KHC}_8\text{H}_4\text{O}_4$	204,22	102,11	Б-1	5858—51
Кальций гидрат окиси (гидроокись)	$\text{Ca}(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	92,10	46,05	Б-1	9262—66
» окись	CaO	56,08	28,04	Б-1	8677—66
» сернокислый	$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	172,18	86,09	Б-1	3210—66
» углекислый	CaCO_3	100,09	50,04	Б-1	4530—66
» уксуснокислый	$\text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	176,18	88,09	Б-1	3159—66
» фосфорнокислый двузамещенный	$\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	172,09	57,04	Б-1	3204—66
» фосфорнокислый трехзамещенный	$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$	310,20	51,70	Б-1	—
» хлористый безводный	CaCl_2	110,99	55,49	Б-1	4460—66
» хлористый двуводный гранулированный	$\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	147,03	73,51	Б-1	4161—67
» хлористый шестиводный кристаллический	$\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	219,09	109,54	Б-1	4141—67
Кобальт азотнокислый	$\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	291,05	145,52	Б-1	4528—50
» сернокислый	$\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	281,12	140,56	Б-1	4462—48
» хлористый	$\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	237,95	118,97	Б-1	4525—48
Комплексон III — см. Трилон Б					
Лимонная кислота	$\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$	210,14	70,04	Б-1	3652—51
Магний азотнокислый	$\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	256,43	128,22	Б-1	11088—64
» окись	MgO	40,32	20,16	Б-1	4526—67
» уксуснокислый	$\text{Mg}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	214,47	107,23	Б-1	10829—64
» хлористый	$\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	203,33	101,66	Б-1	4209—67
Марганец азотнокислый	$\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	287,04	143,52	Б-1	6203—52
» сернокислый	$\text{MnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	277,11	138,55	Б-1	435—41
» углекислый	MnCO_3	114,94	57,47	Б-1	7205—54
» хлористый	$\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	197,91	98,95	Б-1	612—41
Медь азотнокислая	$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	241,60	120,80	Б-1	4163—48
» сернокислая	$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	249,69	124,84	Б-1	4165—48
» двуххлористая	$\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	170,49	85,24	Б-1	4167—61
» окись гранулированная	CuO	79,54	39,77	Б-1	4468—48
Молибденовый ангидрид	MoO_3	144,00	24,00	Б-1	—
Муравьиная кислота	CH_2O_2	46,03	46,03	С-1	5848—60
Мурексид	$\text{C}_8\text{H}_8\text{O}_6\text{N}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$	300,08	—	Б-1	—
Натрий азотистокислый	NaNO_2	69,01	69,01	Б-1	4197—66
» азотнокислый	NaNO_3	85,01	85,01	Б-1	4168—55
» бромноватокислый	NaBrO_3	150,91	25,15*	Б-1	—
» винноокислый средний	$\text{Na}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	230,10	115,05	Б-1	3656—51
» гидросульфит	$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	210,14	105,07	Б-1	—
» двууглекислый	NaHCO_3	84,01	84,01	Б-1	4201—66
» двуххромовокислый	$\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	298,05	49,68*	Б-1	4237—66
» гидроокись (едкий натр)	NaOH	40,00	40,00	Б-3 _п	4328—66
» иодноватокислый	NaIO_3	197,91	32,98*	Б-1	—
» кобальтинитрит	$\text{Na}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6] \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$	412,99	137,66	Б ₀ -1	4219—48
» кремнефтористый	Na_2SiF_6	188,08	94,04	Б-1	—
» лимоннокислый трехзамещенный	$\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 5,5\text{H}_2\text{O}$	357,18	357,18	Б-1	3161—57
» муравьинокислый	HCOONa	68,01	68,01	Б-1	5559—50
» надсернокислый (персульфат)	$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$	238,13	119,06	Б-1	—
» пироксернокислый (пиросульфат)	$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_7$	222,13	111,06	Б-1	—
» роданистый	NaSCN	81,08	81,08	Б-1	10643—63
» сернистокислый безводный	Na_2SO_3	126,06	63,03	Б-1	195—41
» сернистокислый кристаллический	$\text{Na}_2\text{SO}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	256,17	126,08	Б-1	429—66
» сернистый кристаллический	$\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	240,20	120,10	Б ₀ -1	2053—66
» тиосульфат (серноватистокислый)	$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	248,21	248,21*	Б-1	4215—66
» сернокислый безводный	Na_2SO_4	142,06	71,03	Б-1	4166—66
» сернокислый кристаллический	$\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	322,22	161,11	Б-1	4171—66
» сернокислый кислый	$\text{NaHSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	138,09	138,09	Б-1	6053—66
» тетраборат (бура)	$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	381,40	190,70	Б-1	4199—66
» углекислый безводный	Na_2CO_3	106,00	53,00	Б-1	83—63
» углекислый кристаллический	$\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	286,16	143,08	Б-1	84—66
» уксуснокислый	$\text{NaCH}_3\text{COO} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	136,09	136,09	Б-1	199—52

Наименование реактивов	Формула	Молекулярный вес	Эквивалентный вес	Тара	ГОСТ
Натрий фосфорнокислый двузамещенный	$\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$	358,17	179,08	Б-1	4172—66
» фтористый	NaF	42,00	42,00	Б-2	4463—66
» хлористый	NaCl	58,45	58,45	Б-1	4233—66
» щавелевокислый	$\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$	134,01	67,00	Б-1	5839—51
Никель азотнокислый	$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	290,80	145,40	Б-1	4055—48
» сернокислый	$\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	280,87	140,43	Б-1	4465—61
» хлористый	$\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	237,70	118,85	Б-1	4038—61
α -нитрозо- β -нафтол	$\text{C}_{10}\text{H}_7\text{O}_2\text{N}$	173,16	—	Б ₀ -1	7756—55
β -нитрозо- α -нафтол	$\text{C}_{10}\text{H}_7\text{O}_2\text{N}$	173,16	—	Б ₀ -1	—
Нитрозо — R — соль	$\text{C}_{10}\text{H}_5\text{O}_8\text{NSNa}_2$	377,30	—	Б-1	10553—63
o-Оксихинолин	$\text{C}_6\text{H}_7\text{ON}$	145,15	—	Б ₀ -1	5847—62
Олово двуххлористое	$\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	225,65	112,83	Б-1	36—40
» металлическое	Sn	Ат. в. 118,70	—	Б-1	—
Пергидроль (30%-ный раствор перекиси водорода)	H_2O_2	34,02	17,01	С ₀ -6 _д	10929—64
Пикриновая кислота	$\text{C}_6\text{H}_3\text{O}_7\text{N}_3$	229,11	—	Б-1	—
Пирогаллол	$\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_3$	126,11	—	Б ₀ -1	10451—63
Плавиковая кислота — см. фтористоводородная кислота					
Реактив Несслера	$\text{K}_2\text{HgI}_4 + \text{KOH}$			С ₀ -3 _п	—
Селен металлический	Se	Ат. в. 78,96	—	Б-1	5455—50
Серебро азотнокислое	AgNO_3	169,89	169,89	Б ₀ -1	1277—63
» « сернокислое	Ag_2SO_4	311,83	155,91	Б ₀ -1	—
Серная кислота	H_2SO_4	98,08	49,04	С-1	4204—66
Соляная кислота	HCl	36,46	36,46	С-1	3118—46
Сульфосалициловая кислота	$\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_6\text{S} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	254,22	254,22	Б-1	4478—51
Толуол	C_7H_8	92,13	—	С-1	5789—51
Трилон Б (комплексон III)	$\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_8\text{N}_2\text{Na}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	372,25	186,12	Б-1	10652—63
Триэтанолламин	$\text{C}_6\text{H}_{15}\text{O}_3\text{N}$	149,11	49,70	С ₀ -1	—
Углерод четыреххлористый	CCl_4	153,84	—	С ₀ -1	5827—51
Уксусная кислота	CH_3COOH	60,05	60,05	С-1	61—51
Уротропин (гексаметиленetetрамин)	$\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4$	140,19	—	Б-1	—
o-Фенилтролин	$\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	198,22	—	Б-1	—
Фенилантрапиловая кислота	$\text{C}_{13}\text{H}_{11}\text{O}_2\text{N}$	213,23	213,23	Б-1	—
Фенол (карболовая кислота)	$\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$	94,11	94,11	Б ₀ -1	6417—52

Флуорексон	$\text{C}_{30}\text{H}_{24}\text{O}_{13}\text{N}_2\text{Na}_2$	666,50	—	Б-1	—
o-Фосфорная кислота (85%-ный раствор)	H_3PO_4	98,04	98,04**	С-1	6552—58
Фтористоводородная (плавиковая) кислота	HF	20,01	20,01	Ф-2	10484—63
Хинализарин	$\text{C}_{14}\text{H}_8\text{O}_6$	272,20	—	Б-1	—
Хлорная кислота (57%-ный раствор)	HClO_4	100,47	100,47	С-1	—
Хромовый ангидрид	CrO_3	100,01	16,70*	Б-1	3776—47
Хромоген черный (эриохром черный Т)	$\text{C}_{20}\text{H}_{12}\text{O}_7\text{N}_3\text{S}$	438,00	—	Б-1	—
Цинк металлический гранулированный	Zn	Ат. в. 65,38	32,69	Б-1	989—62
» сернокислый	$\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	287,55	143,78	Б-1	4174—48
» хлористый безводный	ZnCl_2	136,29	68,15	Б-1	4529—48
Щавелевая кислота	$\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	126,07	63,04	Б-1	5873—51
Этиловый спирт (этанол)	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	46,07	46,07	С-1	5962—67
Янтарная кислота	$\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_4$	118,09	59,05	Б-1	6341—52

* В реакциях окисления — восстановления.

** Эквивалентный вес H_3PO_4 соответствует 98,04 при титровании по метиловому оранжевому; при титровании по фенолфталеину эквивалентный вес равен 49,02.

Примечание. Индексы тары даны по ГОСТ 3885—66: «Реактивы и особо чистые химические вещества». Правила отбора проб, фасовка, упаковка и маркировка. М., 1967.

Приведенные индексы обозначают:

Б-1 — банки стеклянные с притертой пробкой;

Б₀-1 — банки стеклянные с притертой пробкой из оранжевого стекла;

Б-2 — банки с притертой пробкой, внутри покрытые смесью парафина с полиэтиленом;

Б-3_п — банки с корковой пробкой, защищенной полиэтиленовой пленкой;

С-1 — склянки с притертой пробкой, покрытые внутри смесью парафина с полиэтиленом;

С₀-3_п — склянки с корковой пробкой, защищенной полиэтиленовой пленкой, из оранжевого стекла;

С₀-6_д — склянка с пробкой специальной конструкции из оранжевого стекла;

Ф-2 — полиэтиленовый флакон.

Номера ГОСТов соответствуют Указателю Государственных стандартов СССР, 1969. М., Изд-во Комитета стандартов, мер и измерительных приборов при Совете Министров СССР, 1969.

Важнейшие двухцветные кислотно-основные индикаторы* (в порядке возрастания интервала pH перехода окраски)

Индикатор	Концентрация, %	Растворитель	Интервал перехода pH	Окраска индикатора
Метиловый зеленый	0,05	вода	0,1— 2,0	желтая — зелено-голубая
Крезоловый красный** (крезолрот) 1-й переход	0,04	50%-ный спирт	0,2— 1,8	красная — желтая
Крезоловый пурпурный** 1-й переход	0,04	20%-ный спирт	1,2— 2,8	красная — желтая
Тимоловый синий 1-й переход	0,1	20%-ный спирт	1,2— 2,8	красная — желтая
Тропеолин ОО	1,0	вода	1,4— 3,2	красная — желтая
	0,1			
Метиловый желтый	0,1	90%-ный спирт	2,9— 4,0	красная — желтая
	0,01			
Метиловый оранжевый	0,1	вода	3,0— 4,4	красная — оранжево-желтая
Бромфеноловый синий**	0,1	20%-ный спирт	3,0— 4,6	желтая — синяя
Конго красный (конгорот)	0,1	вода	3,0— 5,2	сине-фиолетовая красная
Бромкрезоловый зеленый** (бромкрезоловый синий)	0,1	20%-ный спирт	3,8— 5,4	желтая — синяя
Лакmoid	0,2	90%-ный спирт	4,0— 6,4	красная — синяя
	0,5			
Метиловый красный (метилрот)	0,1	60%-ный спирт	4,4— 6,2	красная — желтая
	0,2			
Хлорфеноловый красный (хлорфенолрот)	0,1	20%-ный спирт	5,0— 6,6	желтая — красная
Бромфеноловый красный (бромфенолрот)	0,1	20%-ный спирт	5,0— 6,8	желтая — красная
	0,04			
Бромтимоловый синий** (бромтимолблеу)	0,05	20%-ный спирт	6,0— 7,6	желтая — синяя
	0,1			
Розоловая кислота	0,5	50%-ный спирт	6,2— 8,0	желтая — красная
Нейтральный красный (нейтральрот)	0,1	60%-ный спирт	6,8— 8,0	красная — желтая
Феноловый красный** (фенолрот)	0,1	20%-ный спирт	6,8— 8,0	желтая — красная
Крезоловый красный** (крезолрот) 2-й переход	0,1	50%-ный спирт	7,2— 8,8	желтая — пурпурно-красная
Крезоловый пурпурный** 2-й переход	0,04	20%-ный спирт	7,4— 9,0	желтая — пурпуровая
Тимоловый синий** 2-й переход	0,1	20%-ный спирт	8,0— 9,6	желтая — синяя
Нильский голубой	0,1	вода	10,1—11,1	синяя — красная
Оранжевый Ж	0,1	вода	11,5—14,0	желтая — красная
Индигокармин	0,25	50%-ный спирт	11,6—14,0	синяя — желтая

* Более полный список индикаторов приведен в кн.: Ю. Ю. Лурье. Справочник по аналитической химии, изд. 3. М., «Химия», 1967.

** В продаже имеется также водорастворимый препарат, являющийся аммонийной солью соответствующего сульфоталенинового индикатора; он имеет те же индикаторные свойства.

Таблица III

Одноцветные кислотно-основные индикаторы (в порядке возрастания интервала pH перехода окраски)

Индикатор	Концентрация, %	Растворитель	Интервал перехода pH	Окраска индикатора
Пикриновая кислота	1	вода	0,0—1,3	бесцветный—желтый
Хинальдиновый красный	1	спирт	1,0—2,0	бесцветный—красный
Пентаметоксикрасный	0,1	70%-ный спирт	1,2—3,2	красно-фиолетовый—бесцветный
β -динитрофенол*	0,1	вода (300 мл)	2,4—4,0	бесцветный—желтый
α -динитрофенол* (2,4-динитрофенол)	0,1	вода (200 мл)	2,8—4,4	бесцветный—желтый
γ -динитрофенол* (2,5-динитрофенол)	0,1	вода (400 мл)	4,0—5,4	бесцветный—желтый
<i>p</i> -нитрофенол*	0,1	вода	5,4—7,0	бесцветный—желтый
<i>m</i> -нитрофенол*	0,3	вода	6,8—8,4	бесцветный—желтый
Хинолиновый синий	1	спирт	7,0—8,0	бесцветный—фиолетовый
Крезолфталеин	0,1	спирт	8,2—9,8	бесцветный—красный
Фенолфталеин	0,1	95%-ный спирт	8,2—10,0	бесцветный—пурпурный
Ксиленолфталеин	0,1	спирт	8,9—10,2	бесцветный—синий
Тимолфталеин	0,1	90%-ный спирт	9,4—10,6	бесцветный—синий
Нитрамин	0,1	70%-ный спирт	11,0—12,5	бесцветный—красно-коричневый
Малахитовый зеленый	0,1	вода	11,5—13,2	зеленый—бесцветный

* Индикаторы Михаэлиса. Приготовление растворов и цветной шкалы для колориметрического определения pH этими индикаторами описано в кн.: Л. Михаэлис, П. Рон. Практикум по физиологической химии. М., 1933.

