

## Szódás, szikes talajok adszorpciós komplexusának vizsgálata

KLIMES-SZMIK ANDOR

*Agrokémiai Kutató Intézet, Talajfizikai és Kolloidikai Osztálya, Budapest*

A szódás szikes talajok olyan heterogén anyagrendszert képeznek, amelyek vizsgálatkor a kolloidikus és az analitikus egyaránt bonyolult kérdések megoldásával állítják szembe.

Az adszorpciós komplexus által adszorbeált kationok minősége és egymáshoz viszonyított mennyisége a talajok fizikai, kolloidikai és más vegyi tulajdonságainak nagy részét szabja meg. Eltolódások, változások ezekben a mennyiségi viszonyokban a talajok fizikális és kémiai tulajdonságait is megváltoztatják.

Ezek a változások elsősorban a talajok szerkezeti — és (a növények számára felvehető) tápanyag — állapotában és vízgazdálkodási viszonyaiban állanak be. A talajok adszorbeált állapotú kationjainak abszolút- és viszonylagos mennyiségének ismerete tehát több szempontból igen fontos; a szódás szikes talajok esetében viszont elsősorban a talajjavítás kérdéseivel kapcsolatban bír elsőrendő fontossággal.

A szódás szikes talajok adszorbeált kationjainak meghatározásánál az adszorbeált Ca és Na meghatározása okoz nehézséget. Előbbi meghatározását ezeknek a talajoknak mész- ( $\text{CaCO}_3$ )-tartalma, utóbbiét pedig a vízben oldható Na-só (legtöbbnyire  $\text{NaHCO}_3$  és  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) tartalma teszi úgyszólván lehetetlenné. A vizes közegben végrehajtott kationkicserélés, történjék az  $\text{NH}_4\text{Cl}$ -dal,  $\text{NH}_4$ -acetáttal, vagy  $\text{BaCl}_2$ -dal (tehát a szokásos eljárások bármelyikével is), a tényleges helyzetnek csak nagymértékben torzított képét adják; a gyors eljárások pedig csak az adszorbeált Na-nak hozzávetőleges, tájékoztató meghatározására alkalmasak (*Mados, Szelényi, Hegedűs*). Tudott dolog, hogy az adszorbeált kationok viszonylagos mennyisége mindenkor csak egy pillanatnyi egyensúlyi helyzetet jelent, amely a talajélet dinamikájának a függvénye. Változik tehát az időben egyrészt a talajműveléssel és növénytermesztéssel, másrészt a talaj nedvességi állapotával párhuzamosan haladó talajoldat-hígulással illetve — sűrűsödéssel kapcsolatban (*Donnan*-féle egyensúly). Utóbbi tényező fokozottan érvényesül a szódás szikeseknél az adszorpciós komplexus- Na-tartalmával kapcsolatban, hiszen ezeknek talajoldata sok szeretlen sót (főleg Na-sót) tartalmaz. Ennek ellenére érdeklődésre tart számot egy bizonyos egyensúlyi helyzethez tartozó adszorbeált Na mennyiségének ismerete szódás szikes talajokban, különösen akkor, ha megfelelő talajjavítási eljárások után kutatva, a laboratóriumban vagy a szabadban tervszerűen beállított kísérletek anyagát dolgozzuk fel.

Analitikai szempontból a szódás, szikes talajok vizsgálata a legnagyobb nehézségekbe ütközik. Ezek a nehézségek pedig kétfélek: technikai természetűek (nagy Na-tartalmuk következtében erősen peptizáltak és így szüredék nyérése

belőlük igen nehéz), és oldható só-valamint mésztartalmuk következtében vizes kation-kicserélő oldattal az adszorbeált kationok mennyisége a velük azonos, de más alakban jelenlevő résztől (Ca és Na) el nem választható. Kelley (3) 1948-ban megjelent művében megemlíti, hogy a szikes szódás talajok adszorpciós komplexusában lekötött kationok szabatos meghatározására eljárást nem ismerünk. Módszerkönyvünk az adszorpciós komplexus vizsgálatára való eljárások ismertetésénél ugyancsak mint kivételt említi meg ezeket a talajokat.

