

Rövid tanulmány nem egyensúlyi savanyú talaj—víz rendszerek gyors titrációs görbéiről

S. K. DE és K. K. SRIVASTAVA

Allahabadi Egyetem, Kémiai Tanszék, Allahabad (India)

A talajok puffer kapacitásának és a talaj-kolloidok töltésének milyensége könnyen meghatározható a titrációs görbék felvétele alapján. BRENNER [1] különböző talajtípusokat vizsgálva megfigyelte, hogy a puffer kapacitásuk reagáló kolloid anyaguktól függ és ez a sajátság 7 pH érték alatt és fölött is megnyilvánul. Ily módon a talajok amfoter jellege világosan megállapítható. SCHOFIELD [8] az agyagrészecskék elektromos töltésének milyenségét titrációs görbéjük alapján tárgyalta. PURI és munkatársai [5, 6, 7] több dolgot tettek közzé, amelyek talaj és humusz különböző alkáliakkal különböző semleges sók jelenlétében adott titrációs görbéivel foglalkoztak. MUKHERJEE és MITRA [4] egy tipikus bengáliai talajból leválasztott agyagminta titrációs görbéjét tárgyalta abból a célból, hogy tisztázzák a titráláshoz használt só-koncentráció és lúg hatását. A legutóbbi időkben GANGULI [2] alkalmazta ezt a technikát H-agyagok kation kicserélő képességének meghatározására. Csak azután vontak le következtetéseket ezekből a munkákból, miután a rendszerben egyensúlyba hozták a különböző reagáló összetevőket.

Érdekes lehet annak a kérdésnek a vizsgálata, hogy nem egyensúlyi savanyútalaj—víz rendszerek számára a gyors titrációs görbék használhatók-e azoknak a tényezőknek az elkülönítésére, amelyek a talajok puffer tulajdonságát előidézik. Ebben a dolgozatban savval kezelt, aktív faszénnek a talaj puffer kapacitására gyakorolt hatását figyeltük meg, mert ezek az anyagok nagy lúg-elnyelő tulajdonsággal rendelkeznek.

Kísérleti rész

Gangesz menti alluviális talaj mintáját használtuk fel a tanulmányhoz szükséges vizsgálat céljaira. A talajt kétféle kezelésnek (izzításnak és savas kezelésnek) vetettük alá a talaj-kolloidok szerepének megfigyelésére. A következő részmintákat állítottuk elő:

- | | |
|----------------------------------|----------------------------------|
| 1. Természetes talaj (légszáraz) | 4. Talaj + aktív faszén (21 : 4) |
| 2. Talaj + aktív faszén (24 : 1) | 5. Izzított talaj |
| 3. Talaj + aktív faszén (23 : 2) | |

Ezeket a mintákat 8 órán át n HCl-lel kezeltük és a felesleges savat megfelelő mennyiségű kémiailag tiszta vízzel távolítottuk el. A minták szárítására nem alkoholos kezelést alkalmaztunk, mivel a poláris molekulák zavarhatják a talaj-kolloidok hatását azáltal, hogy adszorbeálódnak az aktív helyeken. Laboratóriumainkban ezt ténylegesen megfigyeltük. A savval kezelt rész-

1. táblázat

Savanyú talaj titrálása 0,01 n NaOH-dal
pH

(1) Felhasznált lúgmennyiség, ml	(2) Természetes talaj, 1. minta	(3) 24 g talaj + 1 g faszén, 2. minta	(4) 23 g talaj + 2 g faszén, 3. minta	(5) 21 g talaj + 4 g faszén, 4. minta	(6) Izzított talaj, 5. minta
0	4,80	4,80	4,80	4,80	4,80
1	4,90	4,92	5,00	4,95	5,60
2	5,00	5,10	5,15	5,10	5,70
3	5,10	5,35	5,35	5,30	5,80
4	5,20	5,45	5,60	5,40	5,82
5	5,30	5,55	5,75	5,50	5,85
6	5,40	5,65	5,90	5,60	6,00
7	5,50	5,75	6,00	5,75	6,22
8	5,60	5,75	6,15	5,90	6,31
9	5,60	5,75	6,30	6,00	6,41
10	5,60	5,80	6,45	6,10	6,45
11	5,70	5,90	6,60	6,15	6,52
12	5,80	6,00	6,75	6,20	6,62
13	5,82	6,05	6,85	6,26	6,72
14	5,82	6,05	7,00	6,32	6,85
15	6,00	6,10	7,10	6,42	6,95
16	6,00	6,20	7,20	6,52	7,02
17	6,10	6,30	7,30	6,60	7,12
18	6,25	6,35		6,65	7,22
19	6,35	6,40		6,75	7,32
20	6,30	6,40		6,85	
21	6,35	6,45		6,95	
22	6,35	6,45		7,00	
23	6,35	6,50		7,05	
24	6,50	6,50		7,10	
25	6,60	6,60		7,20	
26	6,70	6,70		7,30	
27	6,80	6,90			
28	6,90	7,15			
29	7,20	7,30			
30	7,30				