Растворимость различных

Катионы		Анионы						
		Ag ⁺	Al ³⁺	Ba ²⁺	Ca ²⁺	Co ²⁺	Cu ²⁺	Fe ²⁺
Ацетат	CH ₃ COO ⁻	1*	Г	1	1	1	1	1
Бромид	Br ⁻	3	1 _д	1	1	1	1	1
Гидроксид	OH ⁻	2	2	1	1*	2	2	2
Иодат	JO ₃ ⁻	2*	—	1 _д	—	1*	1*	—
Иодид	I ⁻	3	1 _д	1	1	1	1	1
Карбонат	CO ₃ ²⁻	2	1	2	2	2	2	2
Нитрат	NO ₃ ⁻	1	1 _д	1	1	1	1	1
Нитрит	NO ₂ ⁻	1*	1	1	1	1	1	1
Оксалат	C ₂ O ₄ ²⁻	2*	2	2	2*	2	2	2
Роданид	SCN ⁻	2	1	1	1	1	2	1
Силикат	SiO ₃ ²⁻	2	3	2	2	2	2	2
Сульфат	SO ₄ ²⁻	1*	1 _д	3	1*	1	1	1
Сульфид	S ²⁻	2*	1	1	1*	2*	2*	2*
Сульфит	SO ₃ ²⁻	2*	1	2*	2*	2*	—	2*
Феррицианид	[Fe(CN) ₆] ³⁻	3	1	1	2*	3	3	3
Ферроцианид	[Fe(CN) ₆] ⁴⁻	3	1	1*	1	3	3	3
Фосфат	PO ₄ ³⁻	2	2*	2	2	2	2	2
Фторид	F ⁻	1	1 _д	3	3	1	2	1
Хлорид	Cl ⁻	3	1 _д	1	1	1	1	1
Хромат	CrO ₄ ²⁻	2*	1	2*	1*	2	1	—

Обозначения: Г — гидролизует; 1 — растворимо в воде; 1* — с трудом растворимо в воде; 1_д — растворимо в воде легко растворяется в органических и минеральных кислотах; 2* — растворимо в воде в минеральных кислотах; 3 — нерастворимо в воде и кислотах; [Hg₂]²⁺ — комплекс

солей и гидроксидов

Fe ³⁺	[Hg ₂] ²⁺	Hg ₂ ²⁺	K ⁺	Mg ²⁺	Mn ²⁺	Na ⁺	NH ₄ ⁺	Ni ²⁺	Sn ²⁺	Sn ⁴⁺	Zn ²⁺
Г	1*	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
1 _д	3	1*	1	1	1	1	1	1	1 _д	1 _д	1
2	2	2	1	2	2	1	1	2	2	2	2
—	1*	1*	1	1	—	1	1*	—	—	—	1*
1	3	3	1	1	1	1	1	1	1*	2*	1
1	2	2	1	2	2	1	1	2	—	—	2
1 _д	1 _д	1 _д	1	1	1	1	1	1	—	1	1
1	1*	1	1	1	1	1	1	1	—	—	1
2	2	2	1	1	1*	1	1	2	—	—	2
1	2	1	1	1	1	1	1	1	—	—	1
2	2	2	1	2	2	1	—	2	—	—	2
1 _д	1*	1	1	1	1	1	1	1	1 _д	1 _д	1
2	2*	3	1	1*	2	1	1	2*	2	2	2*
—	—	—	1	2*	—	1	1	2*	—	—	—
1	—	3	1	1*	3	1	1	3	—	—	—
3	—	—	1	1	2	1	1	3	3	3	3
2*	2	2	1	2	2	1	1	2	2	2	2*
1	1	1	1	2*	1	1	1	1	2	1	2
1 _д	3	1*	1	1	1	1	1	1	1 _д	1 _д	1 _д
1	2	2*	1	1	1	1	1	2	—	—	2*

в присутствии кислоты, препятствующей гидролизу; 2 — нерастворимо в воде, но в органических кислотах (главным образом в уксусной кислоте), но растворимо в минеральных кислотах; 3 — нерастворимо в воде и кислотах; [Hg₂]²⁺ — комплекс

Таблица V

Содержание безводного вещества (в г) в 100 г насыщенного раствора
при разной температуре

Формула вещества	Кристаллизационная вода	Температура						
		0°	10°	20°	40°	60°	80°	100°
$\text{AgC}_2\text{H}_3\text{O}_2$	—	0,72	0,88	1,04	1,41	1,89	2,52	—
AgNO_3	—	53,5	61,8	68,6	77,0	82,5	86,7	90,1
AgNO_2	—	0,16	0,22	0,34	0,72	1,31	—	—
Ag_2SO_4	—	0,57	0,69	0,79	0,98	1,15	1,30	1,41
AlCl_3	$6\text{H}_2\text{O}$	43,8	44,9	45,9	47,3	48,1	48,6	49,0
$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$	$18\text{H}_2\text{O}$	23,8	25,1	26,6	31,4	37,1	42,2	47,1
B_2O_3	—	1,1	1,5	2,2	4,0	6,2	9,5	15,7
$\text{Ba}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$	$3\text{H}_2\text{O}$	59,0	63,0	71,0	—	—	—	—
BaCl_2	$2\text{H}_2\text{O}$	24,0	25,0	26,3	29,0	31,7	34,4	37,0
$\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$	—	4,8	6,5	8,1	12,4	16,9	21,3	25,5
$\text{Ba}(\text{OH})_2$	$8\text{H}_2\text{O}$	1,67	2,48	3,89	8,22	20,94	101,4	—
Br_2	—	4,22	3,40	3,20	—	—	—	—
CO_2 (760 мм рт. ст.)	—	0,33	0,23	0,17	0,10	0,06	—	—
$\text{Ca}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$	$2\text{H}_2\text{O}$	37,4	36,0	34,7	33,2	33,7	33,5	—
CaCl_2	$6\text{H}_2\text{O}$	37,3	39,4	42,7	—	—	—	—
CaCl_2	$4\text{H}_2\text{O}$	—	—	—	53,5	57,8	59,5	61,4
CaCl_2	$2\text{H}_2\text{O}$	—	—	—	—	57,8	59,5	61,4
$\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$	—	16,15	—	16,60	17,05	17,50	17,95	18,40
$\text{Ca}(\text{OH})_2$	—	0,19	0,18	0,17	0,14	0,12	0,09	0,08
CaSO_4	$2\text{H}_2\text{O}$	0,18	0,19	0,20	0,21	0,20	—	0,16
Cl_2 (760 мм рт. ст.)	—	1,46	0,98	0,72	0,45	0,32	0,22	—
KJO_3	—	4,74	—	8,14	12,88	18,52	24,88	32,26
KClO_3	—	3,2	4,8	6,8	12,7	20,6	28,4	36,0
KOH	—	49,2	50,8	52,8	—	—	—	—
KNO_3	—	11,6	17,7	24,1	39,1	52,5	62,8	71,1
K_2SO_4	—	6,87	8,47	10,0	13,0	15,4	17,6	19,4
KHSO_4	—	33,9	—	48,0	62,9	—	—	113,6
K_2CO_3	—	51,9	52,2	52,8	53,9	55,9	58,3	60,9
KHCO_3	—	18,4	21,7	24,9	31,2	37,5	—	—
K_2CrO_4	—	36,4	37,9	38,9	40,1	42,1	44,5	46,5
K_2CrO_7	—	4,43	7,4	12,4	25,9	46,1	68,6	94,1
KMnO_4	—	2,83	4,4	6,4	12,56	22,2	—	—
$\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$	—	28,4	36,2	44,7	64,0	83,2	106,6	—
KCNS	—	177,0	—	217,5	325 (50°)	420 (70°)	—	674
$\text{KAl}(\text{SO}_4)_2$	$12\text{H}_2\text{O}$	3,1	4,4	5,7	12,0	26,1	51,5	—
$\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$	—	30,0	36,6	42,9	61,3	—	—	77,6
$\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$	$3\text{H}_2\text{O}$	14,9	21,2	28,9	42,7	55,9	68,6	77,8
KH_2PO_4	—	—	15,5	18,5	—	33,40	41,30	—
MgCl_2	$6\text{H}_2\text{O}$	34,6	34,9	35,3	36,5	37,9	39,8	42,2
MgSO_4	$7\text{H}_2\text{O}$	—	23,6	26,8	31,3	35,5	38,6	40,6
$\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$	$6\text{H}_2\text{O}$	62,6	—	70,1	78,9	91,2	106,2	—
MnCl_2	$4\text{H}_2\text{O}$	38,3	—	42,4	—	—	—	—
MnCl_2	$2\text{H}_2\text{O}$	—	—	—	—	52,1	53,0	53,7
MnSO_4	$7\text{H}_2\text{O}$	53,23	60,01	—	—	—	—	—
MnSO_4	$5\text{H}_2\text{O}$	—	59,5	62,9	—	—	—	—
MnSO_4	$4\text{H}_2\text{O}$	—	—	64,5	68,8	—	—	—
MnSO_4	H_2O	—	—	—	—	55,0	48,0	34,0
$\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$	$6\text{H}_2\text{O}$	102,0	117,9	142,8	—	—	—	—
MoO_3	—	—	—	0,14	0,48	1,21	2,12	—

Формула вещества	Кристаллизационная вода	Температура						
		0°	10°	20°	40°	60°	80°	100°
CoCl ₂	6H ₂ O	30,2	31,1	34,9	39,4	—	—	—
CoCl ₂	2H ₂ O	—	—	—	—	48,4	49,0	50,7
Co(NO ₃) ₂	6H ₂ O	45,7	—	50,0	55,9	—	—	—
Co(NO ₃) ₂	3H ₂ O	—	—	—	—	62,0	68,0	—
CoSO ₄	7H ₂ O	20,3	23,4	26,6	32,8	—	—	—
CoSO ₄	6H ₂ O	—	—	—	—	35,5	—	—
CoSO ₄	H ₂ O	—	—	—	—	—	35,0	28,0
CrO ₃	—	62,0	—	62,5	63,5	65,1	—	67,4
CuCl ₂	2H ₂ O	40,7	41,5	42,2	44,7	—	49,8	—
Cu(NO ₃) ₂	6H ₂ O	45,0	50,0	55,6	61,5	—	—	—
Cu(NO ₃) ₂	3H ₂ O	—	—	—	—	64,2	67,5	—
CuSO ₄	5H ₂ O	12,9	14,8	17,2	22,8	28,1	34,9	42,4
FeCl ₃	6H ₂ O	42,7	45,0	47,9	—	—	84,0	84,3
FeSO ₄	7H ₂ O	13,5	17,0	21,0	28,7	35,5	30,3	—
FeSO ₄ (NH ₄) ₂ SO ₄ соль Мо- ра	6H ₂ O	15,1	18,1	21,2	27,8	34,8	42,2	—
Fe ₂ (SO ₄) ₃ ·(NH ₄) ₂ SO ₄ же- лезо-аммонийные квас- цы	24H ₂ O	—	—	44,15	(25°)	—	—	—
H ₂ S	—	0,67	0,55	0,45	0,29	—	—	—
H ₃ BO ₃	—	2,66	3,57	5,04	8,72	14,81	23,62	40,3
KJ	—	127,9	136,1	144,2	160,0	176,0	192,0	209,0
KF	—	44,72	53,55	—	—	—	—	—
KF	4H ₂ O	—	—	94,93	108,1	—	—	—
KF	2H ₂ O	—	—	—	—	142,2	150,1	—
KBr	—	34,5	—	39,7	43,2	46,6	48,8	51,2
KCl	—	22,2	23,8	25,5	28,7	31,3	33,8	36,0
KBrO ₃	—	3,0	4,5	6,4	11,7	18,6	25,3	33,2
NH ₄ F	—	50,0	—	—	—	—	—	—
NH ₄ Cl	—	23,0	25,0	27,0	31,4	35,6	39,6	43,6
NH ₄ CNS	—	119,4	143,9	170,2	—	—	—	—
(NH ₄) ₂ C ₂ O ₄	H ₂ O	2,4	3,2	4,5	—	—	—	—
NH ₄ HCO ₃	—	11,9	15,8	21,0	24,2	31,0	—	—
NH ₄ NO ₃	—	54,2	59,1	63,9	74,8	80,4	86,2	91,0
(NH ₄) ₂ SO ₄	—	41,4	42,2	43,0	44,8	46,8	48,8	50,8
NH ₄ VO ₃	—	—	—	4,8	13,2	30,5	—	—
NaJ	2H ₂ O	61,4	62,8	64,2	67,2	72,0	—	—
NaF	—	3,53	4,01	4,17	4,40	4,68	4,89	5,08
NaBr	2H ₂ O	44,3	—	47,5	51,4	54,1	54,2	54,8
NaCl	—	35,7	35,8	36,0	36,6	37,3	38,4	39,8
NaBrO ₃	—	27,5	—	34,5	50,2	62,5	75,7	90,9
NaJO ₃	H ₂ O	2,5	—	9,0	13,3	19,8	—	—
NaOH	—	—	34,0	52,2	56,3	63,5	75,5	77,6
Na ₂ S	9H ₂ O	—	13,4	15,8	22,2	28,1	32,9	—
Na ₂ SO ₄	10H ₂ O	4,5	8,2	16,1	—	—	—	—
Na ₂ SO ₄	—	—	—	—	48,8	45,3	43,7	42,5
Na ₂ SO ₃	7H ₂ O	13,9	20,0	26,9	28,0	28,8	28,3	—
Na ₂ S ₂ O ₃	5H ₂ O	34,4	37,9	41,2	50,7	67,4	71,3	72,7
Na ₂ CO ₃	10H ₂ O	7,0	12,5	21,5	33,2	31,7	—	31,0
NaHCO ₃	—	6,9	8,15	9,6	12,7	16,4	разлагается	
Na ₂ CrO ₄	10H ₂ O	31,70	50,17	88,7	—	—	—	—

Формула вещества	Крис- талли- зацион- ная вода	Температура						
		0°	10°	20°	40°	60°	80°	100°
NaNO_2	—	41,9	43,8	45,8	49,6	—	57,0	62,0
NaNO_3	—	42,2	44,5	46,8	51,2	55,5	59,7	64,5
$\text{NaC}_2\text{H}_3\text{O}_2$	$3\text{H}_2\text{O}$	26,6	29,0	31,7	39,5	58,2	60,5	63,0
$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$	$10\text{H}_2\text{O}$	1,9	2,4	4,1	8,8	15,1	—	—
$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$	$5\text{H}_2\text{O}$	—	—	—	—	—	31,2	55,2
Na_2HPO_4	$12\text{H}_2\text{O}$	1,8	3,7	7,2	35,6	47,6	49,3	51,0
NaVO_3	—	—	—	—	26,23	32,97	—	—
$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$	$6\text{H}_2\text{O}$	21,8	24,2	27,4	—	35,4	38,7	44,0
NiSO_4	$7\text{H}_2\text{O}$	27,22	32,0	—	—	—	—	—
NiCl_2	$6\text{H}_2\text{O}$	34,5	36,0	37,9	42,3	44,8	—	46,4
$\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$	$3\text{H}_2\text{O}$	—	45,6 (15°)	55,0 (25°)	—	—	—	—
$\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$	—	26,7	30,8	34,3	41,0	46,8	51,8	56,0
SO_2 (760 мм рт. ст.) . . .	—	22,83	16,21	11,29	5,41	—	—	—
ZnSO_4	$7\text{H}_2\text{O}$	29,4	32,0	—	—	—	46,2	100,0
Органические кислоты								
Бензойная $\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_2$	—	0,17	0,21	0,29	0,55	1,15	—	—
Винная $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6$	—	53,5	55,8	58,2	63,8	68,°	73,2	77,5
Щавелевая $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$	$2\text{H}_2\text{O}$	3,42	6,08	8,69	17,7	30,7	45,8	54,8
Янтарная $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_4$	—	2,72	4,31	6,28	13,9	26,4	41,5	54,7

Таблица VI

Концентрация и плотность водных растворов некоторых солей при 20°

Весовой %	KCl	NaCl	NH ₄ Cl	BaCl ₂ · ·2H ₂ O	K ₂ SO ₄	Na ₂ SO ₄	(NH ₄) ₂ SO ₄	KNO ₃	NaNO ₃	NH ₄ NO ₃	K ₂ CO ₃	Na ₂ CO ₃
1	1,0046	1,0053	1,0013	1,0073	1,0063	1,0073	1,0041	1,0045	1,0049	1,0023	1,0072	1,0085
2	1,0110	1,0125	1,0045	1,0147	1,0145	1,0164	1,0101	1,0108	1,0117	1,0064	1,0163	1,0190
3	1,0175	—	—	1,0222	1,0227	1,0256	—	1,0171	—	—	1,0254	1,0294
4	1,0239	1,0268	1,0107	1,0298	1,0310	1,0348	1,0220	1,0234	1,0254	1,0147	1,0345	1,0398
5	1,0304	—	—	1,0374	1,0393	1,0441	—	1,0299	—	—	1,0437	1,0502
6	1,0369	1,0413	1,0168	1,0452	1,0477	1,0535	1,0338	1,0363	1,0392	1,0230	1,0529	1,0606
7	1,0435	—	—	1,0530	1,0531	1,0629	—	1,0429	—	—	1,0622	1,0711
8	1,0500	1,0559	1,0227	1,0610	1,0646	1,0724	1,0456	1,0494	1,0532	1,0313	1,0715	1,0816
9	1,0567	—	—	1,0692	1,0731	1,0819	—	1,0560	—	—	1,0809	1,0922
10	1,0633	1,0707	1,0286	1,0776	1,0817	1,0915	1,0574	1,0627	1,0674	1,0397	1,0904	1,1029
12	1,0768	1,0857	1,0344	1,0947	—	1,1109	1,0691	1,0762	1,0819	1,0482	1,1096	1,1244
14	1,0905	1,1009	1,0401	1,1122	—	1,1306	1,0808	1,0899	1,0967	1,0567	1,1291	1,1463
16	1,1043	1,1162	1,0457	1,1302	—	1,1506	1,0924	1,1039	1,1118	1,0653	1,1490	—
18	1,1185	1,1319	1,0512	1,1488	—	—	1,1039	1,1181	1,1272	1,0740	1,1692	—
20	1,1328	1,1478	1,0567	1,1683	—	—	1,1154	1,1326	1,1429	1,0828	1,1898	—
22	1,1474	1,1640	1,0621	1,1884	—	—	1,1269	1,1473	1,1589	1,0916	1,2107	—
24	1,1623	1,1804	1,0674	1,2090	—	—	1,1383	1,1623	1,1752	1,1005	1,2320	—
26	—	1,1972	1,0726	1,2304	—	—	1,1496	—	1,1917	1,1095	1,2536	—
28	—	—	—	1,2523	—	—	1,1609	—	1,2085	1,1186	1,2756	—
30	—	—	—	1,2750	—	—	1,1721	—	1,2256	1,1277	1,2979	—
35	—	—	—	—	—	—	1,2000	—	1,2701	1,1512	1,3548	—
40	—	—	—	—	—	—	1,2277	—	1,3175	1,1754	1,4141	—
45	—	—	—	—	—	—	1,2552	—	1,3683	1,2003	1,4759	—
50	—	—	—	—	—	—	1,2825	—	—	1,2258	1,5404	—
55	—	—	—	—	—	—	—	—	—	1,2520	1,5673	—