Eltételezve a technikai nehézségektől nem vezet eredményre az az elképzelés, hogy a kationkicserélést megelőzően a szódás szikes talajmintából deszt. vízzel kimossuk a vízben oldható sókat; ez alatt a folyamat alatt a Na hidrolizise folytán mélyreható változások állanak be az adszorpciós komplexusban. Sem szűrőtechnikai, sem analitikai megfontolások alapján vizes kationkicserélő oldatot nem alkalmazhatunk. Olyan folyadék, amely dehidrááló tulajdonságánál fogva az említett talajfeleségen jól szűrődik keresztül és amelyben a Na hidrolizise visszaszorul az alkohol. Ca-permutiton végzett kísérleteik alapján Wiegner és Jenny (6) megállapították, hogy alkoholos közegben a kation-kicserélés élénk. Magistad és Bugess (4) pedig  $\text{BaCl}_2$ , illetve KCl tartalmú kb. 60%-os alkoholt használnak az adszorbeált kationok meghatározására meszes talajokban. Említett kísérletek nyomán én tehát alkoholos közeggel próbáltam megoldani a problémát.

Meg kellett még választani az adszorbeált kationok kicserélésére szolgáló bázis megfelelő sóját. Többirányú megfontolás alapján választásom az ammónium-acetátra esett. Báziskicserélés céljaira először Prijanyizsnikov (5) alkalmazott ammonacetátot vizes oldatban, majd Schollenberger (5) és végül Kelley és Brown (6) ismertették az ammonacetátos báziskicserélés előnyeit. Utóbbiak között legfontosabb az ammonacetát kiegyenlítő (puffer-) hatása, minek folytán a báziskicserélés egész folyamat alatt a pH-viszonyok azonosak maradnak. Számomra igen fontos tulajdonsága ennek a vegyületnek az, hogy igen bőségesen oldódik alkoholban. Ugyancsak fontos az a körülmény is, hogy az alkáli- és alkáliföldfémek ecetsavas sói nagy alkohol tartalmú közegben legalább egy nagyságrenddel jobban oldódnak, mint ugyanezen bázisoknak szervesen savmaradékokkal (különösen kénsavval, sósavval és szénsavval) képezett sói. Feltevésem tehát a következő volt: ha az adszorbeált kationok acetát alakjában jutnak oldatba, akkor az említett oldódási különbségeknél fogva sikerülni fog az adszorbeált állapotban lévő kationokat elválasztani a velük azonos de só alakjában jelenlevő résztől. Azért, hogy az oldhatósági különbségeket lehetőleg teljes mértékben kihasználjam, igen nagy alkohol tartalmú közegben (90%-os) végeztem a kationkicserélést.

A vizsgálatokat 4 különböző talajmintával végeztem el. Ezek közül kettő szódás szikes volt, egy mezőszegi meszes és végül egy mezőszegi, de meszet nem tartalmazó talaj.

A kísérleti talajok néhány jellemző adatát az 1. sz. táblázatban foglaltam össze.

A kísérleti talajokból, 10—10 g-ból négyféle oldattal készítettem kivonatot:  $n/2$  vizes  $\text{NH}_4\text{Cl}$ -dal,  $n/2$  vizes ammonacetáttal,  $n/90\%$ -os alkoholos ammonacetáttal és végül  $n/10$   $\text{BaCl}_2$  vizes oldatával. Mindegyik oldat pH-ját 7,1-re állítottam be (ind. bromtimolkék); az első háromét  $\text{NH}_4\text{OH}$ -val, a negyedikét pedig telített  $\text{Ba}(\text{OH})_2$ -oldattal. A talajminták kivonását a Schachtschabel-féle csövekben végeztem el. 250 ml kivonatot gyűjtöttem, amelynek lecesepegési ideje 6—8 óra volt. A kivonószert feleslegét az első 2 esetben 80%-os, a harmadikban tömény alkohollal, a negyedikben pedig deszt. vízzel mostam ki. A mosóalkoholokat előzőleg  $\text{NH}_4\text{OH}$ -val semlegesre állítottam be. Ezután az adszorbeált ammónia

1. táblázat

Sor- szám	(1) A talajminta származása	pH		CaCO <sub>3</sub> %	(2) Összső %	(3) Karb. lűg %	(4) Humusz %		(5)
		H <sub>2</sub> O	KCl				Össz-sz. a.	old.	
		1.	Hercegszántó, feltalaj . . . . .	9,1	9,2	13,0	0,33	0,43	2,34
2.	Vaskút, 30—80 cm . . . . .	8,8	9,0	26,0	0,55	0,61	1,75	0,70	
3.	Kecskemét, feltalaj . . . . .	8,0	7,8	4,5	—	—	3,72	2,14	
4.	Hajdúböszörmény, feltalaj . . . . .	7,8	7,6	—	—	—	4,75	2,26	

ill. Ba mennyiségét 500—500 ml n KCl-oldattal szorítottam ki a talajokból (a lecesepegés sebessége azonos volt az első kivonószerevel). A kicserélt kationok mennyiségét az először nyert kivonatokban határoztam meg (az ammonsós kivonatok megfelelően előkészítettem erre a célra, a BaCl<sub>2</sub>-os oldatokból közvetlenül végeztem el a kation-meghatározásokat), az ammóniás, illetve Ba-os S-értékeket a KNO<sub>3</sub>-oldatok ammónia- illetve Ba-tartalmának meghatározásával