mintákat elektromos szárítószekrényben 105 C°-on óvatosan szárítottuk, hogy elkerüljük a legcsekélyebb humuszvesztést is, valamint nehogy csökkentsük a szerves talaj-kolloidok hatását.

Vizes közegben, Leeds Northrup-féle pH-mérő segítségével gyors titrálást végeztünk 0,01 n NaOH, KOH és Ca(OH)₂-vel. Titrálás alatt a titrált rendszert, amely 5 g talajt és 100 ml vizet tartalmazott, folyamatosan kézzel mozgattuk, hogy a lúg a talajrészecskéikkel könnyen kapcsolatba kerüljön. A leolvasások 30 másodpercenként történtek.

A kísérleti adatok értékelése

A 4. táblázatban megfigyelhető, hogy a savanyított víz pH értékének 4,2-ről kb. 9-re emeléséhez 2 ml lúg szükséges, míg ugyanilyen mennyiségű lúg hozzáadása a talaj pH értékét csak kis mértékben növeli. Ez világosan mutatja

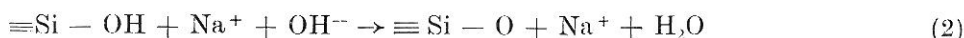
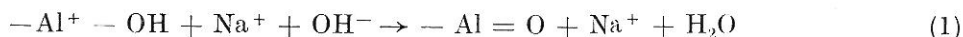
2. táblázat

Savanyú talaj titrálása 0,01 n $\text{Ca}(\text{OH})_2$ -dal
pH

(1) Felhasznált lúgmennyiség, ml	(2) Természetes talaj, 1. minta	(3) 24 g talaj + 1 g faszén, 2. minta	(4) 23 g talaj + 2 g faszén, 3. minta	(5) 21 g talaj + 4 g faszén, 4. minta	(6) Izzított talaj, 5. minta
0	4,80	4,80	4,80	4,80	4,80
1	4,85	4,90	4,90	5,00	5,30
2	4,90	5,00	5,00	5,20	5,70
3	4,92	5,10	5,10	5,30	6,35
4	4,95	5,20	5,20	5,40	6,80
5	5,02	5,30	5,35	5,55	6,80
6	5,12	5,40	5,50	5,70	7,00
7	5,15	5,50	5,70	5,80	7,05
8	5,20	5,60	5,90	5,90	7,10
9	5,25	5,75	6,10	6,00	7,15
10	5,32	5,90	6,30	6,10	7,25
11	5,35	6,05	6,45	6,20	
12	5,40	6,20	6,60	6,30	
13	5,45	6,20	6,75	6,40	
14	5,50	6,20	6,90	6,50	
15	5,57	6,20	6,90	6,60	
16	5,62	6,30	6,90	6,70	
17	5,68	6,35	7,00	6,90	
18	5,75	6,40	7,25	7,10	
19	5,85	6,55		7,20	
20	6,00	6,70		7,30	
21	6,10	6,80			
22	6,20	6,90			
23	6,30	6,95			
24	6,35	7,00			
25	6,45	7,10			
26	6,55	7,20			
27	6,60				
28	6,65				
29	6,75				
30	6,90				
31	7,00				
32	7,10				
33	7,20				
34	7,30				

a talaj puffer kapacitását. Érdekes annak megfigyelése, hogy bár az izzított talajok — melyekből a humuszt és a szervesetlen kolloidokat eltávolítottuk — puffer kapacitása sokkal kisebb, mint a természetes talajoké, ez a képesség sokban függ a titráló lúg természetétől, amint azt a felhasznált lúg mennyisége is mutatja. Ily módon az izzított talaj 4,8—7,2 pH közötti titrálásához majdnem háromszor nagyobb mennyiségű 0,01 n NaOH volt szükséges, mint amennyi KOH-ból vagy $\text{Ca}(\text{OH})_2$ -ből fogyott. SCHOFIELD [8] szerint a következő két reakció okozhatja elsősorban olyan talajok puffer kapacitásának