Таблица VII

Концентрация и плотность главных кислот и щелочей при 20°

Весовой %,	Плотность					
	H ₂ SO ₄	HNO ₃	HCl	KOH	NaOH	NH ₃
1	1,0051	1,0036	1,0032	1,0093	1,0095	0,9939
2	1,0118	1,0091	1,0082	1,0187	1,0207	0,9895
3	1,0184	1,0146	1,0132	1,0280	1,0318	0,9852
4	1,0250	1,0201	1,0181	1,0374	1,0428	0,9811
5	1,0317	1,0256	1,0230	1,0468	1,0538	0,9770
6	1,0385	1,0312	1,0279	1,0561	1,0648	0,9730
7	1,0453	1,0369	1,0327	1,0655	1,0758	0,9690
8	1,0522	1,0427	1,0376	1,0749	1,0869	0,9651
9	1,0591	1,0485	1,0425	1,0844	1,0979	0,9612
10	1,0661	1,0543	1,0474	1,0939	1,1089	0,9575
11	1,0731	1,0602	1,0526	1,1035	1,1199	0,9539
12	1,0802	1,0661	1,0574	1,1130	1,1309	0,9501
13	1,0874	1,0721	1,0624	1,1216	1,1419	0,9466
14	1,0947	1,0781	1,0675	1,1312	1,1530	0,9430
15	1,1020	1,0842	1,0725	1,1420	1,1641	0,9398
16	1,1094	1,0903	1,0776	1,1517	1,1751	0,9362
17	1,1168	1,0964	1,0827	1,1615	1,1861	0,9329
18	1,1243	1,1026	1,0878	1,1713	1,1972	0,9295
19	1,1318	1,1088	1,0929	1,1812	1,2082	0,9261
20	1,1394	1,1150	1,0980	1,1910	1,2191	0,9229
21	1,1471	1,1213	1,1031	1,2011	1,2301	0,9195
22	1,1548	1,1276	1,1083	1,2110	1,2411	0,9164
23	1,1626	1,1340	1,1135	1,2212	1,2520	0,9131
24	1,1704	1,1404	1,1187	1,2314	1,2629	0,9101
25	1,1783	1,1469	1,1239	1,2416	1,2738	0,9070
26	1,1862	1,1534	1,1290	1,2518	1,2848	0,9040
27	1,1942	1,1600	1,1342	1,2621	1,2956	0,9010
28	1,2023	1,1666	1,1392	1,2726	1,3064	0,8980
29	1,2104	1,1733	1,1443	1,2830	1,3172	0,8950
30	1,2185	1,1800	1,1493	1,2935	1,3279	0,8920
31	1,2267	1,1867	1,1544	1,3042	1,3385	0,8890
32	1,2349	1,1934	1,1593	1,3148	1,3490	0,8860
33	1,2432	1,2002	1,1643	1,3256	1,3594	0,8828
34	1,2515	1,2071	1,1691	1,3363	1,3696	0,8799
35	1,2599	1,2140	1,1741	1,3472	1,3799	0,8765
36	1,2684	1,2205	1,1789	1,3581	1,3900	—
37	1,2769	1,2270	1,1837	1,3692	1,4001	—
38	1,2855	1,2335	1,1885	1,3802	1,4101	—
39	1,2941	1,2399	1,1933	1,3913	1,4201	—
40	1,3028	1,2463	1,1980	1,4025	1,4300	—
41	1,3116	1,2527	—	1,4137	1,4398	—
42	1,3205	1,2591	—	1,4249	1,4494	—
43	1,3294	1,2655	—	1,4363	1,4590	—
44	1,3384	1,2719	—	1,4478	1,4685	—
45	1,3476	1,2783	—	1,4593	1,4779	—
46	1,3569	1,2847	—	1,4708	1,4873	—
47	1,3663	1,2911	—	1,4825	1,4970	—
48	1,3758	1,2975	—	1,4943	1,5065	—
49	1,3854	1,3040	—	1,5061	1,5159	—
50	1,3951	1,3100	—	1,5179	1,5253	—

Весовый %,	Плотность					
	H ₂ SO ₄	HNO ₃	HCl	KOH	NaOH	NH ₃
51	1,4049	1,3160	—	1,5299	—	—
52	1,4148	1,3219	—	1,5419	—	—
53	1,4248	1,3278	—	—	—	—
54	1,4350	1,3386	—	—	—	—
55	1,4453	1,3393	—	—	—	—
56	1,4557	1,3449	—	—	—	—
57	1,4662	1,3505	—	—	—	—
58	1,4768	1,3560	—	—	—	—
59	1,4875	1,3614	—	—	—	—
60	1,4983	1,3667	—	—	—	—
61	1,5091	1,3719	—	—	—	—
62	1,5200	1,3769	—	—	—	—
63	1,5310	1,3818	—	—	—	—
64	1,5421	1,3866	—	—	—	—
65	1,5533	1,3913	—	—	—	—
66	1,5646	1,3959	—	—	—	—
67	1,5760	1,4004	—	—	—	—
68	1,5874	1,4048	—	—	—	—
69	1,5989	1,4091	—	—	—	—
70	1,6005	1,4134	—	—	—	—
71	1,6221	1,4176	—	—	—	—
72	1,6338	1,4218	—	—	—	—
73	1,6456	1,4258	—	—	—	—
74	1,6574	1,4298	—	—	—	—
75	1,6692	1,4337	—	—	—	—
76	1,6810	1,4375	—	—	—	—
77	1,6927	1,4413	—	—	—	—
78	1,7043	1,4450	—	—	—	—
79	1,7158	1,4486	—	—	—	—
80	1,7272	1,4521	—	—	—	—
81	1,7383	1,4555	—	—	—	—
82	1,7491	1,4589	—	—	—	—
83	1,7594	1,4622	—	—	—	—
84	1,7693	1,4655	—	—	—	—
85	1,7786	1,4686	—	—	—	—
86	1,7872	1,4716	—	—	—	—
87	1,7951	1,4745	—	—	—	—
88	1,8022	1,4773	—	—	—	—
89	1,8087	1,4800	—	—	—	—
90	1,8144	1,4826	—	—	—	—
91	1,8195	1,4850	—	—	—	—
92	1,8240	1,4873	—	—	—	—
93	1,8279	1,4892	—	—	—	—
94	1,8312	1,4912	—	—	—	—
95	1,8337	1,4932	—	—	—	—
96	1,8355	1,4952	—	—	—	—
97	1,8364	1,4974	—	—	—	—
98	1,8361	1,5008	—	—	—	—
99	1,8342	1,5056	—	—	—	—
100	1,8305	1,5129	—	—	—	—

Таблица VIII

Плотность известкового молока и содержание в нем CaO и Ca(OH)_2

Плот- ность $\frac{20}{\text{С}}$	Содержание CaO , г		Ca(OH)_2 , весовой %	Плот- ность $\frac{20}{\text{С}}$	Содержание CaO , г		Ca(OH)_2 , весовой %
	в 100 г	в 1 л			в 100 г	в 1 л	
1,009	0,99	10	1,31	1,119	14,30	160	18,90
1,017	1,96	20	2,59	1,126	15,10	170	19,95
1,025	2,93	30	3,87	1,133	15,89	180	21,00
1,032	3,88	40	5,13	1,140	16,67	190	22,03
1,039	4,81	50	6,36	1,148	17,43	200	23,03
1,046	5,74	60	7,58	1,155	18,19	210	24,04
1,054	6,65	70	8,79	1,162	18,94	220	25,03
1,061	7,54	80	9,96	1,169	19,68	230	26,01
1,068	8,43	90	11,14	1,176	20,41	240	26,95
1,075	9,30	100	12,29	1,184	21,12	250	27,91
1,083	10,16	110	13,43	1,191	21,84	260	28,86
1,090	11,01	120	14,55	1,198	22,55	270	29,80
1,097	11,86	130	15,67	1,205	23,24	280	30,71
1,104	12,68	140	16,76	1,213	23,92	290	31,61
1,111	13,50	150	17,84	1,220	24,60	300	32,51

Таблица IX

Плотность и концентрация водных растворов H_3PO_4 при 20°

Плотность	Содержание H_3PO_4		Содержание P_2O_5 , весовой %
	весовой %	г/л	
1,0038	1	10,04	0,72
1,0092	2	20,18	1,45
1,0200	4	40,80	2,90
1,0309	6	61,85	4,35
1,0420	8	83,56	5,80
1,0532	10	105,30	7,24
1,0647	12	127,80	8,70
1,0764	14	150,70	10,14
1,0884	16	174,10	11,60
1,1008	18	198,10	13,04
1,1134	20	222,70	14,49
1,1263	22	247,80	15,94
1,1395	24	273,50	17,39
1,1529	26	299,80	18,83
1,1665	28	326,60	20,28
1,1805	30	354,20	21,73
1,216	35	425,60	25,35
1,254	40	501,60	28,98
1,293	45	581,90	32,60
1,335	50	667,50	36,22
1,379	55	758,50	39,84
1,426	60	855,60	43,46
1,475	65	958,80	47,09
1,526	70	1068,00	50,71
1,579	75	1184,00	54,33
1,633	80	1306,00	57,95
1,689	85	1436,00	61,57
1,746	90	1571,00	65,20
1,770	92	1628,00	66,64
1,794	94	1686,00	68,09
1,819	96	1746,00	69,54
1,844	98	1807,00	70,99
1,870	100	1870,00	72,44

Таблица X

Плотность и концентрация уксусной кислоты при 20°

Плотность	Содержание CH ₃ COOH		Нормаль- ность	Плотность	Содержание CH ₃ COOH		Нормаль- ность
	весовой %	г/л			весовой %	г/л	
0,9996	1	10,00	0,17	1,0372	29	300,80	5,01
1,0012	2	20,02	0,33	1,0383	30	311,50	5,19
1,0026	3	30,08	0,50	1,0394	31	322,20	5,37
1,0041	4	40,16	0,67	1,0405	32	333,00	5,55
1,0055	5	50,28	0,87	1,0416	33	343,80	5,73
1,0069	6	60,41	1,01	1,0426	34	354,60	5,91
1,0084	7	70,58	1,18	1,0437	35	365,30	6,09
1,0098	8	80,78	1,35	1,0448	36	376,20	6,27
1,0111	9	91,00	1,52	1,0458	37	387,00	6,45
1,0126	10	101,30	1,69	1,0468	38	397,80	6,63
1,0140	11	111,50	1,86	1,0478	39	408,70	6,81
1,0154	12	121,80	2,03	1,0488	40	419,50	6,99
1,0168	13	132,10	2,20	1,0498	41	430,40	7,17
1,0181	14	142,50	2,38	1,0507	42	441,30	7,36
1,0195	15	152,90	2,55	1,0516	43	452,20	7,54
1,0208	16	163,30	2,72	1,0525	44	463,10	7,72
1,0222	17	173,70	2,90	1,0534	45	474,00	7,90
1,0235	18	184,20	3,07	1,0543	46	484,90	8,08
1,0248	19	194,80	3,25	1,0551	47	495,90	8,27
1,0261	20	205,30	3,42	1,0559	48	506,80	8,45
1,0274	21	215,80	3,60	1,0567	49	517,70	8,63
1,0287	22	226,30	3,77	1,0575	50	528,80	8,81
1,0299	23	236,90	3,95	1,0583	51	537,70	9,00
1,0312	24	247,50	4,13	1,0590	52	550,70	9,18
1,0324	25	258,20	4,30	1,0597	53	561,60	9,36
1,0336	26	268,20	4,47	1,0604	54	572,60	9,54
1,0348	27	279,40	4,66	1,0611	55	583,60	9,73
1,0360	28	290,10	4,84	1,0618	56	594,60	9,91
1,0624	57	605,60	10,09	1,0700	79	845,30	14,09
1,0630	58	616,60	10,28	1,0699	80	856,00	14,47
1,0636	59	627,60	10,46	1,0698	81	866,60	14,44
1,0642	60	638,50	10,64	1,0696	82	877,20	14,62
1,0648	61	649,50	10,83	1,0694	83	887,80	14,80
1,0653	62	660,50	11,01	1,0691	84	898,20	14,99
1,0658	63	671,50	11,19	1,0688	85	908,60	15,14
1,0663	64	682,40	11,37	1,0684	86	918,90	15,32
1,0667	65	693,30	11,56	1,0679	87	929,20	15,49
1,0671	66	704,30	11,74	1,0674	88	939,40	15,66
1,0675	67	715,20	11,96	1,0668	89	949,50	15,83
1,0679	68	726,10	12,10	1,0660	90	959,40	15,99
1,0683	69	737,10	12,29	1,0652	91	969,30	16,16
1,0686	70	748,00	12,47	1,0643	92	979,20	16,32
1,0689	71	758,80	12,65	1,0632	93	988,70	16,48
1,0691	72	769,70	12,85	1,0620	94	998,20	16,64
1,0693	73	780,60	13,01	1,0606	95	1007,00	16,80
1,0695	74	791,40	13,19	1,0589	96	1016,00	16,90

Продолжение табл. X

Плотность	Содержание CH ₃ COOH		Нормаль- ность	Плотность	Содержание CH ₃ COOH		Нормаль- ность
	весовой %	г/л			весовой %	г/л	
1,0697	75	802,20	13,37	1,0570	97	1025,00	17,10
1,0699	76	813,10	13,55	1,0549	98	1034,00	17,20
1,0700	77	823,80	13,73	1,0525	99	1042,00	17,30
1,0700	78	834,60	13,91	1,0498	100	1050,00	17,50

Примечание. Пл. 1,0498—1,0700 соответствует двум концентрациям уксусной кислоты — больше и меньше 78%. Чтобы установить какой концентрации CH₃COOH соответствует плотность испытуемой пробы в этом пределе, прибавляют к пробе немного дистиллированной воды. Если при разбавлении плотность раствора увеличивается, содержание CH₃COOH больше 78%, если уменьшается — концентрация уксусной кислоты меньше 78%.

Таблица XI

Плотность и концентрация водных растворов хлорной кислоты при 20°

Плотность	Содержание HClO_4		Плотность	Содержание HClO_4	
	весовой %	моль/л		весовой %	моль/л
1,005	1,00	0,1004	1,320	42,02	5,521
1,020	3,61	0,3665	1,340	43,89	5,854
1,030	5,25	0,5383	1,355	45,26	6,104
1,040	6,88	0,7122	1,370	46,61	6,356
1,060	10,06	1,061	1,375	47,05	6,439
1,065	10,83	1,148	1,390	48,37	6,692
1,095	15,28	1,665	1,400	49,23	6,948
1,100	16,00	1,752	1,410	50,10	7,032
1,120	18,88	2,105	1,430	51,71	7,360
1,130	20,26	2,279	1,435	52,11	7,443
1,200	29,26	3,495	1,450	53,27	7,689
1,205	29,86	2,582	1,460	54,03	7,852
1,210	30,45	3,667	1,475	55,17	8,100
1,220	31,61	3,839	1,490	56,31	8,352
1,230	32,74	4,008	1,500	57,06	8,519
1,240	33,85	4,178	1,540	60,04	9,203
1,250	34,95	4,349	1,555	61,15	9,290
1,255	35,49	4,433	1,580	63,00	9,908
1,240	36,03	4,519	1,600	64,50	10,27
1,280	38,10	4,854	1,660	69,02	11,40
1,300	40,10	5,189	1,675	70,15	11,70

Плотность и концентрация водных растворов этилового спирта при 20°

Плотность	Содержание C_2H_5OH		Плотность	Содержание C_2H_5OH	
	объемный %	весовой %		объемный %	весовой %
0,9982	0	0	0,9302	50	42,4
0,9967	1	0,82	0,9282	51	43,4
0,9953	2	1,58	0,9262	52	44,3
0,9938	3	2,41	0,9241	53	45,3
0,9924	4	3,20	0,9221	54	46,2
0,9910	5	4,02	0,9200	55	47,2
0,9897	6	4,81	0,9179	56	48,1
0,9884	7	5,62	0,9157	57	49,1
0,9872	8	6,39	0,9136	58	50,1
0,9859	9	7,25	0,9114	59	51,1
0,9847	10	8,05	0,9092	60	52,1
0,9835	11	8,87	0,9069	61	53,1
0,9824	12	9,63	0,9046	62	54,1
0,9812	13	10,5	0,9023	63	55,1
0,9801	14	11,3	0,9000	64	56,1
0,9790	15	12,1	0,8976	65	57,2
0,9779	16	12,9	0,8952	66	58,2
0,9768	17	13,7	0,8929	67	59,2
0,9757	18	14,6	0,8940	68	60,3
0,9746	19	15,4	0,8880	69	61,3
0,9736	20	16,2	0,8855	70	62,4
0,9725	21	17,1	0,8830	71	63,5
0,9714	22	17,9	0,8805	72	64,5
0,9703	23	18,7	0,8779	73	65,6
0,9692	24	19,6	0,8754	74	66,7
0,9681	25	20,4	0,8729	75	67,8
0,9670	26	21,2	0,8701	76	69,0
0,9658	27	22,1	0,8675	77	70,0
0,9647	28	22,9	0,8648	78	71,2
0,9635	29	23,7	0,8621	79	72,3
0,9622	30	24,6	0,8593	80	73,5
0,9610	31	25,5	0,8565	81	74,6
0,9597	32	26,3	0,8537	82	75,8
0,9584	33	27,2	0,8508	83	77,0
0,9570	34	28,1	0,8479	84	78,2
0,9556	35	28,9	0,8449	85	79,4
0,9542	36	29,8	0,8419	86	80,6
0,9527	37	30,7	0,8388	87	81,9
0,9512	38	31,5	0,8357	88	83,1
0,9496	39	32,4	0,8325	89	84,4
0,9480	40	33,3	0,8293	90	85,6
0,9464	41	34,2	0,8259	91	87,0
0,9447	42	35,1	0,8225	92	88,3
0,9431	43	36,0	0,8189	93	89,6
0,9413	44	36,9	0,8153	94	91,0
0,9395	45	37,8	0,8114	95	92,4
0,9377	46	38,7	0,8075	96	93,8
0,9359	47	39,6	0,8033	97	95,3
0,9340	48	40,1	0,7989	98	96,8
0,9321	49	41,5	0,7943	99	98,4
			0,7893	100	100,0

Приготовление смесей этилового спирта с водой путем разбавления

Требуемая концен- трация (в объем- ных % при 20°)	Концентрация разбавляемого спирта (в объемных % при 20°)																	
	100	95	90	85	80	75	70	65	60	55	50	45	40	35	30	25	20	10
90	90,0	94,7	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
85	85,0	89,5	94,4	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
80	80,0	84,2	88,9	94,1	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
75	75,0	78,9	83,3	88,2	93,8	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
70	70,0	73,7	77,8	82,4	87,5	93,3	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
65	65,0	68,4	72,2	76,5	81,3	86,7	92,9	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
60	60,0	63,2	67,7	70,6	75,0	80,0	85,7	92,3	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
55	55,0	57,9	61,1	64,7	68,8	73,3	78,6	84,6	91,7	—	—	—	—	—	—	—	—	—
50	50,0	52,6	55,6	58,8	62,5	66,7	71,4	76,9	83,3	90,9	—	—	—	—	—	—	—	—
45	45,0	47,4	50,0	52,9	56,3	60,0	64,3	69,2	75,0	81,8	90,0	—	—	—	—	—	—	—
40	40,0	42,1	44,4	47,1	50,0	53,3	57,1	61,5	66,7	72,7	80,0	88,9	—	—	—	—	—	—
35	35,0	36,8	38,9	41,2	43,8	46,7	50,0	53,8	58,3	63,6	70,0	77,8	87,5	—	—	—	—	—
30	30,0	31,6	33,3	35,3	37,5	40,0	42,9	46,2	50,0	54,5	60,0	66,7	75,0	85,7	—	—	—	—
25	25,0	26,3	27,8	29,4	31,3	33,3	35,7	38,5	41,7	45,5	50,0	55,6	62,5	71,4	83,3	—	—	—
20	20,0	21,1	22,2	23,5	25,0	26,7	28,6	30,8	33,3	36,4	40,0	44,4	50,0	57,1	66,7	80,0	—	—
15	15,0	15,8	16,7	17,6	18,8	20,0	21,4	23,1	25,0	27,3	30,0	33,3	37,5	42,9	50,0	60,0	75,0	—
10	10,0	10,5	11,1	11,8	12,5	13,3	14,3	15,4	16,7	18,2	20,0	22,2	25,0	28,6	33,3	40,0	50,0	—
5	5,0	5,3	5,6	5,9	6,3	6,7	7,1	7,7	8,3	9,1	10,0	11,1	12,5	14,3	16,7	20,0	25,0	50,0

Примечание. Приведенные в таблице цифры показывают, сколько мл спирта той или иной концентрации надо взять, чтобы, доведя объем водой до 100 мл, получить раствор требуемой концентрации.

