УЧЕБНИКИ И УЧЕБНЫЕ ПОСОБИЯ ДЛЯ ВЫСШИХ

СЕЛЬСКОХОЗЯЙСТВЕННЫХ УЧЕБНЫХ ЗАВЕДЕНИЙ

\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_

**Л. Н. АЛЕКСАНДРОВА, О. А. НАЙДЕНОВА**

**ЛАБОРАТОРНО-ПРАКТИЧЕСКИЕ**

**ЗАНЯТИЯ ПО ПОЧВОВЕДЕНИЮ**

Издание 3-е, переработанное и дополненное

Допущено Главным управлением

выс­шего и среднего сельскохозяйственного

образования Министерства сельского

хо­зяйства СССР в качестве учебного пособия

для студентов агрономических факультетов

сельскохозяйственных вузов

ЛЕНИНГРАД «КОЛОС»

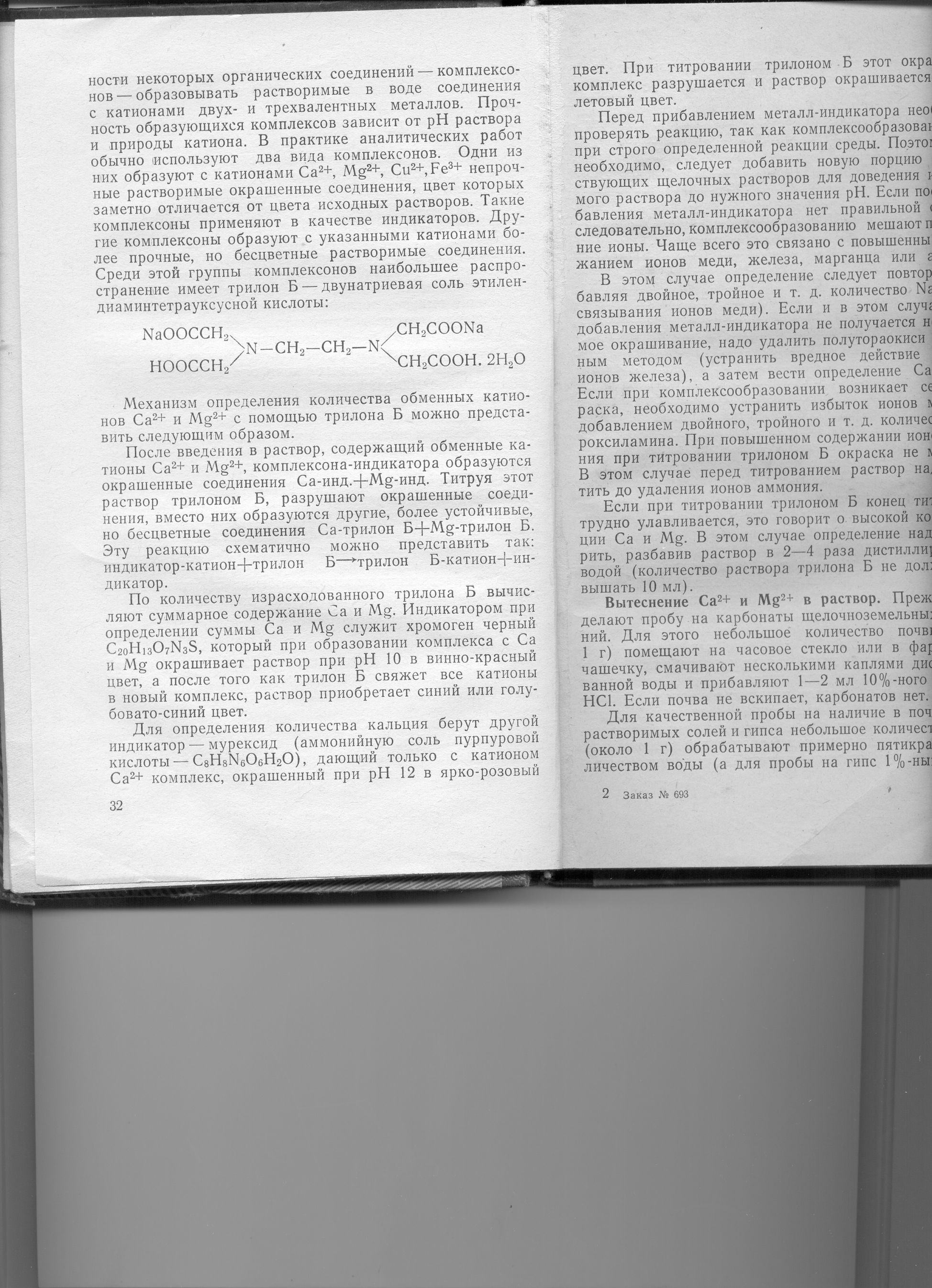
ЛЕНИНГРАДСКОЕ ОТДЕЛЕНИЕ • 1976

**ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОБМЕННЫХ КАТИОНОВ КАЛЬЦИЯ И МАГНИЯ КОМПЛЕКСОМЕТРИЧЕСКИМ**

**(ТРИЛОНОМЕТРИЧЕСКИМ) МЕТОДОМ**

**Принцип метода.** Обменные катионы количественно вытесняют 1 н. раствором NaCl.

Количественное определение вытесненных катионов комплексометрическим методом основано на способности некоторых органических соединений — комплексо- нов — образовывать растворимые в воде соединения с катионами двух- и трехвалентных металлов. Проч­ность образующихся комплексов зависит от рН раствора и природы катиона. В практике аналитических работ обычно используют два вида комплексонов. Одни из них образуют с катионами Са2+, Mg2+, Cu2+, Fe3+ непроч­ные растворимые окрашенные соединения, цвет которых заметно отличается от цвета исходных растворов. Такие комплексоны применяют в качестве индикаторов. Дру­гие комплексоны образуют с указанными катионами бо­лее прочные, но бесцветные растворимые соединения. Среди этой группы комплексонов наибольшее распро­странение имеет трилон Б — двунатриевая соль этилендиаминтетрауксусной кислоты:



Механизм определения количества обменных катио­нов Са2+ и Mg2+ с помощью трилона Б можно предста­вить следующим образом.

После введения в раствор, содержащий обменные ка­тионы Са2+ и Mg2+, комплексона-индикатора образуются окрашенные соединения Са-инд.+М§-инд. Титруя этот раствор трилоном Б, разрушают окрашенные соеди­нения, вместо них образуются другие, более устойчивые, но бесцветные соединения Са-трилон B+Mg-трилон Б. Эту реакцию схематично можно представить так: индикатор-катион+трилон Б—трилон Б-катион + индикатор.