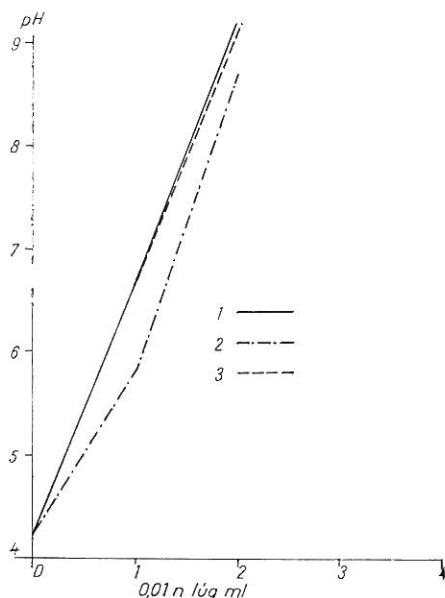
megmutatkozását, amelyek pH értéke 7 alatt van:



Az 1. reakciót, amelyik főleg a savas oldal irányába megy végbe, fokozatosan helyettesíti a 2. reakció, amint OH^- ionok egyre nagyobb mennyiségeit adjuk a titrálandó közeghez. Mivel ezek a reakciók kicserélődési természetűek, a talaj-

gél OH^- -jából H^+ ion ledisszociálása és annak ezt követően a titráló lúg kationjaival való helyettesítése más egyéb tényezők mellett az ionmérettől függ. A Na, Ca és K hidrátburok nélküli ion mérete külön-külön 0,97; 0,99 és 1,33 Å egység. Ezeknek a sorrendje ugyanaz, mint az izzított talaj és a (talaj-aktív faszén) csoport puffer kapacitásának sorrendje, amely a titráló lúg mennyiségében nyilvánult meg. Mivel a humusz szintén jelentősen hozzájárul ehhez a tulajdonsághoz, a titrálás folyamata során néhány ilyen kicserélődési reakció bizonyára bekövetkezett. GILLAM [3] szerint 5 pH érték feletti huminsavak puffer kapacitásának legnagyobb része OH^- csoportjaiknak tulajdonítható, amelyek közel semleges és lúgos feltételek mellett disszociálják le a H^+ ionokat.

Természetes talajok esetében úgy tűnik — amint azt a lúg különböző mennyiségei mutatják —, hogy a puffer kapacitás inkább az ionok elektropozitivitásától függ, mint a hatásos, hidrátburok nélküli ionmérettől.



1. ábra
0,01 n lúggal titrált desztillált víz titrációs görbéje.

Mivel a H^+ ionoknak a szervesetlen kolloidok, ill. a huminsavak OH^- csoportjából történő kicserélődése az a fő folyamat, amely a (talaj-faszén) keverék lassú semlegesedését okozza, érdekes annak megfigyelése, hogy mennyivel kisebb a lúgoknak az a tényleges mennyisége, amely vízes talajszuszpenziók 4,8 pH értékének kb. 7,3-re emeléséhez szükséges volt, annál a mennyiségnél, amely a savas faszén, ill. savanyú talaj megtitrálásához kellett. Az köztudomású tény, hogy amikor talajokat kilúgoznak vagy savakkal kezelnek, a kapott talajrészecskékténylegesen H^- -nel és Al^- -mal telített összességek keverékét alkotják. Ennek a két ionnak a mennyisége tehát természetesen a keverék csoportjaikban levő talaj és faszén tényleges mennyiségétől függ. Tehát ez arra mutathat, hogy a (23 g talaj + 2 g faszén) keverék kisebb puffer kapacitása annak tulajdonítható, hogy (a talajban vagy a faszénben) a reakció helyei nincsenek sem H^+ ionokkal teljesen, sem Al^{3+} ionokkal részben feltöltve. Mivel határozott mennyiségű és számú mosás az Al^{3+} ionok meghatározott mennyiségét szabadította fel, a felszabadult Al^{3+} ionok maximális mennyisége feltehetően nem volt elegendő ahhoz, hogy telítse a különösen aktív pontokat, amelyek növekvő faszén-