2. táblázat

(1) Az ión- kicserelő oldat neme	(2) S-ért mil. eqv.	(3) Össz- kat. mil. eqv.	(4) A kivonat tartalmaz				(5) A H <sub>2</sub> O-ban old. rész levonva				(6) Össz- kat. mil. eqv.
			Ca	Mg	K	Na	Ca	Mg	K	Na	
			mil. eqv.				mil. eqv.				
1. sz. szikes talaj :											
n/2 NH <sub>4</sub> Cl . . . . .	12,6	81,0	50,0	10,5	5,0	15,5	50,0	10,5	1,7	10,5	72,7
n/2 NH <sub>4</sub> -acet . . . . .	14,5	84,7	54,5	10,1	4,5	15,6	54,5	10,1	2,2	10,6	77,4
n/10 BaCl <sub>2</sub> . . . . .	37,9	38,3	5,5	3,0	4,8	25,0	5,5	3,0	1,8	20,0	30,3
n/ NH <sub>4</sub> -acet. alk.	24,1	26,5	10,4	3,2	2,9	20,0	Nem vontam le!				
2. sz. szikes talaj :											
n/2 NH <sub>4</sub> Cl . . . . .	10,5	81,1	52,0	11,0	5,1	13,0	52,0	10,8	1,3	7,5	71,6
n/2 NH <sub>4</sub> -acet . . . . .	12,0	83,0	55,8	9,0	4,8	13,4	55,8	8,8	1,0	7,9	73,5
n/10 Ba Cl <sub>2</sub> . . . . .	32,1	37,8	8,2	3,1	5,5	21,0	8,2	2,9	1,7	15,5	28,3
n NH <sub>4</sub> -acet. alk.	21,0	32,4	12,3	2,6	1,5	16,0	Nem vontam le!				
3. sz. meszes talaj :											
n/2 NH <sub>3</sub> Cl . . . . .	12,8	57,7	50,1	3,0	1,7	2,9	48,7	2,85	0,9	2,7	55,15
n/2 NH <sub>4</sub> -acet . . . . .	15,2	68,2	60,2	3,1	1,8	3,1	58,8	2,95	1,0	2,9	65,65
n/10 BaCl <sub>2</sub> . . . . .	38,1	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
n NH <sub>4</sub> -acet. alk.	29,8	35,6	28,2	2,8	2,0	2,6	Nem vontam le!				
4. sz. mésztelen talaj :											
n/2 NH <sub>4</sub> Cl . . . . .	17,5	37,5	24,1	4,4	4,7	4,3	23,2	4,3	4,3	4,1	35,9
n/2 NH <sub>4</sub> -acet . . . . .	19,0	36,8	24,1	3,4	4,8	4,5	23,2	3,3	4,4	4,3	35,2
n/10 BaCl <sub>2</sub> . . . . .	37,0	38,9	25,8	4,7	4,5	3,9	24,9	4,6	4,1	3,7	37,3
n/ NH <sub>4</sub> -acet. alk.	25,3	37,9	25,0	3,8	5,0	4,1	Nem vontam le!				

végeztem. Az ammónia-mennyiségeket kolorimetriásan (*Nessler*-reakció), a Ba mennyiségeket pedig a Módszerkönyv titrálásos eljárásával határoztam meg.

A kapott eredményeket a 2. sz. táblázatba foglaltam össze.

Mindegyik kísérleti talaj vizes kivonatának az összetételét is meghatároztam a Módszerkönyv előírásai szerint és így a 2. sz. táblázat jobboldalán a talajkivonatokban meghatározott kation mennyiségekből levontam a vízben oldódó részt.

A mil. eqv.-ekben feltüntetett mennyiségek 100 g talajra vonatkoznak. Ugyancsak 100 g talajra vonatkoztatva a 3. sz. táblázat tünteti fel a talajok vizes kivonatainak összetételét: ezek az egyes kationértékek kerültek levonásba a 2. sz. táblázat jobboldalán.

Ha végigtekintünk a 2. sz. táblázat adatain, akkor a következőket állapíthatjuk meg. Mindenekelőtt azt, hogy minden egyes talajnál az S-értékek egymástól nagy mértékben elütnek; az ammóniás S-értékek sokkal kisebbek a  $\text{BaCl}_2$ -osakénál, az alkoholos ammóniás S-értékek pedig az előbbieket közé esnek. Ennek az oka valószínűleg oldódó ammónium-humátok keletkezésében keresendő a kivonás folyamata alatt. A várakozásnak megfelelően a 4. sz. talajtól eltekintve a többiek-nél az egyes talajkivonatok Ca-, Mg-, K- és Na-tartalmának összege nagy eltérést mutat a megfelelő globális S-értéktől és ezen akkor sincsen segítve, ha a vízben oldható mennyiségeket levonjuk.