По количеству израсходованного трилона Б вычис­ляют суммарное содержание Са и Mg. Индикатором при определении суммы Са и Mg служит хромоген черный C20H13O7N3S, который при образовании комплекса с Са и Mg окрашивает раствор при рН 10 в винно-красный цвет, а после того как трилон Б свяжет все катионы в новый комплекс, раствор приобретает синий или голу­бовато-синий цвет.

Для определения количества кальция берут другой индикатор — мурексид (аммонийную соль пурпуровой кислоты — С8Н8N6ОбН2О), дающий только с катионом Са2+ комплекс, окрашенный при рН 12 в ярко-розовый цвет. При титровании трилоном Б этот окрашенный комплекс разрушается и раствор окрашивается в фио­летовый цвет.

Перед прибавлением металл-индикатора необходимо проверять реакцию, так как комплексообразование идет при строго определенной реакции среды. Поэтому, если необходимо, следует добавить новую порцию соответ­ствующих щелочных растворов для доведения испытуе­мого раствора до нужного значения рН. Если после при­бавления металл-индикатора нет правильной окраски, следовательно, комплексообразованию мешают посторон­ние ионы. Чаще всего это связано с повышенным содер­жанием ионов меди, железа, марганца или аммония.

В этом случае определение следует повторить, до­бавляя двойное, тройное и т. д. количество Na2S (для связывания ионов меди). Если и в этом случае после добавления металл-индикатора не получается необходи­мое окрашивание, надо удалить полутораокиси аммиач­ным методом (устранить вредное действие избытка ионов железа), а затем вести определение Са и Mg. Если при комплексообразовании возникает серая ок­раска, необходимо устранить избыток ионов марганца добавлением двойного, тройного и т. д. количества гидроксиламина. При повышенном содержании ионов аммо­ния при титровании трилоном Б окраска не меняется. В этом случае перед титрованием раствор надо кипя­тить до удаления ионов аммония.

Если при титровании трилоном Б конец титрования трудно улавливается, это говорит о высокой концентра­ции Са и Mg. В этом случае определение надо повто­рить, разбавив раствор в 2—4 раза дистиллированной водой (количество раствора трилона Б не должно пре­вышать 10 мл).