3. táblázat

Savanyú talaj titrálása 0,01 n KOH-dal
pH

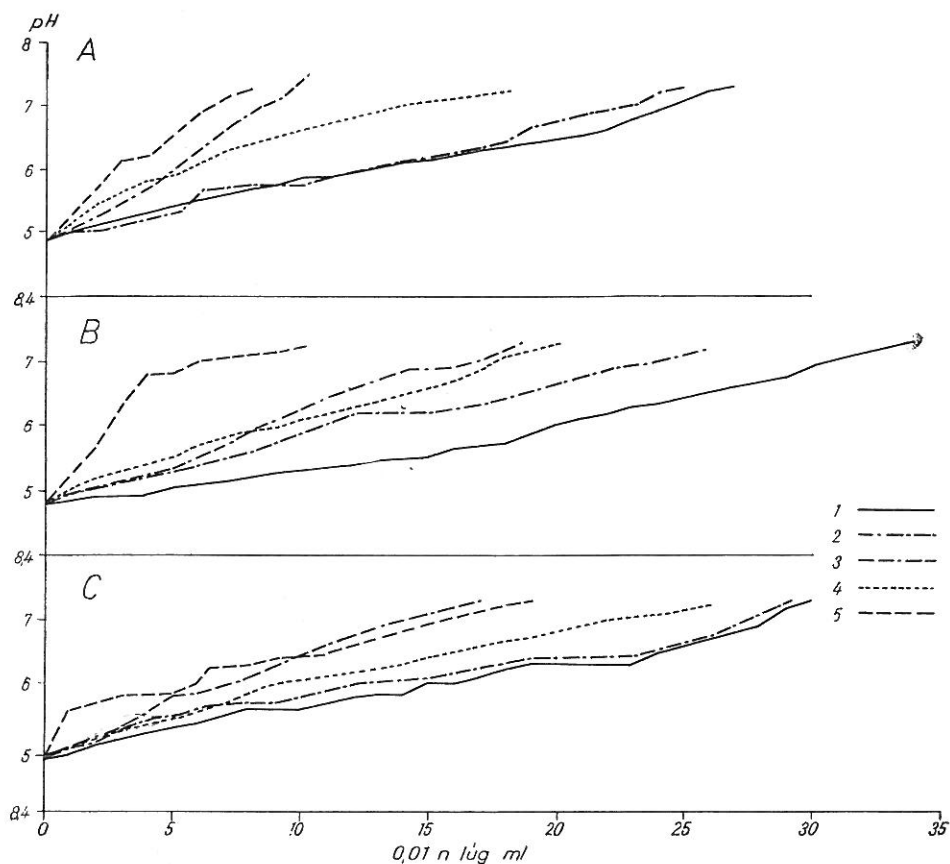
(1) Felhasznált lúgmennyiség, ml	(2) Természetes talaj, 1. minta	(3) 24 g talaj + 1 g faszén, 2. minta	(4) 23 g talaj + 2 g faszén, 3. minta	(5) 21 g talaj + 4 g faszén, 4. minta	(6) Izzított talaj, 5. minta
0	4,80	4,80	4,80	4,80	4,80
1	5,00	5,00	5,00	5,10	5,30
2	5,10	5,05	5,20	5,40	5,70
3	5,20	5,10	5,45	5,60	6,10
4	5,30	5,25	5,70	5,80	6,20
5	5,40	5,35	6,00	5,95	6,55
6	5,50	5,50	6,30	6,10	6,85
7	5,60	5,65	6,60	6,25	7,10
8	5,70	5,65	6,90	6,40	7,20
9	5,75	5,70	7,15	6,50	
10	5,82	5,75	7,40	6,60	
11	5,87	5,85		6,70	
12	5,92	5,95		6,80	
13	6,00	6,05		6,90	
14	6,10	6,10		7,00	
15	6,15	6,15		7,05	
16	6,20	6,24		7,10	
17	6,25	6,35		7,15	
18	6,35	6,45		7,20	
19	6,40	6,70			
20	6,45	6,75			
21	6,50	6,85			
22	6,60	6,95			
23	6,75	7,00			
24	6,90	7,20			
25	7,05	7,30			
26	7,20				
27	7,30				

mennyiségek (ebben az esetben 25 g) hozzáadásának a következményeként keletkeztek. A (21 g talaj + 4 g faszén) tartalmú csoportok ezért megnövekedett puffer kapacitást mutattak. A savval kezelt faszén nagy lúgelnyelése természetesen az aktív pontoknál levő nagy H⁺ ionkoncentrációnak tulajdonítható, ellentétben a (talaj — faszén) keverékkel, ahol az Al³⁺ ionok is szerepet játszottak.