Kielégítő egyezést mutatnak ellenben mind a négy kísérleti talajnál az alkoholos, ammonacetátos kivonat kationösszegei a megfelelő  $\text{BaCl}_2$ -os globális S-értékkel.

A 4. sz. talajnál a különböző kivonatok Ca-, Mg-, K- és Na-mennyiségei a kísérleti hibákon belül megegyeznek egymással, továbbá összegeik megfelelnek

3. táblázat

A talaj száma	1	2	3	4
<i>Kationok:</i> Ca .....	—	—	1,4	0,9
mil. eqv. Mg .....	—	0,2	0,15	0,1
K .....	3,3	3,8	0,8	0,4
Na .....	5,0	5,5	0,2	0,2
<i>Összat.:</i>	8,3	9,5	2,55	1,6
<i>Anionok:</i> $\text{CO}_3$ .....	2,3	3,0	nyom!	nyom!
mil. eqv. $\text{HCO}_3$ .....	4,3	3,8	1,5	1,3
Cl .....	0,4	0,4	0,02	0,20
$\text{SO}_4$ .....	0,7	1,0	0,4	0,28
$\text{NO}_3$ .....	0,02	0,02	0,08	0,1
<i>Összanion:</i>	7,72	8,22	2,0	1,7

a  $\text{BaCl}_2$ -os S-értéknek. Ezt a talajt az első hárommal kapott kísérleti eredmények ellenőrzése céljából iktattam be a kísérleti anyagba; a vele kapott eredmények azt látszanak bizonyítani, hogy a kísérleti hibákon belül, az alkoholos, ammonacetátos kivonat Ca-, Mg-, K- és Na-tartalma megegyezik az adszorpciós komplexus adszorbeált kation-mennyiségeivel és az eljárás alkalmas a szikes szódás talajok adszorpciós komplexusának a vizsgálatára.

Annak eldöntésére, vajjon lehetne-e 90%-nál hígabb alkoholos közegben szódás, szikes talajoknál az adszorbeált kationokat a vízben oldódó résztől elválasztani, a 2. sz. talajból 60% és 75%-os alkoholos n ammonacetát-oldattal is



készítettem kivonatot és ezeknek ugyancsak meghatároztam a Ca-, Mg-, K- és Na-tartalmát.

A nyert eredményeket az alant következő (4. sz.) táblázat foglalja magában : feltüntettem a szemléletesség kedvéért a 90%-os alkoholos kivonatból nyert értékeket is :

4. táblázat

(1) Az ion kicserélő oldat neve	(2) S-ért mil. equiv.	(3) Ösz-kat. mil. equiv.	(4) A kivonat tartalmaz			
			Ca	Mg	K	Na
			mil. equiv.			
n NH <sub>4</sub> -acet. alk. (90%) . . . . .	21,0	32,4	12,3	2,6	1,5	16,0
n NH <sub>4</sub> -acet. alF. (75%) . . . . .	13,9	36,0	12,5	4,0	2,5	17,0
n NH <sub>4</sub> -acet. alF. (60%) . . . . .	13,9	39,3	12,8	4,4	4,0	18,1

Látható hogy a kation-kicserélő oldat alkohol tartalmának csökkenésével a kivonatok összkation és ennek folytán az egyes kationok mennyisége is növekszik. Indokolt tehát a magas alkoholtöménység alkalmazása.

Az eljárás a földalkáli és alkáli fémek acetátjainak és szervesen sóinak oldódási különbségén alapszik nagy alkohol tartalmú közegben. Kétségtelen azonban, hogy egyrészt az említett acetátok oldhatósága sem egyenlő egymással 90%-os ammonacetát-alkoholban, másrészt a szervesen sók is oldódnak benne bizonyos mértékben.

Elméleti szempontból az eljárás kifogásolható azért is, mert alkoholos közegben az ionkicserélés folyamatában résztvehetnek az agyagásványok kristályrácsainak olyan ionjai is, amelyek hidratált ionokkal nem cserélhetők ki, vagy másszóval az ionkicserélési folyamat esetleg nem egészen felel meg a természetes viszonyok között lejátszódó folyamatnak vizes közegben.