Таблица XIV
Фосфатно-буферные смеси Мак-Ильвена

pH	Смешивают мл	
	0,2 M \times $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \times$ $\times 2\text{H}_2\text{O}$	0,1 M лимонной к-ты
2,2	0,40	19,60
2,4	1,24	18,76
2,6	2,18	17,82
2,8	3,17	16,83
3,0	4,11	15,89
3,2	4,94	15,06
3,4	5,70	14,30
3,6	6,44	13,56
3,8	7,10	12,90
4,0	7,71	12,29
4,2	8,28	11,72
4,4	8,82	11,18
4,6	9,35	10,65
4,8	9,86	10,14
5,0	10,30	9,70
5,2	10,72	9,28
5,4	11,15	8,85
5,6	11,60	8,40
5,8	12,09	7,91
6,0	12,63	7,37
6,2	13,22	6,78
6,4	13,85	6,15
6,6	14,55	5,45
6,8	15,45	4,55
7,0	16,47	3,53
7,2	17,39	2,61
7,4	18,17	1,83
7,6	18,73	1,27
7,8	19,15	0,85
8,0	19,45	0,55

Таблица XV
Буферные смеси CH_3COOH
и $\text{CH}_3\text{COONH}_4$

pH	0,2 н. CH_3COOH	0,2 н. NH_4OH
3,0	99,24	0,76
3,4	93,40	6,60
3,8	88,20	11,80
4,2	80,20	19,80
4,6	66,00	34,00
5,0	58,60	41,40
5,4	54,60	45,40
5,8	50,90	49,10
6,2	50,40	49,60
6,6	50,30	49,70
7,0	50,00	50,00
7,4	48,40	51,60
7,8	47,80	52,20
8,2	46,40	53,60
8,6	44,70	55,30
9,0	41,00	59,00
9,4	34,00	66,00
9,8	28,80	76,20
10,2	16,00	84,00
10,6	9,80	90,20
11,0	2,48	97,52

Примечание. Смешивают указанные в таблице объемы 0,2 н. растворов CH_3COOH и NH_4OH и разбавляют водой до объема 200 мл.

Таблица XVI

Буферные смеси CH_3COOH и CH_3COONa

pH	Уксусная кислота 1,0 н., мл	pH	Уксусная кислота 1,0 н., мл	pH	Уксусная кислота 1,0 н., мл
3,8	421,5	4,67	100,0	5,5	57,4
3,9	345,1	4,7	96,8	5,6	55,9
4,0	284,4	4,8	87,2	5,7	54,7
4,1	236,2	4,9	79,5	5,8	53,7
4,2	197,9	5,0	73,4	5,9	53,0
4,3	167,4	5,1	68,6	6,0	52,3
4,4	143,3	5,2	64,8	6,1	51,9
4,5	124,1	5,3	61,7	6,2	51,5
4,6	108,9	5,4	59,3	6,3	51,2

Примечание. Для приготовления буферных растворов с нужным значением pH отмеривают указанный объем 1,0 н. раствора уксусной кислоты, прибавляют 50,0 мл 1,0 н. раствора NaOH, разбавляют дистиллированной водой до 500 мл и перемешивают.

Таблица XVII

Универсальная буферная смесь (количество мл 0,1 н. раствора HCl на 20 мл основного цитратно-фосфатно-боратного раствора + дистиллированная вода до объема 100 мл)

pH	,00	,10	,20	,30	,40	,50	,60	,70	,80	,90
2	73,30	70,35	67,85	65,70	63,85	62,25	60,80	59,55	58,45	57,40
3	56,50	55,70	54,95	54,30	53,70	53,20	52,65	52,10	51,55	51,02
4	50,50	49,97	49,45	48,90	48,35	47,80	47,26	46,76	46,22	45,68
5	45,18	44,60	44,05	43,50	42,94	42,36	41,80	41,23	40,61	40,00
6	39,42	38,74	38,09	37,45	36,74	36,06	35,36	34,65	33,92	33,25
7	32,65	31,98	31,45	30,83	30,35	29,87	29,43	29,05	28,68	28,33
8	28,02	27,69	27,45	27,25	26,90	26,60	26,10	25,63	24,90	24,33
9	23,75	23,05	22,38	21,72	21,12	20,52	19,94	19,37	18,81	18,35
10	17,92	17,43	16,97	16,64	16,36	16,15	15,95	15,70	15,40	15,02
11	14,52	13,93	13,20	12,30	11,23	10,00	8,40	6,60	4,70	2,60
12	0,40	—	—	—	—	—	—	—	—	—

Примечание. Цитратно-фосфатно-боратный раствор готовят следующим образом. В мерной колбе емкостью 1 л, растворяют 70 г х. ч. лимонной кислоты в бидистиллированной воде без CO_2 , чтобы получить 0,033 М раствор. В другой колбе такой же емкости готовят 0,05 М раствор фосфорной кислоты (35 мл 85%-ной H_3PO_4 на 1 л). Содержание лимонной и фосфорной кислот в приготовленных растворах проверяют титрованием 1,0 н. раствором NaOH по фенолфталеину. В третью мерную колбу емкостью 1 л вносят такие количества того и другого раствора, которые соответствуют 100 мл 1,0 н. раствора NaOH, затем добавляют 3,54 г борной кислоты и приливают 343 мл 1,0 н. раствора NaOH. Доводят водой до метки, хорошо перемешивают и получают основной цитратно-фосфатно-боратный раствор.

Для получения буферной смеси с требуемым значением pH отмеривают бюреткой 20 мл основного раствора в мерную колбочку емкостью 100 мл, приливают соответствующее количество (указанное в таблице) 0,1 н. раствора HCl, доводят раствор дистиллированной водой до метки и хорошо перемешивают.

Таблица XVIII

Приблизительное значение рН растворов некоторых кислот и щелочей
различной нормальности (по С. Д. Бескову, 1932)

Нормаль- ность р-ра	Соля- ная к-та	Серная к-та	Уксус- ная к-та	Лимон- ная к-та	Вин- ная к-та	Едкое кали	Едкий натр	Аммиак	Гидрат окси- кальция или бария
2,0	0,14	0,02	2,22	1,44	1,38	14,12	14,06	11,78	—
1,0	0,10	0,01	2,43	1,57	1,54	13,91	13,88	11,62	—
0,8	0,18	0,09	2,47	1,64	1,58	13,83	13,80	11,58	—
0,6	0,28	0,20	2,52	1,72	1,66	13,71	13,69	11,52	—
0,5	0,36	0,27	2,55	1,74	1,68	13,64	13,62	11,48	—
0,4	0,45	0,36	2,62	1,80	1,70	13,55	13,53	11,43	—
0,2	0,74	0,64	2,74	1,92	1,85	13,26	13,26	11,27	—
0,1	1,02	0,92	2,89	2,04	2,00	12,98	12,97	11,12	—
0,08	1,12	1,00	2,92	2,09	2,06	12,89	12,88	11,08	—
0,06	1,24	1,12	2,99	2,16	2,14	12,76	12,76	11,01	—
0,05	1,32	1,19	3,02	2,20	2,18	12,69	12,68	10,97	12,60
0,04	1,41	1,28	3,08	2,26	2,24	12,59	12,58	10,93	12,51
0,02	1,70	1,54	3,22	2,43	2,41	12,30	12,30	10,77	12,23
0,01	2,00	1,80	3,38	2,60	2,57	12,00	12,00	10,62	11,95
0,008	2,10	1,88	3,42	2,66	2,62	11,90	11,90	10,57	11,85
0,006	2,22	2,00	3,49	2,74	2,70	11,78	11,78	10,51	11,74
0,005	2,30	2,07	3,52	2,77	2,74	11,70	11,70	10,46	11,66
0,004	2,40	2,15	3,58	2,85	2,80	11,60	11,60	10,42	11,57
0,002	2,70	2,42	3,74	3,05	3,00	11,30	11,30	10,26	11,28
0,001	3,00	2,70	3,89	3,22	3,15	11,00	11,00	10,11	11,00

Таблица XIX

Пересчетные коэффициенты некоторых элементов и их соединений

1. Азот

4,427	$\text{NO}_3 \longleftrightarrow \text{N}$	0,226
3,284	$\text{NO}_2 \longleftrightarrow \text{N}$	0,304
1,288	$\text{NH}_4 \longleftrightarrow \text{N}$	0,776
1,216	$\text{NH}_3 \longleftrightarrow \text{N}$	0,822
3,819	$\text{NH}_4\text{Cl} \longleftrightarrow \text{N}$	0,262
5,174	$\text{NH}_4\text{NO}_3 \longleftrightarrow \text{N}$	0,175
4,717	$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \longleftrightarrow \text{N}$	0,212
4,498	$\text{HNO}_3 \longleftrightarrow \text{N}$	0,222
2,502	$\text{NH}_4\text{OH} \longleftrightarrow \text{N}$	0,400
1,943	$\text{NH}_4\text{OH} \longleftrightarrow \text{NH}_4$	0,515
2,965	$\text{NH}_4\text{Cl} \longleftrightarrow \text{NH}_4$	0,337

2. Алюминий

1,890	$\text{Al}_2\text{O}_3 \longleftrightarrow \text{Al}$	0,529
0,298	$\text{Al}_2\text{O}_3 \longleftrightarrow \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$	3,356
0,153	$\text{Al}_2\text{O}_3 \longleftrightarrow \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$	6,537
0,107	$\text{Al}_2\text{O}_3 \longleftrightarrow \text{K}_2\text{SO}_4 \cdot \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$	9,307
0,417	$\text{Al}_2\text{O}_3 \longleftrightarrow \text{AlPO}_4$	2,393

3. Барий

4,485	$\text{BaCO}_3 \longleftrightarrow \text{CO}_2$	0,223
0,948	$\text{BaCO}_3 \longleftrightarrow \text{BaCl}_2$	1,055
0,846	$\text{BaCO}_3 \longleftrightarrow \text{BaSO}_4$	1,183
1,699	$\text{BaSO}_4 \longleftrightarrow \text{Ba}$	0,588
1,378	$\text{BaSO}_4 \longleftrightarrow \text{BaS}$	0,726

4. Водород

8,936	$\text{H}_2\text{O} \longleftrightarrow \text{H}$	0,112
7,937	$\text{O} \longleftrightarrow \text{H}$	0,126

5. Железо

1,430	$\text{Fe}_2\text{O}_3 \longleftrightarrow \text{Fe}$	0,699
1,111	$\text{Fe}_2\text{O}_3 \longleftrightarrow \text{FeO}$	0,900
0,492	$\text{Fe}_2\text{O}_3 \longleftrightarrow \text{FeCl}_3$	2,031
0,689	$\text{Fe}_2\text{O}_3 \longleftrightarrow \text{FeCO}_3$	1,451
0,399	$\text{Fe}_2\text{O}_3 \longleftrightarrow \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$	2,504
0,204	$\text{Fe}_2\text{O}_3 \longleftrightarrow \text{FeSO}_4(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	4,911
0,1424	$\text{Fe} \longleftrightarrow \text{FeSO}_4(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	7,021
0,201	$\text{Fe} \longleftrightarrow \text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	4,978
0,368	$\text{Fe} \longleftrightarrow \text{FeSO}_4$	2,720
0,777	$\text{Fe} \longleftrightarrow \text{FeO}$	1,286

6. Калий

1,205	$\text{K}_2\text{O} \longleftrightarrow \text{K}$	0,830
0,632	$\text{K}_2\text{O} \longleftrightarrow \text{KCl}$	1,583
0,339	$\text{K}_2\text{O} \longleftrightarrow \text{KClO}_4$	2,942
0,466	$\text{K}_2\text{O} \longleftrightarrow \text{KNO}_3$	2,147
0,681	$\text{K}_2\text{O} \longleftrightarrow \text{K}_2\text{CO}_3$	1,467
0,470	$\text{K}_2\text{O} \longleftrightarrow \text{KHCO}_3$	2,126

0,538	KCl	→	KClO ₄	1,858
1,907	KCl	→	K	0,524
2,228	K ₂ SO ₄	→	K	0,449
3,544	KClO ₄	→	K	0,282

7. Кальций

1,399	CaO	→	Ca	0,715
0,560	CaO	→	CaCO ₃	1,785
0,345	CaO	→	Ca(HCO ₃) ₂	2,891
0,757	CaO	→	Ca(OH) ₂	1,321
0,505	CaO	→	CaCl ₂	1,979
0,412	CaO	→	CaSO ₄	2,428
0,326	CaO	→	CaSO ₄ ·2H ₂ O	3,070
2,497	CaCO ₃	→	Ca	0,400
3,397	CaSO ₄	→	Ca	0,294
4,296	CaSO ₄ ·2H ₂ O	→	Ca	0,233

8. Кремний

2,140	SiO ₂	→	Si	0,467
0,790	SiO ₂	→	SiO ₃	1,266
0,654	SiO ₂	→	SiO ₄	1,533
0,769	SiO ₂	→	H ₂ SiO ₃	1,300
0,625	SiO ₂	→	Si(OH) ₄	1,600

9. Магний

1,658	MgO	→	Mg	0,603
0,362	MgO	→	Mg ₂ P ₂ O ₇	2,760
0,478	MgO	→	MgCO ₃	2,091
0,275	MgO	→	Mg(HCO ₃) ₂	3,630
0,339	MgO	→	MgSO ₄	2,986
3,467	MgCO ₃	→	Mg	0,288
4,950	MgSO ₄	→	Mg	0,202
3,916	MgCl ₂	→	Mg	0,255
4,577	Mg ₂ P ₂ O ₇	→	Mg	0,218

10. Марганец

1,291	MnO	→	Mn	0,774
0,899	MnO	→	Mn ₂ O ₃	1,113
0,930	MnO	→	Mn ₃ O ₄	1,075
0,500	MnO	→	Mn ₂ P ₂ O ₇	2,000
2,584	Mn ₂ P ₂ O ₇	→	Mn	0,387
2,749	MnSO ₄	→	Mn	0,364
1,437	Mn ₂ O ₃	→	Mn	0,696
1,388	Mn ₃ O ₄	→	Mn	0,720
1,583	MnO ₂	→	Mn	0,632

11. Натрий

1,348	Na ₂ O	→	Na	0,742
2,542	NaCl	→	Na	0,393
4,611	Na ₂ SO ₄	→	Na	0,217
3,654	NaHCO ₃	→	Na	0,274
3,088	Na ₂ SO ₄	→	Na	0,324
1,325	Na ₂ CO ₃	→	NaOH	0,755

0,631	$\text{Na}_2\text{CO}_3 \longleftrightarrow \text{NaHCO}_3$	1,585
1,340	$\text{Na}_2\text{SO}_4 \longleftrightarrow \text{Na}_2\text{CO}_3$	0,746
1,103	$\text{NaCl} \longleftrightarrow \text{Na}_2\text{CO}_3$	0,907
0,696	$\text{NaCl} \longleftrightarrow \text{NaHCO}_3$	1,437
1,228	$\text{NaCl} \longleftrightarrow \text{MgCl}_2$	0,815

12. Сера

2,497	$\text{SO}_3 \longleftrightarrow \text{S}$	0,400
2,916	$\text{BaSO}_4 \longleftrightarrow \text{SO}_3$	0,343
2,430	$\text{BaSO}_4 \longleftrightarrow \text{SO}_4$	0,411
7,281	$\text{BaSO}_4 \longleftrightarrow \text{S}$	0,137
2,380	$\text{BaSO}_4 \longleftrightarrow \text{H}_2\text{SO}_4$	0,420

13. Титан

1,668	$\text{TiO}_2 \longleftrightarrow \text{Ti}$	0,599
-------	----------------------------------------------	-------