**Вытеснение Са2+ и М**g2+ **в раствор.** Прежде всего делают пробу на карбонаты щелочноземельных основа­ний. Для этого небольшое количество почвы (около 1 г) помещают на часовое стекло или в фарфоровую чашечку, смачивают несколькими каплями дистиллиро­ванной воды и прибавляют 1—2 мл 10%-ного раствора НС1. Если почва не вскипает, карбонатов нет.

Для качественной пробы на наличие в почве легко­растворимых солей и гипса небольшое количество почвы (около 1 г) обрабатывают примерно пятикратным ко­личеством воды (а для пробы на гипс 1%-ным раствором НС1), фильтруют и в фильтрате производят каче­ственные пробы на С1- (с AgN03), на Sol \_2\_ (с ВаС12) и на Са2+ с [NH4]2C204.

4

Если почва не содержит карбонатов щелочноземель­ных оснований, гипса и легкорастворимых солей, при­ступают к определению обменных катионов Са2+ и Mg2+. Берут на аналитических весах навеску воздушно-сухой почвы от 2 до 20 г, просеянной через сито с отверстиями 1 мм, и вытесняют обменные катионы Са2+ и Mg2+ 1 н. раствором NaCl методом декантации. Полноту вытесне­ния Са2+ и Mg2+ устанавливают по хромогену черному. В пробирку собирают 2—3 мл фильтрата и добавляют 3 капли хромогена черного. Отсутствие винно-красной окраски указывает на полное вытеснение обменных ка­тионов Са2+ и Mg2+. Появление этой окраски свидетель­ствует о том, что Са2+ и Mg2+ вытеснены не полностью. В этом случае продолжают промывание почвы 1 н. рас­твором NaCl до отрицательной реакции на Са2+ и Mg2+. Когда все обменные катионы Са2+ и Mg2+ из почвы вы­теснены, фильтрат, содержащий эти катионы в виде хлористых солей, переносят в мерную колбу вмести­мостью 200—500 мл, доводят дистиллированной водой до метки, тщательно перемешивают и приступают к ко­личественному определению обменных катионов ком- плексометрическим методом. Сначала определяют сумму Са2+ и Mg2+, затем — количество Са2+. Количество Mg2"1'- вычисляют по разности.

**Определение суммы Са2+ и Mg2+.** Берут из фильтрата пипеткой 50 мл в коническую колбу вместимостью 250 мл. Нагревают до появления паров (до 70—80° С), прибавляют 2 мл раствора сульфида\*натрия для связы­вания ионов меди, мешающих определению, и 5 капель гидроксиламина для устранения вредного влияния ио­нов марганца. Затем прибавляют 5 мл хлоридно-амми- ачного буферного раствора для подщелачивания до рН 10 и 12—-15 капель комплексона индикатора — хро­могена черного. При этом раствор окрашивается в вин- но-красный цвет за счет образующихся комплексов Са-инд. и Mg-инд. - Раствор титруют трилоном Б до пе­рехода окраски из винно-красной в сине-голубую или синюю. Следует иметь в виду, что комплексообразова- ние при титровании трилономБ происходит не мгновенно, поэтому при приближении титрования к концу (фиоле­товая окраска) следует титровать медленно, прибавляя раствор трилона Б по каплям и тщательно перемеши­вая пробу после каждого прибавления его. Содержание Са и Mg в титруемом растворе не должно превышать О 5 м-экв., т. е. на титрование не должно затрачиваться более 10 мл 0,05 н. или 5 мл 0,1 н. раствора трилона Б. Требуемое содержание Са и Mg в растворе можно ре­гулировать уменьшением объема раствора, подлежащего титрованию (от 100 до 5 мл), и изменением концентра­ции раствора трилона Б от 0,01 до 0,1 н.

Количество обменных катионов Са2+ и Mg2+ вычис­ляют в миллиэквивалентах по формуле

*х = анЬк . 100 К,*

*с*

где *а* — количество раствора трилона Б, затраченное на титрование, мл;

*н* — нормальность раствора трилона Б;

b — коэффициент для перевода взятого для ана­лиза раствора на весь объем (если взято 50 мл из 250, b = 5);

*k* — поправочный коэффициент к нормальности раствора трилона Б;

100 — коэффициент для пересчета на 100 г почвы;

К — коэффициент для пересчета на сухую почву;

*с* — навеска почвы, г.