Az én vizsgálati eredményeim a gyakorlat követelményeinek megfelelőn látszanak, azonban mindenesetre szükséges az eljárást nagyobb talajminta anyagon kipróbálni.

A szódás, szikes talajok kicserélhető kationjainak meghatározására szolgáló eljárás részletes leírása a következő.

a) *A kation-kicserélő oldat elkészítése* : 77 g vegytiszta ammonacetát 1000 ml 90%-os alkoholra oldva eredményez normáldatot. A kristályos só azonban mindig tekintélyes mennyiségű szabad ecetsavat is tartalmaz (77 g só semlegesítéséhez kb. 90—95 ml tömény NH<sub>4</sub>OH-oldat szükséges). Célszerűen tehát úgy járhatunk el, hogy a jelezett mennyiséget 900 ml tömény alkoholban oldjuk fel, ezután az oldatot tömény NH<sub>4</sub>OH-oldattal semlegesítjük (ind.: bromtimolkék) és tömény alkohollal kiegészítjük a kívánt térfogatra.

b) *A talajminta kivonása* : A kivonást *Schachtschabel*-csőben vagy kb. 10 cm átm. üvegtölcsérben is végezhetjük. A szabályosan előkészített, 0,2 mm-es szitán átszítált, egyenletes talajmintából 5 g-ot 2—3-szoros mennyiségű vegytiszta, finom *Neubauer*-homokkal elkeverünk. A kivonócső vagy tölsér aljára 10 g *Neubauer*-homokot rétegezzük, erre rászórjuk az előkészített talaj-homok keveréket és ennek a felületét ugyancsak tiszta homokkal fedjük be kb. 1 cm-es rétegben. A kivonócső vagy tölsér szárát megfelelő gumicső darabka segítségével kapillarisban végződő üvegsővecskével kapcsoljuk össze : a gummi-összeköt-

tetésre alkalmazott *Hoffmann*-féle szorító segítségével a talajkivonat lecsepegési sebességét szabályozhatjuk. A megfelelő állványon elhelyezett kivonócsövet vagy üvegtölcsért ezután felöntjük az előkészített ammonacetátos alkoholos oldattal és a kivonó berendezést óraüveggel letakarjuk. Miután a folyadék az egész kivonóoszlopot egyenletesen benedvesítette, a *Hoffmann*-féle szorító segítségével a lecsepegés gyorsaságát úgy szabályozzuk, hogy 250 ml. kivonat nyeréséhez kb. 8 óra időtartamra legyen szükség.

c) *A talajkivonat előkészítése az egyes kationok mennyiségi meghatározásához*: A 250 ml. kivonatot kvantitatíve átvisszük egy kb. 500 ml-es frakcionáló lombikba; az átdestilláló folyadékot (amely az ammonacetát bomlástermékeivel, ecetsavval és ammóniával együtt desztillál át) félretesszük az alkohol visszanyerése céljából. A lepárlást addig folytatjuk, amíg a frakcionáló lombikban már csak kb. 15 ml. folyadék marad. Ekkor a lepárlást beszüntetjük és a lombik kihűlése után annak tartalmát kvantitatív átmoszuk egy 100 ml-es mérőlombikba deszt. vízzel és a jelig feltöltjük.

A mérőlombikból 50 ml-t egy 250—300 ml-es hengerpohárba pipettázunk, hozzáteszünk 50 ml. deszt. vizet és miután egészen gyengén meglúgosítottuk  $\text{NH}_4\text{OH}$ -oldattal, meghatározzuk az oldat (= 125 ml. talajkivonat) Ca- és Mg-tartalmát a permanganátos ill. o-oxychinolinos eljárással.

A mérőlombikban maradt 50 ml. oldatot megfelelő nagyságú szélesszájú *Erlenmeyer*-lombikba mossuk át, vízfürdőn bepároljuk szárazra, majd 2—2 órára 130, ill. 150° C hőmérsékletre beállítot szárítószekrénybe helyezzük az ammonacetát, acetamid (előbbi bomlásterméke) elűzésére. A kevés maradékot 20—25 ml. forró deszt. vízben oldjuk és pár csepp tömény  $\text{H}_2\text{O}_2$ -vel a még jelenlevő szervesanyagot elroncsoljuk (kioldott humusz). A forró folyadékba egy csepp bromtimolkék indikátor-oldat becseppentése után semleges kémhatásig kb. n/100 HCl-oldatot csepegtetünk, hogy a bázisok kloridok alakjában oldatba menjenek. A lehült oldatot ezután egy 100 ml-es mérőlombikba mossuk be kvantitatíve és deszt. vízzel feltöltjük a jelig (= 125 ml. talajkivonat). Az oldat aliquot részeiből K- és Na-meghatározásokat végzünk.

d) *Az S-érték meghatározása  $\text{BaCl}_2$ -oldattal*: Mindaddig, amíg nem állnak rendelkezésre nagy és változatos vizsgálati anyag mérési eredményei, szükséges a globális S-érték meghatározása, hogy az egyes kationokra kapott eredményeket megbízható alaphoz viszonyítva értékelhessük ki százalékosan.