14. Углерод

3,664	$\text{CO}_2 \longleftrightarrow \text{C}$	0,273
1,724	$\text{Гумус} \longleftrightarrow \text{C}$	0,579
0,471	$\text{Гумус} \longleftrightarrow \text{CO}_2$	2,153
1,364	$\text{CO}_3 \longleftrightarrow \text{CO}_2$	0,733
2,274	$\text{CaCO}_3 \longleftrightarrow \text{CO}_2$	0,440
1,842	$\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2 \longleftrightarrow \text{CO}_2$	0,543
2,409	$\text{Na}_2\text{CO}_3 \longleftrightarrow \text{CO}_2$	0,415
1,909	$\text{NaHCO}_3 \longleftrightarrow \text{CO}_2$	0,524
2,183	$(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3 \longleftrightarrow \text{CO}_2$	0,458
1,796	$\text{NH}_4\text{HCO}_3 \longleftrightarrow \text{CO}_2$	0,557
1,916	$\text{MgCO}_3 \longleftrightarrow \text{CO}_2$	0,552

15. Фосфор

2,291	$\text{P}_2\text{O}_5 \longleftrightarrow \text{P}$	0,436
3,593	$\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7 \longleftrightarrow \text{P}$	0,278
1,568	$\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7 \longleftrightarrow \text{P}_2\text{O}_5$	0,638
2,185	$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \longleftrightarrow \text{P}_2\text{O}_5$	0,458
1,718	$\text{AlPO}_4 \longleftrightarrow \text{P}_2\text{O}_5$	0,582
2,125	$\text{FePO}_4 \longleftrightarrow \text{P}_2\text{O}_5$	0,470

16. Хлор

1,028	$\text{HCl} \longleftrightarrow \text{Cl}$	0,972
1,649	$\text{NaCl} \longleftrightarrow \text{Cl}$	0,606
2,102	$\text{KCl} \longleftrightarrow \text{Cl}$	0,476
1,343	$\text{MgCl}_2 \longleftrightarrow \text{Cl}$	0,745

Таблица XX

Состав некоторых химико-лабораторных стекол (в весовых %)

Наименование стекол	SiO ₂	B ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	ZrO ₂	BaO	F	ZnO
ЦЛ	68,10	0,50	4,00	7,30	2,20	13,50	1,40	2,80	—	—	—
№ 23	68,39	2,66	3,89	8,51	—	9,42	7,14	—	—	—	—
№ 864	74,00	3,00	3,00	6,00	—	10,00	—	—	—	—	—
Нейтральное	72,50	6,00	4,00	7,00	—	8,50	2,00	—	—	—	—
№46 молибденовое*	68,25	16,50	4,00	—	—	6,00	—	—	—	—	5,0
ЗС-49-2 »	68,20	19,00	3,50	—	—	4,80	4,50	—	—	—	—
ЗС-5 »	68,00	20,00	3,00	—	—	4,00	5,00	—	—	—	—
ЗС-8 »	66,50	23,00	3,00	—	—	3,70	3,80	—	—	—	—
№ 35 »	63,00	24,90	1,50	—	—	9,10	1,50	—	—	—	—
Пирекс I	80,50	12,00	2,00	0,50	—	4,00	1,00	—	—	—	—
Пирекс II	79,68	12,12	1,93	0,48	0,17	3,68	1,78	—	—	—	—

Безборные стекла

№ 29	68,60	—	3,70	7,50	3,50	10,00	3,00	—	3,50	0,24	—
Ц 32	68,00	—	4,00	7,00	3,00	14,50	—	3,50	—	—	—
Белое АМ	72,00	—	1,50	10,00	2,50	13,50	—	—	—	—	—
Белое №2	72,60	—	4,20	8,70	—	14,50	—	—	—	—	—
ББ	69,06	—	3,88	8,50	2,00	9,42	7,14	—	—	—	—
№71	73,62	—	—	5,46	3,91	17,00	—	—	—	—	—
Кварцевое	99,95	—	0,01	—	0,012	0,04	0,028	—	—	—	—

* Молибденовые стекла (№ 35, 46, ЗС-49-2, ЗС-5, ЗС-8) не содержат молибдена. Название «молибденовые» эти стекла получили потому, что в них хорошо впаивается молибденовая проволока. Молибденовые стекла отличаются высокой механической прочностью и термической устойчивостью, но химически они менее стойки, чем другие стекла.

Таблица XXI

Свойства некоторых химико-лабораторных стекол

Наименование стекла	Температура начала размягчения	Коэффициент линейного расширения	Температура термостойчивости
№ 23, ББ, Б2	480—520	84—87·10 ⁻⁷	130°
№ 846, нейтральное	590—610	60—62·10 ⁻⁷	150°
Молибденовое	560—600	46—54·10 ⁻⁷	180°
Пирексы	550—620	33—36·10 ⁻⁷	230°
Кварцевые	1300	3,5·10 ⁻⁷	—

Таблица XXII
Охлаждающие смеси из льда (или снега) и соли

Соль	Граммов соли на 100 г льда (снега)	Темпера- тура
$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	96	-1,2
$\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	20	-2,1
$\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	51,5	-3,9
$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	67,5	-11,0
KCl	30	-11,1
NH_4Cl	25	-15,8
NH_4NO_3	45	-17,3
NaNO_3	59	-18,5
$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	62	-19,0
NaCl	33	-21,2

Таблица XXIII
Количество кислот и аммиака для приготовления их процентных
растворов (в мл на 1 л процентного раствора)

Исходное вещество	Плот- ность при 15°	Весовой процент исходного вещества	25%	20%	10%	5%	2%	1%
HCl	1,19	37,23	634,8	496,8	236,4	115,2	45,5	22,6
H_2SO_4	1,84	95,6	167,7	129,9	60,6	29,3	11,5	5,6
HNO_3	1,40	65,6	313,0	243,6	115,0	56,0	22,0	10,8
CH_3COOH	1,05	99,5	247,8	196,7	97,1	48,2	19,2	9,0
NH_4OH	0,91	25,0	1000,0	814,0	422,0	215,4	87,2	43,7

Таблица XXIV

Концентрация наиболее употребляемых растворов кислот и аммиака

Наименование	Плотность при 20°	Весовой %	Нормаль- ность раствора
Аммиак концентрированный	0,907	25,0	13,4
» разбавленный	0,957	10,0	6,0
» »	0,977	5,0	3,0
Азотная кислота концентрированная	1,400	67,0	15,0
» » разбавленная	1,115	20,0	3,5
» » »	1,054	10,0	1,7
Серная кислота концентрированная	1,834	95,0	36,0
» » разбавленная	1,178	25,0	6,0
» » »	1,032	5,0	1,2
Соляная кислота концентрированная	1,184	37,0	12,0
» » разбавленная	1,098	20,0	6,0
» » »	1,047	10,0	3,0
Уксусная кислота ледяная	1,050	100,0	17,5
» » разбавленная	1,013	10,0	1,7
» » »	1,005	5,0	0,9
Фосфорная кислота концентрированная	1,700	85,0	14,7
Фтористоводородная кислота концентрированная	1,146	46,6	26,3
Хлорная кислота	1,540	60,0	9,2

Количество различных веществ для приготовления 1 л титрованных растворов разной нормальности

Исходное химическое вещество	Молекулярный вес	Эквивалентный вес	1 н.	0,5 н.	0,2 н.	0,1 н.	0,05 н.	0,02 н.	0,01 н.	Вещества для установления титра указанных растворов и их эквивалентный вес для данной реакции
H ₂ SO ₄ пл. 1,84	98,08	49,04	28 мл	14 мл	5,6 мл	2,8 мл	1,4 мл	0,56 мл	0,28 мл	тетраборат натрия (бура) N ₂ B ₄ O ₇ · 10H ₂ O, экв. вес 190,72 (перекристаллизованная при t° не выше 60°)
HCl пл. 1,19	36,46	36,46	82 мл	41 мл	16,4 мл	8,2 мл	4,1 мл	1,64 мл	0,82 мл	
HNO ₃ пл. 1,40	63,02	63,02	67 мл	33,5 мл	13,4 мл	6,7 мл	3,4 мл	1,34 мл	0,67 мл	
H ₂ C ₂ O ₄ · 2H ₂ O	126,07	63,04	—	—	—	6,30 г	3,15 г	1,26 г	0,63 г	титрованный раствор КМnO ₄ экв. вес 31,61 щавелевокислый натрий Na ₂ C ₂ O ₄ , экв. вес 67,01
КМnO ₄ в кислой среде	158,03	31,61	—	—	—	3,16 г	1,58 г	0,63 г	0,32 г	
NaOH	40,00	40,00	40,00 г	20,00 г	8,00 г	4,00 г	2,00 г	0,80 г	0,40 г	янтарная кислота H ₂ C ₄ O ₄ , экв. вес 59,04
KOH	56,11	56,11	56,11 г	28,06 г	11,20 г	5,60 г	2,80 г	1,12 г	0,56 г	
Ba(OH) ₂ · 8H ₂ O	315,50	157,75	157,75 г	78,88 г	31,54 г	15,77 г	7,88 г	3,15 г	1,58 г	хлористый натрий NaCl, экв. вес 58,45
AgNO ₃	169,89	169,89	—	—	—	17,00 г	8,50 г	3,40 г	1,70 г	
FeSO ₄ (NH ₄) ₂ SO ₄ · 6H ₂ O (соль Мора)	392,16	392,16	—	—	78,40 г	39,20 г	19,60 г	7,84 г	3,92 г	титрованный раствор КМnO ₄ , экв. вес 31,61
K ₂ Cr ₂ O ₇	294,22	49,04	—	—	9,81 г	4,90 г	2,45 г	0,98 г	0,49 г	соль Мора, экв. вес 392,16

Первая помощь при несчастных случаях в химических лабораториях

Возможные несчастные случаи	Первая помощь
Порезы стеклом	Удалить осколки стекла, вытереть рану чистой сухой марлей или ватой, присыпать порошком белого стрептоцида и завязать
Ранения с сильными кровотечениями	Остановить кровь перевязкой выше места ранения (толстостенной каучуковой трубкой), забинтовать и отправить пострадавшего на медицинский пункт
Ожог раскаленными предметами	Смазать обожженное место или насыщенным раствором KMnO_4 или сульфидиновой эмульсией
Ожог водяным паром или кипящей водой	Помощь та же, что и при ожоге раскаленным предметом
Ожоги концентрированными кислотами	Тщательно смыть кислоту водой под краном, после чего смазать обожженное место слабым раствором (5 — 10%-ным) двууглекислой соды NaHCO_3 или присыпать порошком этой соды (можно применить CaCO_3)
Ожог плавиковой (фтористоводородной) кислотой	Погрузить обожженное место на 10 — 15 мин в 3%-ный раствор NH_4OH или 10%-ный раствор $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ или же промыть обильным количеством воды и наложить компресс с пастой, приготовленной из суспензии MgO
Ожог глаз концентрированными кислотами	Тщательно промыть глаз 2%-ным раствором NaHCO_3 или буры $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$
Ожог глаз крепкими щелочами: NaOH , KOH , NH_4OH	После тщательного промывания глаз водой промыть их слабой кислотой (2%-ный раствор борной или уксусной кислоты)
Ожог жидким бромом	Промыть пораженное место водой и слабым раствором аммиака. Поставить компресс из 1%-ного раствора карболовой кислоты
Отравление лабораторными газами (светильный газ, окислы азота, бром, аммиак и др.)	Немедленно вывести отравленного на чистый воздух; если нужно, сделать искусственное дыхание и дать кислород. При отравлении бромом и хлором, а также иодом, осторожно вдыхать пары аммиака из 10%-ного раствора NH_4OH . Хорошо провентилировать помещение
Отравление кислотами (HCl , H_2SO_4 , HNO_3 , CH_3COOH)	Принимают внутрь суспензию магнезии, молоко, муку с водой
Отравление щелочами (NaOH , KOH , NH_4OH , Na_2CO_3 , K_2CO_3)	Принимают внутрь 5%-ную уксусную кислоту, лимонную кислоту или сок лимона

Аптечка первой помощи в химической лаборатории

1. Бинт.
2. Вата.
3. Белый стрептоцид.
4. Насыщенный раствор KMnO_4 или сульфидиновая эмульсия.
5. 2%-ный раствор буры или борной кислоты.
6. 5%-ный раствор двууглекислого натрия (NaHCO_3).
7. 10%-ный раствор углекислого аммония $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$.
8. 10%-ный раствор аммиака NH_4OH .
9. Суспензия магнезии (10 г MgO на 500 мл воды).
10. 5%-ный раствор уксусной кислоты.
11. 1%-ный раствор карболовой кислоты.
12. Валериановые капли.

Логарифмы

Числа											Пропорциональные части									
	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	1	2	3	4	5	6	7	8	9	
10	0000	0043	0086	0128	0170	0212	0253	0294	0334	0374	4	8	12	17	21	25	29	33	37	
11	0414	0453	0492	0531	0569	0607	0645	0682	0719	0755	4	8	11	15	19	23	26	30	34	
12	0792	0828	0864	0899	0934	0969	1004	1038	1072	1106	3	7	10	14	17	21	24	28	31	
13	1139	1173	1206	1239	1271	1303	1335	1367	1399	1430	3	6	10	13	16	19	23	26	29	
14	1461	1492	1523	1553	1584	1614	1644	1673	1703	1732	3	6	9	12	15	18	21	24	27	
15	1761	1790	1818	1847	1875	1903	1931	1959	1987	2014	3	6	8	11	14	17	20	22	25	
16	2041	2068	2095	2122	2148	2175	2201	2227	2253	2279	3	5	8	11	13	16	18	21	24	
17	2304	2330	2355	2380	2405	2430	2455	2480	2504	2579	2	5	7	10	12	15	17	20	22	
18	2553	2577	2601	2625	2648	2672	2695	2718	2742	2765	2	5	7	9	12	14	16	19	21	
19	2788	2810	2833	2856	2878	2900	2923	2945	2967	2989	2	4	7	9	11	13	16	18	20	
20	3010	3032	3054	3075	3096	3118	3139	3160	3181	3201	2	4	6	8	11	13	15	17	19	
21	3222	3243	3263	3284	3304	3324	3345	3365	3385	3404	2	4	6	8	10	12	14	16	18	
22	3424	3444	3464	3483	3502	3522	3541	3560	3579	3598	2	4	6	8	10	12	14	15	17	
23	3617	3636	3655	3674	3692	3711	3729	3747	3766	3784	2	4	6	7	9	11	13	15	17	
24	3802	3820	3838	3856	3874	3892	3909	3927	3945	3962	2	4	5	7	9	11	12	14	16	
25	3979	3997	4014	4031	4048	4065	4082	4099	4116	4133	2	3	5	7	9	10	12	14	15	
26	4150	4166	4183	4200	4216	4232	4249	4265	4281	4298	2	3	5	7	8	10	11	13	15	
27	4314	4330	4346	4362	4378	4393	4409	4425	4440	4456	2	3	5	6	8	9	11	13	14	
28	4472	4487	4502	4518	4533	4548	4564	4579	4594	4609	2	3	5	6	8	9	11	12	14	
29	4624	4639	4654	4669	4683	4698	4713	4728	4742	4757	1	3	4	6	7	9	10	12	13	
30	4771	4786	4800	4814	4829	4843	4857	4871	4886	4900	1	3	4	6	7	9	10	11	13	
31	4914	4928	4942	4955	4969	4983	4997	5011	5024	5038	1	3	4	6	7	8	10	11	12	
32	5051	5065	5079	5092	5105	5119	5132	5145	5159	5172	1	3	4	5	7	8	9	11	12	
33	5185	5198	5211	5224	5237	5250	5263	5276	5289	5302	1	3	4	5	6	8	9	10	12	
34	5315	5328	5340	5353	5366	5378	5391	5403	5416	5428	1	3	4	5	6	8	9	10	11	
35	5441	5453	5465	5478	5490	5502	5514	5527	5539	5551	1	2	4	5	6	7	9	10	11	
36	5563	5575	5587	5599	5611	5623	5635	5647	5658	5670	1	2	4	5	6	7	8	10	11	
37	5682	5694	5705	5717	5729	5740	5752	5763	5775	5786	1	2	3	5	6	7	8	9	10	
38	5798	5809	5821	5832	5843	5855	5866	5877	5888	5899	1	2	3	5	6	7	8	9	10	
39	5911	5922	5933	5944	5955	5966	5977	5988	5999	6010	1	2	3	4	5	7	8	9	10	