**Определение обменного Са.** Берут пипеткой 50 мл фильтрата в коническую колбу вместимостью 250 мл, приливают 2 мл раствора сульфида натрия и 5 капель гидроксиламина. Затем добавляют 2 мл 10%-ного рас­твора NaOH или КОН для подщелачивания раствора до рН 12 и 50—60 мг сухого порошка комплексона ин­дикатора мурексида. Образуется розовая (или пурпур­но-красная) соль катиона кальция с мурексидом. Рас­твор немедленно титруют трилоном Б до перехода ок­раски в фиолетовую. К концу титрования необходимо прибавлять раствор трилона Б по каплям, тщательно перемешивая каждый раз. После достижения конца тит­рования дальнейшее прибавление раствора трилона Б не изменяет окраски раствора. Поэтому для лучшего опре­деления конца титрования следует применять в качестве «свидетеля» слегка перетитрованную пробу. Количество обменного кальция вычисляют по формуле, приведенной для суммы катионов кальция и магния.

Реактивы. 1. Дистиллированная вода, проверенная на со­держание кальция, магния и меди (бидистиллят или катионирован- ная вода). Для проверки на Са2+ и Mg2+ к 100 мл дистиллирован­ной воды приливают 5 мл хлоридно-аммиачного буфера, добав­ляют хромоген черный и перемешивают. При отсутствии ионов кальция и магния вода окрашивается в синий цвет. В случае крас­но-фиолетовой окраски титруют 0,01 н. трилоном Б. Расход трило- на на титрование не должен превышать двух капель. Для проверки на Са2+ берут 10 мл дистиллированной воды, прибавляют 1 мл 0,1%-ного раствора диэтилдитиокарбамата натрия C5H10NS2.3H20, перемешивают. Золотисто-желтый или желтоватый цвет показывает присутствие меди.

2. Титрованный раствор трилона Б C10H1408N2Na2.2H20. Берут необходимое количество трилона Б. При нормальности раствора 1 н. в 1 л содержится трилона Б 186,12 г, ири 0,1 н. — 18,61 г, при 0,01 н.— 1,86 г. Растворяют в дистиллированной воде и доводят до определенного объема. Точную нормальность раствора уста­навливают по 0,01 н. раствору соли магния. Для этого берут 1,23 г MgS04 или 1,02 г MgCl2.6H20 и растворяют в 1 л воды. Для установления нормальности трилона Б берут 100 мл 0,01 н. раствора соли магния, добавляют 5 мл аммиачного буфера и 5—7 капель индикатора хромогена черного и медленно титруют 0,1 н. раствором трилона Б до перехода винно-красной окраски в сине-голубую. Для установления нормальности 0,05 н. раствора трилона Б берут 50 мл 0,01 н. раствора магниевой соли и разбав­ляют водой до 100 мл, для установления нормальности 0,01 н. рас­твора трилона Б берут 50 мл 0,002 н. раствора соли магния и раз­бавляют равным количеством воды.

3. 1%-ный водный раствор сульфида натрия Na2S.9H20. Рас­твор может храниться не более пяти дней.

4. 1%-ный раствор солянокислого гидроксиламина NH2OH.HCl.

5. Хлоридно-аммиачный буфер. Берут 20 г химически чистого NH4C1, растворяют в 100 мл дистиллированной воды, приливают 100 мл 25%-ного раствора NH4OH, разбавляют дистиллированной водой до 1 л и тщательно перемешивают. Хранят в темной склян­ке с притертой пробкой (аммиак должен быть свободен от кар­бонатов).

6. Раствор хромогена черного С20Н13О7И3S. Берут 0,2 г хромо­гена черного, растворяют в 100 мл хлоридно-аммиачного буфера и разбавляют до 100 мл этиловым спиртом (можно употреблять ме­тиловый спирт с добавлением в него небольшого количества гид­роксиламина). Раствор при потере аммиака становится лиловым, прибавление аммиака восстанавливает его окраску и свойства. Рас­твор хранят в темной склянке с притертой пробкой.

7. 10%-ный раствор NaOH или КОН.

8. Мурексид C8H8N606.H20. Обычно пользуются сухой смесью индикатора с NaCl в пропорции 1 часть мурексида и 100 частей NaCl. Мурексид разлагается при действии паров воды, поэтому его хранят в темной банке с притертой пробкой.