Ebben az esetben a fent ismertettel azonos kísérleti berendezést használjuk és a kivonást semlegesre, híg  $\text{Ba}(\text{OH})_2$ -oldattal (indikátor: bromtimolkék) beállított n/10  $\text{BaCl}_2$ -oldattal végezzük. A kivonási idő: kb. 8 óra; a kivonat mennyisége 250 ml.

Az adszorbeált Ba meghatározását ezután a megfelelően kimosott talajmintából a Talajvizsgálati Módszerkönyv előírásai szerint végezzük el, de az ott feltüntetett mennyiségek felével (a Ba kiszorítására a talajból 250 ml. n  $\text{KNO}_3$ -oldatot alkalmazunk).

Az adszorbeált kationok és a globális S-érték meghatározása ugyanazon a talajmintán is elvégezhető. Ilyenkor az alkoholos ammonacetát-oldat lecsepegése után 100 ml 50%-os ( $\text{NH}_4\text{OH}$ -val semlegesített), alkohollal kimossuk a talajt és ezután úgy járunk el mint fent. Mindenesetre nagyobb talajminta anyagon meg kell állapítani, hogy az ugyanazon talajmintán egymásután végzett meghatározások a külön-külön mintán végzett meghatározásokkal azonos eredményeket adnak-e. A szakirodalom idevonatkozó adatai szerint ammonacetátos kezelés nem

okoz mélyrehatóbb változást az adszorpciós komplexusban, én azonban jelen munka keretében erre vonatkozó vizsgálatokat nem végeztem.

A számításbajjövő négy fém acetátja közül a Ca-acetát oldódik a legnehezebben a mi kísérleti körülményeink között. Így megtörténhet, hogy az alkoholos ammoniacetát-oldatból végzett kationmeghatározások során Ca-ra nézve a ténylegesnél alacsonyabb eredményt nyerünk. Ez a hiba a helyes talajminta: oldószer aránnyal küszöbölhető ki. Ezért ajánlottam a vizsgálat végrehajtásához 5 g talaj bemérését, bár én 10 g-os talajmennyiségekkel dolgoztam.

### Összefoglalás

Eljárást dolgoztam ki a szikes talajok adszorbeált kationjainak meghatározására, különös tekintettel az adszorbeált állapotú kalciumra és nátriumra. Az eljárás lényege az, hogy ionkicserélő oldat gyanánt semleges, normál ammoniacetátos, 90%-os alkoholt használók.

Tekintettel azokra a változatos nehézségekre, amelyek szikes talajoknál analitikai szempontból fennállanak, kívánatos nagy és változatos kísérleti anyagon az ajánlott eljárás használhatóságát ellenőrizni.

Érkezett: 1951. július 24-én.

### Irodalom

1. Antipov-Karatajev, I. N.: Korszerű eljárások a talajok fizikai-kémiai tulajdonságainak tanulmányozására, Moszkva, 1947. c. munkájából *Nikolszkij*: Eljárások a talajok oldatokból történő adszorpciójának meghatározására (a 6. fejezet).
2. Cernescu, N.: Die Austauschkapazität und die austauschbaren Kationen des Bodens, Bucuresti, 1939.
3. Kelley: Cation-Exchange in Soils, New-York, 1948.
4. Magistad & Burgess: Ariz. Agric. Exp. Sta. Techn. Bull. 20. 1928.
5. Schollenberger & Dreibelbis: Soil Science, 30. 160. 1930.
6. Wiegner & Jenny: Kolloid Z. 43. 268.

### ИССЛЕДОВАНИЕ АДсорбЦИОННОГО КОМПЛЕКСА СОДОВЫХ ЗАСОЛЕННЫХ ПОЧВ

А. Клиmesh—Смык

Почвофизический и Коллоидный Отдел Агрохимического Исследовательского Института, Будапешт

### Выводы

Нами разработан метод для определения поглощенных катионов засоленных почв, с особым вниманием на поглощенный кальций и натрий. Сущность метода заключается в том, что в качестве ионообменного раствора применяется нейтральный, нормальный аммониацетатный 90%-ый спирт.