Логарифмы

Числа	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	Пропорциональные части								
											1	2	3	4	5	6	7	8	9
40	6021	6031	6042	6053	6064	6075	6085	6096	6107	6117	1	2	3	4	5	6	8	9	10
41	6128	6138	6149	6160	6170	6180	6191	6201	6212	6222	1	2	3	4	5	6	7	8	9
42	6232	6243	6253	6263	6274	6284	6294	6304	6314	6325	1	2	3	4	5	6	7	8	9
43	6335	6345	6355	6365	6375	6385	6395	6405	6415	6425	1	2	3	4	5	6	7	8	9
44	6435	6444	6454	6464	6474	6484	6493	6503	6513	6522	1	2	3	4	5	6	7	8	9
45	6532	6542	6551	6561	6571	6580	6590	6599	6609	6618	1	2	3	4	5	6	7	8	9
46	6628	6637	6646	6656	6665	6675	6684	6693	6702	6712	1	2	3	4	5	6	7	7	8
47	6721	6730	6739	6749	6758	6767	6776	6785	6794	6803	1	2	3	4	5	5	6	7	8
48	6812	6821	6830	6839	6848	6857	6866	6875	6884	6893	1	2	3	4	4	5	6	7	8
49	6902	6911	6920	6928	6937	6946	6955	6964	6972	6981	1	2	3	4	4	5	6	7	8
50	6990	6998	7007	7016	7024	7033	7042	7050	7059	7067	1	2	3	3	4	5	6	7	8
51	7076	7084	7093	7101	7110	7118	7126	7135	7143	7152	1	2	3	3	4	5	6	7	8
52	7160	7168	7177	7185	7193	7202	7210	7218	7226	7235	1	2	2	3	4	5	6	7	7
53	7243	7251	7259	7267	7275	7284	7292	7300	7308	7316	1	2	2	3	4	5	6	6	7
54	7324	7332	7340	7348	7356	7364	7372	7380	7388	7396	1	2	2	3	4	5	6	6	7
55	7404	7412	7419	7427	7435	7443	7451	7459	7466	7474	1	2	2	3	4	5	5	6	7
56	7482	7490	7497	7505	7513	7520	7528	7536	7543	7551	1	2	2	3	4	5	5	6	7
57	7559	7566	7574	7582	7589	7597	7604	7612	7619	7627	1	2	2	3	4	5	5	6	7
58	7634	7642	7649	7657	7664	7672	7679	7686	7694	7701	1	1	2	3	4	4	5	6	7
59	7709	7716	7723	7731	7738	7745	7752	7760	7767	7774	1	1	2	3	4	4	5	6	7
60	7782	7789	7796	7803	7810	7818	7825	7832	7839	7846	1	1	2	3	4	4	5	6	6
61	7853	7860	7868	7875	7882	7889	7896	7903	7910	7917	1	1	2	3	4	4	5	6	6
62	7924	7931	7938	7945	7952	7959	7966	7973	7980	7987	1	1	2	3	3	4	5	6	6
63	7993	8000	8007	8014	8021	8028	8035	8041	8048	8055	1	1	2	3	3	4	5	5	6
64	8062	8069	8075	8082	8089	8096	8102	8109	8116	8122	1	1	2	3	3	4	5	5	6
65	8129	8136	8142	8149	8156	8162	8169	8176	8182	8189	1	1	2	3	3	4	5	5	6
66	8195	8202	8209	8215	8222	8228	8235	8241	8248	8254	1	1	2	3	3	4	5	5	6
67	8261	8267	8274	8280	8287	8293	8299	8306	8312	8319	1	1	2	3	3	4	5	5	6
68	8325	8331	8338	8344	8351	8357	8363	8370	8376	8382	1	1	2	3	3	4	4	5	6
69	8388	8395	8401	8407	8414	8420	8426	8432	8439	8445	1	1	2	2	3	4	4	5	6

Логарифмы

Числа	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	Пропорциональные части								
											1	2	3	4	5	6	7	8	9
70	8451	8457	8463	8470	8476	8482	8488	8494	8500	8506	1	1	2	2	3	4	4	5	6
71	8513	8519	8525	8531	8537	8543	8549	8555	8561	8567	1	1	2	2	3	4	4	5	5
72	8573	8579	8585	8591	8597	8603	8609	8615	8621	8627	1	1	2	2	3	4	4	5	5
73	8633	8639	8645	8651	8657	8663	8669	8675	8681	8686	1	1	2	2	3	4	4	5	5
74	8692	8698	8704	8710	8716	8722	8727	8733	8739	8745	1	1	2	2	3	4	4	5	5
75	8751	8756	8762	8768	8774	8779	8785	8791	8797	8802	1	1	2	2	3	3	4	5	5
76	8808	8814	8820	8825	8831	8837	8842	8848	8854	8859	1	1	2	2	3	3	4	5	5
77	8865	8871	8876	8882	8887	8893	8899	8904	8910	8915	1	1	2	2	3	3	4	4	5
78	8921	8927	8932	8938	8943	8949	8954	8960	8965	8971	1	1	2	2	3	3	4	4	5
79	8976	8982	8987	8993	8998	9004	9009	9015	9020	9025	1	1	2	2	3	3	4	4	5
80	9031	9036	9042	9047	9053	9058	9063	9069	9074	9079	1	1	2	2	3	3	4	4	5
81	9085	9090	9096	9101	9106	9112	9117	9122	9128	9133	1	1	2	2	3	3	4	4	5
82	9138	9143	9149	9154	9159	9165	9170	9175	9180	9186	1	1	2	2	3	3	4	4	5
83	9191	9196	9201	9206	9212	9217	9222	9227	9232	9238	1	1	2	2	3	3	4	4	5
84	9243	9248	9253	9258	9263	9269	9274	9279	9284	9289	1	1	2	2	3	3	4	4	5
85	9294	9299	9304	9309	9315	9320	9325	9330	9335	9340	1	1	2	2	3	3	4	4	5
86	9345	9350	9355	9360	9365	9370	9375	9380	9385	9390	1	1	2	2	3	3	4	4	5
87	9395	9400	9405	9410	9415	9420	9425	9430	9435	9440	0	1	1	2	2	3	3	4	4
88	9445	9450	9455	9460	9465	9469	9474	9479	9484	9489	0	1	1	2	2	3	3	4	4
89	9494	9499	9504	9509	9513	9518	9523	9528	9533	9538	0	1	1	2	2	3	3	4	4
90	9542	9547	9552	9557	9562	9566	9571	9576	9581	9586	0	1	1	2	2	3	3	4	4
91	9590	9595	9600	9605	9609	9614	9619	9624	9628	9633	0	1	1	2	2	3	3	4	4
92	9638	9643	9647	9652	9657	9661	9666	9671	9675	9680	0	1	1	2	2	3	3	4	4
93	9685	9689	9694	9699	9703	9708	9713	9717	9722	9727	0	1	1	2	2	3	3	4	4
94	9731	9736	9741	9745	9750	9754	9759	9763	9768	9773	0	1	1	2	2	3	3	4	4
95	9777	9782	9786	9791	9795	9800	9805	9809	9814	9818	0	1	1	2	2	3	3	4	4
96	9823	9827	9832	9836	9841	9945	9850	9854	9859	9863	0	1	1	2	2	3	3	4	4
97	9868	9872	9877	9881	9886	9890	9894	9899	9903	9908	0	1	1	2	2	3	3	4	4
98	9912	9917	9921	9926	9930	9934	9939	9943	9948	9952	0	1	1	2	2	3	3	4	4
99	9956	9961	9965	9969	9974	9978	9983	9987	9991	9996	0	1	1	2	2	3	3	3	4

Антилогарифмы

Логарифмы											Пропорциональные части								
	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	1	2	3	4	5	6	7	8	9
.00	1000	1002	1005	1007	1009	1012	1014	1016	1019	1021	0	0	1	1	1	1	2	2	2
.01	1023	1026	1028	1030	1033	1035	1038	1040	1042	1045	0	0	1	1	1	1	2	2	2
.02	1047	1050	1052	1054	1057	1059	1062	1064	1067	1069	0	0	1	1	1	1	2	2	2
.03	1072	1074	1076	1079	1081	1084	1086	1089	1091	1094	0	0	1	1	1	1	2	2	2
.04	1096	1099	1102	1104	1107	1109	1112	1114	1117	1119	0	1	1	1	1	2	2	2	2
.05	1122	1125	1127	1130	1132	1135	1138	1140	1143	1146	0	1	1	1	1	2	2	2	2
.06	1148	1151	1153	1156	1159	1161	1164	1167	1169	1172	0	1	1	1	1	2	2	2	2
.07	1175	1178	1180	1183	1186	1189	1191	1194	1197	1199	0	1	1	1	1	2	2	2	2
.08	1202	1205	1208	1211	1213	1216	1219	1222	1225	1227	0	1	1	1	1	2	2	2	3
.09	1230	1233	1236	1239	1242	1245	1247	1250	1253	1256	0	1	1	1	1	2	2	2	3
.10	1259	1262	1265	1268	1271	1274	1276	1279	1282	1285	0	1	1	1	1	2	2	2	3
.11	1288	1291	1294	1297	1300	1303	1306	1309	1312	1315	0	1	1	1	2	2	2	2	3
.12	1318	1321	1324	1327	1330	1334	1337	1340	1343	1346	0	1	1	1	2	2	2	2	3
.13	1349	1352	1355	1358	1361	1365	1368	1371	1374	1377	0	1	1	1	2	2	2	2	3
.14	1380	1384	1387	1390	1393	1396	1400	1403	1406	1409	0	1	1	1	2	2	2	3	3
.15	1413	1416	1419	1422	1426	1429	1432	1435	1439	1442	0	1	1	1	2	2	2	3	3
.16	1445	1449	1452	1455	1459	1462	1466	1469	1472	1476	0	1	1	1	2	2	2	3	3
.17	1479	1483	1486	1489	1493	1496	1500	1503	1507	1510	0	1	1	1	2	2	2	3	3
.18	1514	1517	1521	1524	1528	1531	1535	1538	1542	1545	0	1	1	1	2	2	2	3	3
.19	1549	1552	1556	1560	1563	1567	1570	1574	1578	1581	0	1	1	1	2	2	3	3	3
.20	1585	1589	1592	1596	1600	1603	1607	1611	1614	1618	0	1	1	1	2	2	3	3	3
.21	1622	1626	1629	1633	1637	1641	1644	1648	1652	1656	0	1	1	2	2	2	3	3	3
.22	1660	1663	1667	1671	1675	1679	1683	1687	1690	1694	0	1	1	2	2	2	3	3	3
.23	1698	1702	1706	1710	1714	1718	1722	1726	1730	1734	0	1	1	2	2	2	3	3	4
.24	1738	1742	1746	1750	1754	1758	1762	1766	1770	1774	0	1	1	2	2	2	3	3	4
.25	1778	1782	1786	1791	1795	1799	1803	1807	1811	1816	0	1	1	2	2	2	3	3	4
.26	1820	1824	1828	1832	1837	1841	1845	1849	1854	1858	0	1	1	2	2	3	3	3	4
.27	1862	1866	1871	1875	1879	1884	1888	1892	1897	1901	0	1	1	2	2	3	3	3	4
.28	1905	1910	1914	1919	1923	1928	1932	1936	1941	1945	0	1	1	2	2	3	3	4	4
.29	1950	1954	1959	1963	1968	1972	1977	1982	1986	1991	0	1	1	2	2	3	3	4	4
.30	1995	2000	2004	2009	2014	2018	2023	2028	2032	2037	0	1	1	2	2	3	3	4	4
.31	2042	2046	2051	2056	2061	2065	2070	2075	2080	2084	0	1	1	2	2	3	3	4	4
.32	2089	2094	2099	2104	2109	2113	2118	2123	2128	2133	0	1	1	2	2	3	3	4	4
.33	2138	2143	2148	2153	2158	2163	2168	2173	2178	2183	0	1	1	2	2	3	3	4	4
.34	2188	2193	2198	2203	2208	2213	2218	2223	2228	2234	1	1	2	2	3	3	4	4	5

Антилогарифмы

Логарифмы	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	Пропорциональные части								
											1	2	3	4	5	6	7	8	9
.35	2239	2244	2249	2254	2259	2265	2270	2275	2280	2286	1	1	2	2	3	3	4	4	5
.36	2291	2296	2301	2307	2312	2317	2323	2328	2333	2339	1	1	2	2	3	3	4	4	5
.37	2344	2350	2355	2360	2366	2371	2377	2382	2388	2393	1	1	2	2	3	3	4	4	5
.38	2399	2404	2410	2415	2421	2427	2432	2438	2443	2449	1	1	2	2	3	3	4	4	5
.39	2455	2460	2466	2472	2477	2483	2489	2495	2500	2506	1	1	2	2	3	3	4	5	5
.40	2512	2518	2523	2529	2535	2541	2547	2553	2559	2564	1	1	2	2	3	4	4	5	5
.41	2570	2576	2582	2588	2594	2600	2606	2612	2618	2624	1	1	2	2	3	4	4	5	5
.42	2630	2636	2642	2649	2655	2661	2667	2673	2679	2685	1	1	2	2	3	4	4	5	6
.43	2692	2698	2704	2710	2716	2723	2729	2735	2742	2748	1	1	2	3	3	4	4	5	6
.44	2754	2761	2767	2773	2780	2786	2793	2799	2805	2812	1	1	2	3	3	4	4	5	6
.45	2818	2825	2831	2838	2844	2851	2858	2864	2871	2877	1	1	2	3	3	4	5	5	6
.46	2884	2891	2897	2904	2911	2917	2924	2931	2938	2944	1	1	2	3	3	4	5	5	6
.47	2951	2958	2965	2972	2979	2985	2992	2999	3006	3013	1	1	2	3	3	4	5	5	6
.48	3020	3027	3034	3041	3048	3055	3062	3069	3076	3083	1	1	2	3	4	4	5	6	6
.49	3090	3097	3105	3112	3119	3126	3133	3141	3148	3155	1	1	2	3	4	4	5	6	6
.50	3162	3170	3177	3184	3192	3199	3206	3214	3221	3228	1	1	2	3	4	4	5	6	7
.51	3236	3243	3251	3258	3266	3273	3281	3289	3296	3304	1	2	2	3	4	5	5	6	7
.52	3311	3319	3327	3334	3342	3350	3357	3365	3373	3381	1	2	2	3	4	5	5	6	7
.53	3388	3396	3404	3412	3420	3428	3436	3443	3451	3459	1	2	2	3	4	5	6	6	7
.54	3467	3475	3483	3491	3499	3508	3516	3524	3532	3540	1	2	2	3	4	5	6	6	7
.55	3548	3556	3565	3573	3581	3589	3597	3606	3614	3622	1	2	2	3	4	5	6	7	7
.56	3631	3639	3648	3656	3664	3673	3681	3690	3698	3707	1	2	3	3	4	5	6	7	8
.57	3715	3724	3733	3741	3750	3758	3767	3776	3784	3793	1	2	3	3	4	5	6	7	8
.58	3802	3811	3819	3828	3837	3846	3855	3864	3873	3882	1	2	3	4	4	5	6	7	8
.59	3890	3899	3908	3917	3926	3936	3945	3954	3963	3972	1	2	3	4	5	5	6	7	8
.60	3981	3990	3999	4009	4018	4027	4036	4046	4055	4064	1	2	3	4	5	6	6	7	8
.61	4074	4083	4093	4102	4111	4121	4130	4140	4150	4159	1	2	3	4	5	6	7	8	9
.62	4169	4178	4188	4198	4207	4217	4227	4236	4246	4256	1	2	3	4	5	6	7	8	9
.63	4266	4276	4285	4295	4305	4315	4325	4335	4345	4355	1	2	3	4	5	6	7	8	9
.64	4365	4375	4385	4395	4406	4416	4426	4436	4446	4457	1	2	3	4	5	6	7	8	9
.65	4467	4477	4487	4498	4508	4519	4529	4539	4550	4560	1	2	3	4	5	6	7	8	9
.66	4571	4581	4592	4603	4613	4624	4634	4645	4656	4667	1	2	3	4	5	6	7	9	10
.67	4677	4688	4699	4710	4721	4732	4742	4753	4764	4775	1	2	3	4	5	7	8	9	10
.68	4786	4797	4808	4819	4831	4842	4853	4864	4875	4887	1	2	3	4	6	7	8	9	10
.69	4898	4909	4920	4832	4943	4955	4966	4977	4989	5000	1	2	3	5	6	7	8	9	10

Антилогарифмы

Логарифм	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	Пропорциональные части									
											1	2	3	4	5	6	7	8	9	
.70	5012	5023	5035	5047	5058	5070	5082	5093	5105	5117	1	2	4	5	6	7	8	9	11	
.71	5129	5140	5152	5164	5176	5188	5200	5212	5224	5236	1	2	4	5	6	7	8	10	11	
.72	5248	5260	5272	5284	5297	5309	5321	5333	5346	5358	1	2	4	5	6	7	9	10	11	
.73	5370	5383	5395	5408	5420	5433	5445	5458	5470	5483	1	3	4	5	6	8	9	10	11	
.74	5495	5508	5521	5534	5546	5559	5572	5585	5598	5610	1	3	4	5	6	8	9	10	12	
.75	5623	5636	5649	5662	5675	5689	5702	5715	5728	5741	1	3	4	5	7	8	9	10	12	
.76	5754	5768	5781	5794	5808	5821	5834	5848	5861	5875	1	3	4	5	7	8	9	11	12	
.77	5888	5902	5916	5929	5943	5957	5970	5984	5998	6012	1	3	4	5	7	8	10	11	12	
.78	6026	6039	6053	6067	6081	6095	6109	6124	6138	6152	1	3	4	6	7	8	10	11	13	
.79	6166	6180	6194	6209	6223	6237	6252	6266	6281	6295	1	3	4	6	7	9	10	11	13	
.80	6310	6324	6339	6353	6368	6383	6397	6412	6427	6442	1	3	4	6	7	9	10	12	13	
.81	6457	6741	6486	6501	6516	6531	6546	6561	6577	6592	2	3	5	6	8	9	11	12	14	
.82	6607	6622	6637	6653	6668	6683	6699	6714	6730	6745	2	3	5	6	8	9	11	12	14	
.83	6761	6776	6792	6808	6823	6839	6855	6871	6887	6902	2	3	5	6	8	9	11	13	14	
.84	6918	6934	6950	6966	6982	6998	7015	7031	7047	7063	2	3	5	6	8	10	11	13	15	
.85	7079	7096	7112	7129	7145	7161	7178	7194	7211	7228	2	3	5	7	8	10	12	13	15	
.86	7244	7261	7278	7295	7311	7328	7345	7362	7379	7396	2	3	5	7	8	10	12	13	15	
.87	7413	7430	7447	7464	7482	7499	7516	7534	7551	7568	2	3	5	7	9	10	12	14	16	
.88	7586	7603	7621	7638	7656	7674	7691	7709	7727	7745	2	4	5	7	9	11	12	14	16	
.89	7762	7780	7798	7816	7834	7852	7870	7889	7907	7925	2	4	5	7	9	11	13	14	16	
.90	7943	7962	7980	7998	8017	8035	8054	8072	8091	8110	2	4	6	7	9	11	13	15	17	
.91	8128	8147	8166	8185	8204	8222	8241	8260	8279	8299	2	4	6	8	9	11	13	15	17	
.92	8318	8337	8356	8375	8395	8414	8433	8453	8472	8492	2	4	6	8	10	12	14	15	17	
.93	8511	8531	8551	8570	8590	8610	8630	8650	8670	8690	2	4	6	8	10	12	14	16	18	
.94	8710	8730	8750	8770	8790	8810	8831	8851	8872	8892	2	4	6	8	10	12	14	16	18	
.95	8913	8933	8954	8974	8995	9016	9036	9057	9078	9099	2	4	6	8	10	12	15	17	19	
.96	9120	9141	9162	9183	9204	9226	9247	9268	9290	9311	2	4	6	8	11	13	15	17	19	
.97	9333	9354	9376	9397	9419	9441	9462	9484	9506	9528	2	4	7	9	11	13	15	17	20	
.98	9550	9572	9594	9616	9638	9661	9683	9705	9727	9750	2	4	7	9	11	13	16	18	20	
.99	9772	9795	9817	9840	9863	9886	9908	9931	9954	9977	2	5	7	9	11	14	16	18	20	

ЛИТЕРАТУРА

- Агрохимические методы исследования почв, изд. 4. М., «Наука», 1965.
- Александрова Л. Н. и Найденова О. А. Лабораторно-практические занятия по почвоведению, изд. 2. Л., «Колос», 1967.
- Анализ минерального сырья, 3-е изд. Госхимиздат, 1959.
- Бабко А. К., Пилипенко А. Т. Фотометрический анализ. Общие сведения и аппаратура. М., «Химия», 1968.
- Булатов М. И. и Калинин И. П. Практическое руководство по фотокolorиметрическим методам анализа, изд. 2. Л., «Химия», 1968.
- Гедройц К. К. Избр. соч., т. 2. Химический анализ почвы. М., Сельхозиздат, 1955.
- Гиллебранд В. Ф. и др. Практическое руководство по неорганическому анализу, изд. 4. М., «Химия», 1966.
- Доерфель К. Статистика в аналитической химии. М., «Мир», 1969.
- Долежал Я., Повондра П., Шульцек З. Методы разложения пород и минералов. М., «Мир», 1968.
- Кolorиметрические (фотометрические) методы определения неметаллов. М., ИЛ, 1963.
- Коростелев П. П. Приготовление растворов для химико-аналитических работ, изд. 2. М., «Наука», 1964.
- Костин Н. В. Техника безопасности работы в химических лабораториях. Изд-во МГУ, 1966.
- Лурье Ю. Ю. Справочник по аналитической химии, изд. 3. М., «Химия», 1967.
- Методы агрохимических, агрофизических и микробиологических исследований в поливных хлопковых районах. Ташкент, 1963.
- Петербургский А. В. Практикум по агрономической химии, изд. 6. М., «Колос», 1968.
- Пономарев А. И. Методы химического анализа силикатных и карбонатных горных пород. М., Изд-во АН СССР, 1961.
- Пособие по проведению анализов почв и составлению агрохимических картограмм, изд. 2. М., Россельхозиздат, 1969.
- Приби́л Р. Комплексоны в химическом анализе, изд. 2. М., ИЛ, 1960.
- Ринькис Г. Я. Методы ускоренного колориметрического определения микроэлементов в биологических объектах. Рига, 1963.
- Руководство по составлению почвенных и агрохимических карт. М., «Колос», 1964.
- Самуэльсон О. Ионообменные разделения в аналитической химии. М.—Л., «Химия», 1966.

Сендел Е. Колориметрические методы определения следов металлов. М., «Мир», 1964.

Сочеванова М. М. Ускоренный анализ осадочных горных пород с применением комплексометрии. М., «Наука», 1969.

Химические реактивы и препараты (справочник). М.—Л., «Химия», 1953.

Шарло Г. Методы аналитической химии. М., «Химия», 1965.

Шварценбах Г. и Флашка Г. Комплексонометрическое титрование. М., «Химия», 1970.

Methods of soil analysis, Edit C. A. Black, part II, 1965.

Methods of analysis for soils, plants and waters by H. D. Chapman, Parker F. Pratt 1961.

Jackson M. L. Soil chemical, analysis, 1958.

Thun R., Herrmann R. Die Untersuchung von Böden. Methodenbuch. Bd. I, 1955.

ПРЕДМЕТНЫЙ УКАЗАТЕЛЬ

Азот аминный	138	Бакелит	249
— амидный	322	Баня водяная	18
— аммиачный	39, 138, 314	— песочная	132
— аммонийный	39	Барий гидрат окиси	434
— нитратный	39, 316	— хлористый	280
— нитритный	40, 320	Бериллон II	74
— общий (валовой)	137—161	Бета-динитрофенол	221
— органический (легкогидро- лизующих соединений)	322	Бета-нитрозо-альфа-нафтол	365
Азотнокислое серебро	51	Бидистиллят	29
Активированный уголь	325	Бор валовой	345—352
Аликвотная часть (аликвота)	58	— подвижный	369—372
Альфа-альфа дипиридил	382	Борная кислота	348
Альфа-динитрофенол	221	— очистка	348
Альфа-нафтиламин	321	— хранение	348
Алюминий металлический	221	— эталонный раствор	348, 351
— валовой	202—207	Бромтимоловый синий	289, 302
— подвижный	299	Бумага индикаторная:	
Алямовского индикатор	288	— конго	204
Аммиак водный	195	— лакмусовая	167
— испытание на CO ₂	195	— тропеолиновая	382
— очистка	195	— универсальная	206, 362
— хранение	195	Бумажная мацерированная масса	193
Аммоний азотнокислый	195	Бура	45
— уксуснокислый	275, 337	Бутиловый спирт	367
— хлористый	272	Буферная емкость	38
Анализ валовой	115—254	Буферные растворы:	
— водной вытяжки	386—420	— с pH 10	58
— доступных питатель-		— >12,5	58
ных веществ	311—339	Быстрофильтрующая воронка	180
— микроэлементов	340—376	Бюксы	116
— обменных катионов	266—306	Бюретки	14
Ангидрон	26	Бюхнеровская воронка	45
Антисептики	317		
Ареометры	34	Валовой анализ	115—254
Асбестовый картон	24	Весы демпферные	13
Асбестовое полотно	12	— одноплечие	13
Аскарит	195	— торсионные	131
Аскорбиновая кислота	224	Визуальная колориметрия	92, 87
Ацетатные буферные смеси:		Виннокислый калий натрий (сегнетова соль)	315
— с pH 4,5	204	Включения в почве	109
— 4,75	361	Вода в лаборатории:	
— 4,8	373	— без аммиака	156, 315
— 5,0	206	— без углекислоты	392
Ацетон	204		

— деминерализованная	67	— без аммиака	156, 315.
— катионированная	64	— — кальция и магния	56
Вода в почве:		— — углекислоты	392
— гигроскопическая	116	Дисульфифеноловая кислота	319
— конституционная	120	Дитизон как индикатор	203
— кристаллизационная	120	— определение цинка	360
— химически связанная	120	— очистка	361
Водород обменный	301	Дифениламин	133
Выпаривание растворов	16	Дифенилтиокарбазон	361
Выпаривательные чашки:		Дифенилтиокарбодиазон	204
— кварцевые	17	Диэтилдитиокарбамминат натрия	72, 357
— платиновые	17	Диэтилдитиофосфат никеля	368
— фарфоровые	17	ДЮЕ	60
Высушивание осадков	22	Дозаторы	286
— посуды	9	Дозы извести	303
Вытеснение обменных катионов	266, 273		
Вытяжки из почв:		Едкое кали	123, 435
— Антипова-Каратаева	275	Едкий натр	48, 146, 437
— Аррениуса	335	Емкость поглощения	265, 277, 281
— Гедройца	378, 379		
— Кирсанова	327	Желатина	183
— Масловой	337	Железо валовое	197—202
— Мачигина	333	— подвижное	380—385
— Протасова	338		
— Тамма	380	Закономерности ионного обмена	60,
— Труога	331		264
— Чирикова	328	Законы светопоглощения	75
Вычисление величин:		Запись в лабораторном журнале	10
— запаса солей	424		
— минерального остатка	121	Измерительный цилиндр	5
— молярных отношений	257	Индикатор Алямовского	288
— отношения C:N	258	— Гроака	146
— содержание гумуса	122	— Круминьша	292
		— Таширо	147
Газоанализатор ГОУ-1	123	Индикаторы кислотно-основные	440
Газовые горелки	5	— комплексонометрические	71
Газометр	123	— окислительно-восстановительные	133
Газообменное определение углерода	123	Иодльбауэра метод	160
Гигроскопическая вода	116	Ионообменные смолы (иониты)	60
Гидразин серноокислый	218		
Гидроксиламин серноокислый	233	Калибровочный график	86
— солянокислый	73, 228	Калий валовой	246—251
Гидролизный этиловый спирт	204	— водорастворимых соединений	246—416
Гидролитическая кислотность	302	— подвижный (доступный, обменный)	336—339
Гипотетические соли	426	Кальцеин (флуорексон)	72
Гипохлорит	157	Кальций валовой	227—232
Гипс	281	— водорастворимых соединений	411—414
Глюкоза	333	— обменный	268, 274
Грандваль—Ляжу метод	316	Кальциметр	
Грисса метод	320	— Гейслера — Максимюк	162
Гроака индикатор	146		
Группы почв по нуждаемости в извести	307		
Денжже метод	221		
Дистиллированная вода	29		

— Голубева	162	— валового	252
Капельница для летучих жидкостей	185	— водных вытяжек	417
Карбонаты почв	162	Контрольные определения	128, 431
Катионированная вода	29	Концентрация водородных ионов	285
Катионообменная способность почвы	264	Кремний валовой	178
Качественные испытания: дистиллированной воды	56	— подвижный	377
реактивов: HCl на Fe^{3+}	177	Круминьша индикатор	292
— HNO_3 на Cl^-	211	Ксиленоловый оранжевый	206
— H_2SO_4 на NH_4^+	146	Козфициент пересчета элементов и их соединений	460—462
— H_2SO_4 на NO_3^-	347		
— NH_4OH на CO_2	195	Лабораторная посуда из:	
— H_2O_2 на F^-	216	— бакелита	249
Качественные пробы почв на:		— кварца	22
— глисоносность	265	— платины	169, 173, 392
— засоленность	266, 388	— полиэтилена	249
— карбонатность	163, 265	— стекла	5, 342, 463
— полноту вытеснения обменных катионов	267	— фарфора	22
Квалификация реактивов	27	— фторпласта-4 (тефлона)	248
Керамические плитки	6	— эбонита	249
Кислотно-основные индикаторы:		Лабораторные электронагревательные приборы	12
— двухцветные	440	Лабораторный журнал	10
— одноцветные	441	Лакмусовая бумага	167
Кислотность почвы	298	Лампа инфракрасного излучения	17
— гидролитическая	302		
— обменная	297		
Кислотный хром синий К	72	Магний валовой	232—241
— хром темно-синий	72	— водорастворимых соединений	411—414
Клапан Бунзена	222	— обменный	269
Кобальт валовой	363	Малахитовый зеленый	230, 410
— подвижный	375	Малениновая кислота	280
Количественно-качественное испытание водной вытяжки на содержание SO_4^{2-}	403	Марганец валовой	207—213
Коллоидный комплекс	264	— подвижный	374
Колориметрия визуальная	87	Маскировка полуторных окислов триэтанолламином	237
— фотоэлектрометрическая	78	Математическая обработка результатов анализа	427
Колориметр погружения	90	Медь валовая	355—359
Комбинированный индикатор	288	— подвижная	375
— феноловый реактив	159	Мелкозем	112
Компаратор	289	Менделеевская замазка	48
Комплексон III	54, 69	Металлиндикаторы:	
Комплексонаты	69	— беррилон	74
Комплексоны	69	— кислотный хром синий К	72
Комплексонометрия	73	— кислотный хром темно-синий	72
Комплексонометрические индикаторы — см. металлиндикаторы		— ксиленоловый оранжевый	206
Комплексонометрические титры	59	— метилтимоловый синий	238
Комплексонометрические определения алюминия	203	— мурексид	58, 230
— — железа	198	— флуорексон	72, 230
— — кальция	228, 411	— хром черный ET-00	58, 234
— — магния	233, 412	Метиленовый голубой	145
— — серы	244, 408	Метиловый красный (метилрот)	167
Конго бумажка	204	Метиловый оранжевый	47
Константа нестойкости	70	Методы визуальной колориметрии: — стандартных серий	88
Контроль анализа:			

— колориметрического титрования	88	Отношение C:N в почвах	259, 260
— уравнивания интенсивности окраски	89	Оформление результатов анализа:	
Методы расчета в фотометрии:		— валового	263
— графический	85	— водных вытяжек	426
— расчетный	86	Очистка:	
— табличный	87	— аммиака от CO ₂	195
Методы химической характеристики почв:		— — от микроэлементов	374
— кислых	107	— воды от CO ₂	392
— нейтральных	107	— дитизона от примесей	361
— солонцов и солончаков торфяных	108	Парафин	141
Микробюретка с автоматически устанавливающимся нулем	150	Пемза прокаленная	153
Микрограмм	78, 342	Перегонный куб с электрическим обогревом	30
Минеральный остаток почвы	121	Перекись водорода (пергидроль)	216
Молибден валовой	365, 368	Пересчеты окислов на:	
— подвижный	376	— элементы	253
Молярный коэффициент погашения	78	— прокаленную навеску	254
Моющие средства	8	— безгумусную навеску	255
Муфельные печи	24	— безгумусную и бескарбонатную	256
Набор ареометров	34	— прокаленную и бескарбонатную	256
Нанометр	78	— безгумусную, безводную и бескарбонатную	257
Надсернистые соли	208	Пересчет ионов в мг-экв	388
Натрий валовой	246—257	— мг-экв в миллиграммы	388
— водорастворимых соединений	414—416	Персульфат аммония	211
— обменный	275—277	Периодат калия	213
Натронная известь	48, 195	Пикриновая кислота	408
Несслера метод	153	Пирогаллол	133
— реактив	156, 316	Плавиковая кислота	249
Нитраты определение	317	Плавни	168
Нитриты определение	320	Пламенный фотометр	97
Нитритный реактив	321	Платиновые тигли	173
Нитрофенол	160	— чашки	392
Нитхромазо	411	Плотный остаток	392
Новообразования в почве	109	Поглотители воды	25
Нумерация фарфоровых тиглей	22	— двуокиси углерода (CO ₂)	123
Обесцвечивание почвенных вытяжек по Авакяну	333	— окислов азота	130
— — Замятиной	325	— — серы	130
— — Соколову	316	— — хлора	130
Обменная емкость ионитов	60	Поглотительные трубки	165
— кислотность почв	297	Поглощающий комплекс	264
Обменный водород	301	Подвижная кремневая кислота	378
— натрий	275	Подвижные полуторные окислы	380
Обугливание фильтра	23	ПОЕ	60
Озоление —	23	Покровные стекла	5
Осадительная смесь	246	Полиэтиленовая посуда	249
Осадки аморфные	19	Последовательность внесения реактивов в комплексонометрии	73
— кристаллические	19	Прибор Алямовского	287
Оптическая плотность	77	Прибор для:	
Отгонка аммиака	141	— автоматического титрования	401
		Прибор для взбалтывания вытяжек	329
		— определения CO ₂ весовым методом	164

— отгона аммиака	143, 149, 152
— очистки аммиака перегонкой	196
— очистки соляной кислоты	177
— очистки фенола	158
pH-метр ЛПУ-01	295
Приготовление хромовой смеси для мытья посуды	7
Проверка активированного угля на содержание фосфатов	326
— качества кармина	347
— реактива Несслера	157
— способности активированного угля поглощать фосфаты	326
— прокаленного осадка кремнекислоты на содержание примесей	187
— прокаленного осадка полуторных окислов на примесь кремнекислоты	196
Прокаленный остаток	394
Потенциометрическое титрование разных форм кислотности водных вытяжек	404
— — — разных форм щелочности водных вытяжек	399
Почвенное сито	112
Почвенный коллоидный комплекс	264
Рабочий лабораторный стол	5
Разложение карбонатов	7, 162, 278
— органических веществ	137
— почвы плавиковой кислотой	247
Разложение почвы сплавлением с содой	172
— щавелевой кислоты	381
Раствор дитизона в CCl_4	361
— — в спирте	204
— диэтилдитиокарбамината натрия в воде	357
— кармина в H_2SO_4	347
— хиначинарина	350
Растирочные машины	109
Реактив Несслера	156, 316
Реактив нитритный	321
Реактивы общего пользования	5
Расчет по Гедройцу количества подвижной кремнекислоты	379
Сахар	413
Сахарат	229
Сахароза	237
Светофильтры фотоэлектроколориметров	79
Свободная окись алюминия по Гедройцу	380
— — кремния по Гедройцу	380

Сегнетова соль	155, 315
Селен металлический	146, 323
Сера валовая	241—246
— водорастворимых соединений	407—410
— гипса	283
Сжигание по Кьельдалю	139
Сито для просеивания почвы	112
Скорость пропускания раствора через Н-катионитовый фильтр	396
Смазка шлифов кранов	15
Смесь железа и цинковой пыли	324
Смоли ионообменные	62, 66
СОЕ	60
Солемер Марковского	395
Солонцеватость почв	247
Солонцеватые почвы	265
Солонцы	265
Соль Мора	135
Соосаждение	19
Спекание почвы по Л. Смуту	247
Сплавление осадка полуторных окислов с бисульфатом	197
— — с пиросульфатом	197
Спирт гидролизный	289
Спирт ректификат	289
Стекланная вата	30
Стекланные фильтры	21
Степень засоленности почв	424
— кислотности —	285
— насыщенности основаниями	307
— оподзоливания	301
— солонцеватости	281
Степень минерализации грунтовых вод	393
Ступки для растирания почвы:	
— агатовые	113
— фарфоровые	111
— фторопластовые	342
— халцедоновые	113, 342
— яшмовые	113
Сульфид натрия	75, 228, 236
Сурьмяновиннокислый калий	226
Сухой остаток	392
Сушильные стаканчики	5, 11
Сушильный шкаф	117
Счетные машины	10
Тартраты	160
Термопары	23
Тетраборат натрия (бура)	44
Тефлон	248
Тигли кварцевые	22
— платиновые	22, 170
— фарфоровые	22, 119
Тигельные щипцы	24
Тиогликолевая кислота	238
Тимолфталексон	71, 237