Обмен ионов производится в трубке Шахтшабеля. На дно трубки устанавливают пластинку Витте с круглой фильтровальной бумагой. На фильтр овальную бумагу наслаивают 10 г химически чистого песка Нейбауера. Затем 5 г правильно подготовленной, воздушносухой и просеянной через сито в 0,2 мм, однородной почвы смешивают с 10 г песка Нейбауера и высыпают на слой песка в трубке. В конце на столб почвы наслаивают снова 10 г тонкого песка и покрывают фильтровальной бумагой соответствующего размера. Для приготовления почвенной вытяжки вместо трубки Шахтшабеля можно применять стеклянную воронку.

Затем наливают ионообменный раствор и ожидают, пока он просачивается через столб почвы. Зажим, установленный на резиновой трубке, соединяющей нижнюю часть трубки Шахтшабеля (или воронки) с стеклянной, заканчивающейся капилляром трубкой, закрывают. Примерно через 1/4 часа пускают капание вытяжки, регулируя скорость капания

таким образом, чтобы время извлечения продолжалось в течение 8—12 часов. Таким образом собирают 250 мл вытяжки.

Вытяжку вливают в количественную колбу для дробной перегонки, а спирт отдестилируют вместе с большей частью продуктов распада аммоацетата. Дистилляцию продолжают до тех пор, пока в колбе остается уже только примерно 15 мл. Остаток после охлаждения вымывают в 100 мл-ую колбу и пополняют ее дистиллированной водой до знака.

Из 50 мл-ой части раствора (= 125 мл почвенной вытяжки = 2,5 г почвы) производят известным методом непосредственное определение кальция и магния.

Оставшуюся в измерительной колбе 50 мл-ую часть вливают в коническую колбу соответствующего размера, на водяной бане отпаривают досуха, а затем на 2 часа помещают в сушильный шкаф при температуре в 130° С, а на 2 часа при температуре в 150° С для удаления аммоацетата, собственно амида уксусной кислоты. Небольшой остаток растворяется в 20—25 мл горячей дистиллированной воды и несколькими каплями концентрированной  $H_2O_2$  разлагают еще присутствующее органическое вещество (извлеченный перегон). В горячий раствор после добавления одной капли индикатора бромтимол-синей, каплями прибавляют  $n/100$  раствора  $HCl$  до нейтральной реакции для растворения оснований в виде хлоридов. После этого охлажденный раствор вливают в 100 мл-ую измерительную колбу и дистиллированной водой пополняют до знака (= 125 мл почвенной вытяжки = 2,5 г почвы). Из подготовленной таким образом нерастворяющейся части раствора определяют калий и натрий. Состав ионообменного раствора: 90%-ый этиловый спирт нормальной концентрации в отношении аммоацетата. Реакцию раствора устанавливают на  $pH = 7,1$  при помощи концентрированного раствора  $NH_4OH$ .

Желательно определить также величину  $S$  каждого почвенного образца. Для этой цели применяется  $n/10$  раствор хлористого бария, реакция которого устанавливается нейтральной при помощи  $Ba(OH)_2$ . С учетом весьма разнообразных трудностей, встречающихся при анализе засоленных почв, считается необходимым проверить предложенный нами метод на большом количестве опытного материала.

#### ОБЪЯСНЕНИЯ К ТАБЛИЦАМ.

Таблица 1.: Характеристика почвенных образцов, применяемых при разрабатке метода.

1. графа: Происхождение почвенного образца.
2. графа: Общее содержание воднорастворимых солей в %, определено на основании измерения электрической проводимости.
3. графа: Карбонатная щелочность почвенных образцов в %-ах.
4. графа: Общее количество перегноя почвенных образцов в %-ах, определено марганцовокислым титрованием.
5. графа: Содержание т. н. растворимого перегноя в %-ах, определено марганцовокислым титрованием после пептизации почвенных образцов с  $Li_2CO_3$ .

Таблица 2.: Результаты ионообмена, произведенного в четырех почвенных образцах различными растворами.

1. графа: Вид и концентрация ионообменного раствора.
2. графа: Величины  $S$ , полученные при помощи  $NH_4$  и  $Ba$  в мг-эквивалентах (на 100 г воздушносухой почвы).
3. графа: Сумма определенных в ионообменных растворах катионов в мг-эквивалентах (на 100 г воздушносухой почвы).
4. графа: Содержание  $Ca$ ,  $Mg$ ,  $K$  и  $Na$  в почвенных образцах.
5. графа: То же, как в графе 4., но с отсчетом количества соответствующих катионов, обнаруженных в водной вытяжке почвенных образцов.
6. графа: Сумма чисел предыдущей графы (исправленные величины  $S$ ).

Таблица 3. Результаты анализа водной вытяжки исследуемых почвенных образцов.

Горизонтальная строка: Порядковые номера почвенных образцов.

Таблица 4. Данные анализа почвенных вытяжек, приготовленных из почвенного образца № 2 при помощи спиртовых аммоацетатных растворов различной концентрации.

1. графа: Ионообменный раствор (в скобках концентрация спирта).
2. графа: Величины  $S$ , полученные помощью  $NH_4$ .



3. графа: Сумма катионов, определенных в почвенной вытяжке.

4. графа: Сумма Ca, Mg, K и Na, определенных в почвенной вытяжке. Приведенные цифры — как и в остальных таблицах — представляют собой мг-эквиваленты (на 100 г воздушносухой почвы).

## Examination of the Absorbing Complex of Saline Alkali Soils

A. KLIMES-SZMIK

Department of Soil Physics and Colloids of the Agricultural Research Institute, Budapest

### Summary

A method has been elaborated for the determination of absorbed cations in alkali soils, with special regard to calcium and sodium. The ion exchange was brought about by a normal solution of ammonium acetate in 90 per cent alcohol, neutralized with ammonium hydroxide.

The exchange process took place in the *Schachtschabel*-tube. On the lower edge of the latter was a *Witte*-plate with a filter-paper disc of sufficient size; the close contact of both was obtained by suction. On this filter was a layer of 10 g pure *Neubauer*-sand. 5 g of soil, prepared in the usual manner and sieved through a 0.2 mm sieve, was thoroughly mixed with 10 g of the *Neubauer*-sand and placed upon the pure sand-layer. The mixture was covered with a second pure sand-sheet of 10 g and with another filter paper-disc. Instead of this arrangement also funnels may be used.

The solvent was poured upon the pile. When it percolated, the connected rubber tube was closed and 15 minutes later cautiously opened again, so as to let the solution flow slowly. Within 8 to 12 hours 250 ml filtrate were collected.

The filtrate was then distilled in order to remove alcohol and decomposition products of the ammonium acetate. Distillation was continued until about 15 ml liquid remained in the alembic. These were brought into a normal flask of 100 ml and filled up to the mark with distilled water.

50 ml (= 125 ml soil extract = 2.5 g soil) were taken for the determination of Ca and Mg. The remainder was brought into an *Erlenmeyer*-flask of sufficient size, evaporated on the water bath to dryness and further dried for 2 hours at 130—150 C to remove traces of ammonium acetate and acetamide. The residue was dissolved with 20—25 ml hot water and organic matter destroyed by some drops of cc.  $H_2O_2$ . After adding one drop of bromthymolblue the solution was titrated with  $n/100$  HCl, to transform the salts into chlorides. After cooling the solution was brought into a normal flask of 100 ml and filled up to the mark with distilled water (= 125 ml soil extract — 2.5 g of soil). An aliquot part of the solution was taken for the determination of potassium and sodium.

It proved useful always to determine the S-value of the soil. For this purpose  $n/10$   $BaCl_2$ -solution is suited, it must be neutralised with  $Ba/OH/2$ .

With regard to various analytical difficulties with alkali soils it is advisable to examine the recommended method with many different soils.

Table 1.

Number of soils at the examination of the method.  
 Column 1. Origin of soil sample.  
 Column 2. Soluble salt content, determined by measuring of conductivity, per cent.  
 Column 3. Alkalinity of soil, expressed as carbonate.  
 Column 4. Total humus content of soil, determined by titration with  $KMnO_4$ , per cent.  
 Column 5. Soluble humus content of soil, determined by titration with  $KMnO_4$ , after peptization with  $Li_2CO_3$ , per cent.

Table 2.

Results of ion-exchange with different solutions, with four soil samples.  
 Column 1. The exchange solution and its concentration.  
 Column 2. S-values (mg equivalents in 100 g of air-dry soil), determined by the  $NH_4$ - and the Ba-method.  
 Column 3. Total cations in exchange solutions (mg equivalents in 100 g air-dry soil).  
 Column 4. Ca-, Mg-, K- and Na-content of soil extracts.  
 Column 5. The same as column 4., the water-soluble cations subtracted.  
 Column 6. The sum of values in the former column (corrected S-values).

*Table 3.*

Results of the analysis of water-extracts.  
1-st row. Sign (Nr.) of soil samples.

*Table 4.*

Analytical results of extract of sample Nr. 2. with ammonium acetate solutions of different concentration.

Column 1. The extracting solution (In parentheses the concentration of alcohol).

Column 2. S-values, obtained with  $\text{NH}_4$ .

Column 3. Sum of cations in soil solution.

Column 4. Sum of Ca, Mg, K, and Na, determined in soil solution.

The figures represent — as in former tables — mg equivalents in 100 g of air-dry soil.