Титан валовой	213—217	Фильтры бумажные	20
Титриметрическая проба на кальций и магний	56	— ионитовые	63
Титрование комплексом III по берилону	74	— стеклянные	21
— кислотному хром темно-синему	236	Флуорексон	72
— ксиленоловому оранжевому	206	Флуоресценция	72
— метилтимоловому синему	238	Фосфор валовой	217—226
— мурексиду	229	— доступный растениям	325—335
— флуорексону	230	Фотометр пламенный	96
— хромогену черному	234	Фотоэлектроколориметр	76
Титры комплексометрические	59	Фотоэлектротитриметр	74
Трехкомпонентный индикатор		Фотоэлемент	250
Круминьша	292	Фтористоводородная кислота	187
Триэтаноламин	238	Фторопласт-4 (тефлон)	248
Трубки для сжигания	123		
Толуол	365	Халцедоновая ступка	247
Точка эквивалентности	237	Химические воронки	5
		— стаканы	5
Углекислота почвенных карбонатов	161	Хинализарин	349
Углерода грамм-эквивалент	135	Хлор, получение	159
Углерод	123	Хлор-кальциевая трубка	42
Уголь активированный	325	Хлоридно-аммиачный буферный раствор	238
Универсальная буферная смесь	458	Хлорная кислота	323, 454
Уротропин	226	Холостой опыт	134, 145
Установка для автоматического вытеснения обменных катионов	267	Хранение раствора аммиака	195
— для разлива кислот и аммиака	28	— — дитизона	362
— мокрого сжигания почвы	139	Хром темно-синий	236
— — с отводом сернистого газа	140	Хромовая смесь для сжигания углерода	135
— для определения углерода газообъемным методом	124	— для очистки посуды	7
— определения CO ₂ весовым методом	177	Хромовый ангидрид	153
— перегонки аммиака	148	Хромоген черный ET-00	58
— для переливания растворов	28	Хромотроповая кислота	215
Установка для получения деминерализованной воды	31		
— катионированной воды	31	Царская водка	284
— для очистки воды от углекислоты	319	Цинк валовой	359—362
— для титрованных растворов	42	— подвижный	375
— для хранения буферных растворов	296	Цинковая пыль	161
— для хранения титрованного раствора соли Мора	133	Цитраты	160
о-Фенантролин	383		
Фенилантраниловая кислота	136	Чувствительность фотоколориметрических методов	78
Фенол	158		
Фенолсерная кислота	161	Шолленбергера метод	273
Фенолфталейн	50		
Ферроин	136	Щавелевая кислота	50
Фиксанап	43		
		Эквивалентная форма выражения результатов анализа	387
		Эквивалент-процент	426
		Эксикагор	26
		Электросушилка	9
		Элюирование	68
		Эмиссия	92

Эриохром черный ET—00	71	— фосфор	41
Эталонные растворы на азот:		— цинк	362
— аммиачный	157	Эталонные серин: на азот	157
— аммонийный	39	на окись железа двухвалентного	384
— нитратный	39, 319	— — — — —	202
— нитритный	322	— калия	251
на нитрат-ион	39	— марганца	212
— нитрит-ион	40	— натрия	251
на элементы: бор	348, 351	— титана	217
— железо	41	на P_2O_5	223—224
— калий	252	Этиловый спирт:	
— кобальт	265	гидролизный	204
— марганец	354	ректификованный	289, 456
— медь	358		
— молибден	367		
— натрий	252	Янтарная кислота	49

СО Д Е Р Ж А Н И Е

Предисловие ко 2-му изданию	3
---------------------------------------	---

ОБЩАЯ ЧАСТЬ

Организация рабочего места	5
Лабораторный журнал и правила работы в химической лаборатории	10
Правила взвешивания на аналитических весах	13
Правила титрования	14
Выпаривание растворов	16
Осаждение	19
Отфильтровывание и промывание осадков	20
Прокаливание осадков	22
Обращение с химическими реактивами	27
Приготовление растворов реактивов	29
Разбавленные растворы	32
Насыщенные растворы	32
Процентные растворы	33
Буферные растворы	36
Эталонные растворы	38
Исходный эталонный раствор на аммиачный азот	39
Исходный эталонный раствор на ион аммония NH_4^+	39
Исходный эталонный раствор на нитрат-ион NO_3^-	39
Исходный эталонный раствор на нитрит-ион NO_2^-	40
Исходный эталонный раствор на P_2O_5	40
Исходный эталонный раствор на P	40
Исходный эталонный раствор на Fe_2O_3	41
Исходный эталонный раствор на Fe^{3+}	41
Титрованные растворы	41
Титрованный раствор соляной кислоты HCl	44
Титрованный раствор серной кислоты H_2SO_4	47
Титрованный раствор едкого натра NaOH	48
Титрованный раствор азотнокислого серебра AgNO_3	51
Титрованный раствор перманганата KMnO_4	52
Титрованный раствор комплексона III	54
Ионообменные смолы и их использование в аналитической практике	60
Катиониты	61
Аниониты	65
Новые аналитические методы в применении к исследованию почв	
Комплексонометрия	69
Фотоэлектроколориметрия	75
Пламенная фотометрия	92

Подготовка почвы к химическому анализу	106
--------------------------------------------------	-----

Валовой анализ почв

Определение гигроскопической воды	116
Пересчет результатов анализа воздушно-сухой почвы на почву, высушенную при 100—105°	119
Определение потери при прокаливании	119
Вычисление содержания химически связанной воды	120
Вычисление общего содержания минеральных веществ в почве	121
Определение органического углерода	121
Определение углерода сухим сжиганием	123
Определение углерода мокрым сжиганием по Тюрину	130
Определение органического азота	137
Определение азота методом Кьельдаля	137
Микрохромовый метод Тюрина	151
Колориметрическое определение общего азота	153
Метод Несслера	153
Феноловый метод	157
Определение общего азота в почве методом Иодльбауэра	160
Определение углекислоты почвенных карбонатов	161
Определение CO ₂ карбонатов весовым методом	162
Ацидиметрическое определение карбонатов	166

Определение состава минеральной части почв

Правила пользования платиновой посудой	169
Разложение почвы сплавлением с углекислым калием и натрием	172
Определение кремния	178
НСI-желатинный метод выделения кремневой кислоты	179
Солянокислый метод выделения кремневой кислоты	183
Анализ фильтрата от кремневой кислоты	188
Определение суммы полуторных окислов	189
Аммиачный метод определения суммы полуторных окислов	190
Определение железа	197
Комплексонометрический метод определения железа	198
Колориметрическое определение железа сульфосалициловым методом	200
Определение алюминия	202
Комплексонометрическое определение алюминия в присутствии дитиона как индикатора	203
Комплексонометрическое определение алюминия в присутствии сульфосалициловой кислоты как индикатора	205
Комплексонометрическое определение алюминия по индикатору ксиленоловому оранжевому	205
Вычисление содержания алюминия по разности	207
Определение марганца	207
Колориметрическое определение марганца персульфатным методом	208
Колориметрическое определение марганца периодатным методом	212
Определение титана	213
Колориметрическое определение титана пероксидным методом	214
Определение титана в растворе после определения марганца	215
Определение титана в аликвотной части фильтрата от кремневой кислоты	215
Определение фосфора	217
Колориметрическое определение фосфора по фосфорномolibденовой сини	218

Восстановление молибдена фосфорномолибденовой кислотой	218
двуххлористым оловом	
Восстановление молибдена фосфорномолибденовой кислотой	224
аскорбиновой кислотой	
Уротропиновый метод выделения $R(OH)_3$ из раствора	226
Определение кальция	227
Комплексонометрический метод определения кальция	228
Титрование кальция по индикатору флуорексону	230
Оксалатный объемный метод определения кальция	231
Определение магния	232
Комплексонометрический метод определения магния	233
Прямое определение магния	234
Определение магния по разности	235
Комплексонометрическое определение кальция и магния из одной аликвотной части раствора по металл-индикатору кислотному хром темно-синему	236
Комплексонометрическое определение кальция и магния в присутствии железа (III) и алюминия	237
Весовой фосфатный метод определения магния	239
Определение серы	241
Весовой метод определения сульфатов	241
Комплексонометрический метод определения серы	244
Определение калия и натрия	246
Разложение почвы фтористоводородной кислотой	247
Определение калия и натрия пламеннофотометрическим методом	250
Проверка точности, обработка и использование результатов валового анализа	252

Определение катионообменной способности почв

Предварительные испытания	265
Вытеснение обменных катионов аммонийным ионом хлористого аммония	266
Вытеснение обменных катионов аммонийным ионом ацетата аммония	273
Определение обменного натрия в солонцеватых почвах по методу Антипова-Каратаева и Мамаевой	275
Определение емкости поглощения почв методом Бобко — Аскинази в модификации Грабарова и Уваровой	277
Определение емкости поглощения солонцеватых почв по методу Антипова-Каратаева и Мамаевой	281
Вычисление степени солонцеватости почв	282
Вычисление доз гипса для гипсования солонцов и солонцеватых почв	282
Определение гипса в почве	283
Определение pH солевой вытяжки кислых почв	285
Определение обменной кислотности по Дайкухара	297
Определение подвижного алюминия по Соколову	299
Определение обменного водорода по Гедройцу	301
Определение гидролитической кислотности по Каппену	302
Определение суммы обменных оснований по Каппену — Гильковицу	305
Вычисление степени насыщенности почв основаниями	306
Вычисление доз извести для известкования кислых почв	307

Определение обеспеченности почв основными питательными веществами (NPK)

Методы определения доступных для питания растений форм соединений азота	313
Определение аммиачного азота	314
Определение нитратного азота дисульфопенолрвым методом	316

Определение нитритного азота по Грису	320
Определение азота легкогидролизуемых соединений по Тюрину и Кононовой	322
Определение нитрификационной способности почв по Кравкову	325
Методы определения доступных для питания растений форм соединений фосфора	325
Определение легкорастворимых фосфатов в вытяжке Кирсанова	327
Определение легкорастворимых фосфатов в вытяжке Чирикова	328
Определение легкорастворимых фосфатов в вытяжке Труога	331
Определение легкорастворимых фосфатов карбонатных почв в вытяжке Мачигина	332
Определение легкорастворимых фосфатов в вытяжке Арренуса	335
Методы определения доступных для питания растений форм соединений калия	336
Определение калия некарбонатных почв в вытяжке Масловой	336
Определение калия карбонатных почв в вытяжке Протасова	337

Определение микроэлементов в почве

Выбор метода определения, подготовка почвы и реактивов	340
Вычисление результатов определения микроэлементов	343
Определение общего содержания микроэлементов	344
Определение общего содержания бора	344
Сплавление почвы с безводной содой для определения бора без перегонки	345
Определение бора карминовым методом	346
Определение бора хиализариновым методом	349
Разложение почвы фтористоводородной кислотой для определения общего содержания Мп, Сu, Zn, Со и Мо	352
Разложение почвы кислотами по Ринькису	353
Определение общего содержания марганца	353
Определение марганца персульфатным методом	353
Определение марганца периодатным методом	354
Определение общего содержания меди	355
Определение меди диэтилдитиокарбаминатом натрия по Веригиной	355
Определение меди диэтилдитиофосфатным методом по Бусеву и Немодрук	358
Определение общего содержания цинка	359
Определение цинка дитизионовым методом	359
Определение общего содержания кобальта	363
Определение кобальта β -нитрозо- α -нафтолом по Кругловой и Мусайлову	363
Определение общего содержания молибдена	365
Определение молибдена роданидным методом по Добришской	366
Определение подвижных форм соединений микроэлементов	368
Определение подвижных форм соединений бора	369
Определение подвижного бора карминным методом	370
Определение подвижного бора хиализариновым методом	370
Определение подвижных форм соединений Мп, Сu, Zn и Со в групповой вытяжке из почв	373
Приготовление экстрагента и вытяжки	373
Определение подвижного марганца	374
Определение подвижной меди	375
Определение подвижного цинка	375
Определение подвижного кобальта	375
Определение подвижного молибдена	376
Ацетатно-натриевые буферные смеси для почв Средней Азии	376

Определение подвижных соединений кремнекислоты и полуторных окислов

Определение подвижной кремнекислоты по Гедройцу	377
Определение подвижных полуторных окислов по Тамму	380
Определение разных форм железа о-фенантролиновым методом	382
Определение закисного железа в вытяжке 0,1 н. H_2SO_4	383
Определение общего количества железа	384
Определение окисного железа	384

Анализ водной вытяжки

Эквивалентная форма выражения результатов анализа водных вытяжек	387
Качественные испытания засоленности почв	388
Приготовление водной вытяжки	389
Определение величины pH водной вытяжки	392
Определение сухого остатка водной вытяжки	392
Определение прокаленного остатка	394
Определение минерализации водной вытяжки по сумме содержащих- ся в ней ионов	395
Определение общей минерализации водной вытяжки катиони- товым методом	395
Определение общей минерализации водной вытяжки аннио- новым методом	396
Определение щелочности от растворимых карбонатов	397
Определение общей щелочности	398
Потенциометрическое определение разных видов щелочности	399
Определение общей щелочности	400
Определение щелочности от растворимых карбонатов	400
Определение бикарбонатной щелочности	400
Вычисление щелочности от бикарбонатов щелочноземельных элементов	403
Определение кислотности водной вытяжки	403
Определение общей кислотности	403
Определение кислотности от органических кислот	404
Определение кислотности от свободной CO_2	404
Потенциометрическое определение разных видов кислотности	404
Определение хлорид-ионов аргентометрическим методом по Мору	405
Определение сульфат-ионов весовым методом	407
Определение сульфат-ионов комплексонометрическим методом	408
Определение сульфат-ионов в присутствии индикатора нитхромазо	410
Комплексонометрическое определение ионов кальция и магния в одной пробе вытяжки	411
Определение Cl^- , SO_4^{2-} , Ca^{2+} , Mg^{2+} в темно-окрашенных и мутных водных вытяжках	413
Определение натрия и калия в водной вытяжке пламеннофотометри- ческим методом	414
Определение Na^+ по разности	415
Определение суммы $Na^+ + K^+$ катионитовым методом	416
Определение водорастворимых органических веществ	417
Определение перманганатной окисляемости	417
Определение бихроматной окисляемости	419
Проверка точности и использование результатов анализа водной вытяжки	421

Математическая обработка и графическое изображение результатов анализа

Приложение	433
Литература	474
Предметный указатель	476

Е. В. Аринушкина

РУКОВОДСТВО ПО ХИМИЧЕСКОМУ
АНАЛИЗУ ПОЧВ

Издание 2-е, переработанное и дополненное

Тематический план 1970 г. № 129

Редактор *Д. Г. Звягинцев*
Технический редактор *Г. И. Георгиева*
Корректоры *С. С. Мазурская,*
Л. С. Клочкова, Л. А. Костылева,
А. А. Алексеева, И. С. Хлыстова

Сдано в набор 11.VI 1970 г.
Подписано к печати 9.XII 1970 г.
Л-107715 Формат 60×90¹/₁₆
Физ. печ. л. 30,5 Уч.-изд. л. 34,08
Изд. № 434 Зак. 698 Тираж 10 000 экз.
Цена 1 р. 39 к.

Издательство Московского университета
Москва, ул. Герцена, 5/7.
Типография Изд-ва МГУ.
Москва, Ленинские горы

**АТОМНЫЕ ВЕСА ПО УГЛЕРОДНОЙ ШКАЛЕ
И ВАЛЕНТНОСТЬ НЕКОТОРЫХ ЭЛЕМЕНТОВ**

Название элемента	Символ	Атомный вес	Валентность	Название элемента	Символ	Атомный вес	Валент- ность
Азот	N	14,0067	3; 5	Молибден	Mo	95,94	3; 4; 5; 6
Алюминий	Al	26,9815	3	Мышьяк	As	74,9216	3; 5
Барий	Ba	137,34	2	Натрий	Na	22,9898	1
Бериллий	Be	9,0122	2	Никель	Ni	58,71	2; 3; 4
Бор	B	10,811	3	Олово	Sn	118,69	2; 4
Бром	Br	79,909	1; 5	Платина	Pt	195,09	2; 4
Ванадий	V	50,942	2; 3; 4; 5	Радий	Ra	226,04	2
Висмут	Bi	208,980	3 ;	Ртуть	Hg	200,59	1; 2
Водород	H	1,00797	1	Рубидий	Rb	85,47	1
Вольфрам	W	183,85	3; 4; 5; 6	Свинец	Pb	207,19	2; 4
Железо	Fe	55,847	2; 3; 6	Селен	Se	78,96	2; 4; 6
Золото	Au	196,967	1; 3	Сера	S	32,064	2; 4; 6
Иод	I	126,9044	1; 5; 7	Серебро	Ag	107,870	1
Иридий	Ir	192,2	3; 4	Стронций	Sr	87,62	2
Кадмий	Cd	112,40	2	Сурьма	Sb	121,75	3; 5
Калий	K	39,102	1	Титан	Ti	47,90	2; 3; 4
Кальций	Ca	40,08	2	Углерод	C	12,01115	2; 4
Кислород	O	15,9994	2	Уран	U	238,03	3; 4; 5; 6
Кобальт	Co	58,9332	2; 3; 4	Фосфор	P	30,9738	3; 5
Кремний	Si	28,086	4	Фтор	F	18,9984	1
Литий	Li	6,939	1	Хлор	Cl	35,453	1; 3; 5; 7
Магний	Mg	24,312	2	Хром	Cr	51,996	2; 3; 6
Марганец	Mn	54,9381	2; 3; 4; 6; 7	Цезий	Cs	132,905	1
Медь	Cu	63,54	1; 2	Цинк	Zn	65,37	2