1. táblázat

Deszillált víz titrálása 0,01 n lúgokkal

(1) Felhasznált lúgmennyiség ml	(2)	(3)	(4)
	A pH változása		
	NaOH-ban	KOH-ban	Ca(OH) ₂ -ban
0	4,20	4,20	4,20
1	6,70	6,70	5,80
2	9,25	9,20	8,70
3	—	—	—



2. ábra

Titrációs görbék: A) 0,01 n KOH-val, B) 0,01 Ca(OH)₂-val, C) 0,01 n NaOH-val. Talajminták: 1. Természetes talaj. 2. Talaj + aktív faszén (24 : 1). 3. Talaj + aktív faszén (23 : 2). 4. Talaj + aktív faszén (21 : 4). 5. Izzított talaj

Összefoglalás

Minőségi vizsgálatra vállalkoztunk annak megállapítására, vajon ha a talaj-víz rendszereket nem állítjuk egyensúlyba a titráló lúgos oldatokkal, lehetséges-e meghatározni a humusz és hidroxí-Al vegyületek szerepét a talajok puffer kapacitásában. Úgy találtuk, hogy a titrációs görbék a lúg természetétől és a talaj kezelésétől függenek. Megállapítottuk, hogy a természetes talajnak maximális a puffer kapacitása és az izzított talajé a legkisebb, és rámutattunk ezáltal arra is, hogy nem egyensúlyi savanyú talaj-víz rendszerek éppen olyan hasznosak lehetnek a talajok puffer kapacitásának meghatározása szempontjából, mint az egyensúlyi rendszerek.

Érkezett : 1965. január 12.

I r o d a l o m

- [1] BRENNER, W.: La nomenclature et classification des sols. Helsingfors. 1924.
 [2] GANGULI, A. K.: Base-exchange Capacity of Silica and Silicate Minerals. *J. Phys. Colloid. Chem.* **55**. 1417—28. 1951.
 [3] GILLAM, W. S.: A Study on the Chemical Nature of Humic Acid. *Soil Sci.* **49**. 433—453. 1940.
 [4] MUKHERJEE, J. N. & MITRA, R. P.: *J. Agric. Sci.* **12**. 433. 1942.
 [5] PURI, A. N. & SARUP, A.: Studies in Soil Humus. II. Potentiometric Study of the Formation of Humic Acid and Humates. *Soil Sci.* **45**. 165—174. 1938.
 [6] PURI, A. N. & ASGHAR, A. G.: Titration Curves and Dissociation Constants of Soil Acidoids. *Soil Sci.* **45**. 359—367. 1938.
 [7] PURI, A. N. & SARUP, A.: Studies in the Electrodialysis of Soils. V. Back Titration Curves of Soils and Humates. *Soil Sci.* **48**. 77—81. 1939.
 [8] SCHOFIELD, R. K.: The electric charge of clay particles. *Soils and Fertilizers* **2**. 1—5. 1939.

**A Note on Rapid Titration Curves for Non-Equilibrated
Acid Soil—Water Systems**

S. K. DE and K. K. SRIVASTAVA

Department of Chemistry, University of Allahabad, India

Summary

The qualitative study has been undertaken in order to see if even without equilibrating the soil-water systems with the titrating alkali solutions it is possible to specify the role of humus and hydroxyaluminium compounds in the buffering-capacity of soils. The titration curves are found to depend on the nature of alkali and soil treatments. Natural soil is found to have maximum buffering capacity and the ignited soil the least denoting thereby that non-equilibrated acid soil-water systems can be as useful as the equilibrated one for determining the buffering capacity of soils.

Fig. 1. Titration curve of distilled water with 0.01 N bases. Abscissa: ml of 0.01 N base.

Fig. 2. Titration curves with A, 0.01 N KOH, B) 0.01 N $\text{Ca}(\text{OH})_2$, C) 0.01 N NaOH. Abscissa: ml of 0.01 N base. Samples: 1. Natural soil (air-dried). 2. Soil + activated charcoal (24 : 1). 3. Soil + activated charcoal (23 : 2). 4. Soil + activated charcoal (21 : 4). 5. Ignited soil.

Table 1. Titration of acid soil with 0.01 N NaOH. (1) Vol. of alkali used in ml. (2) Natural soil. (3) Soil, 24 g + charcoal 1 g. (4) Soil, 23 g + charcoal 2 g. (5) Soil, 21 g + charcoal 4 g. (6) Ignited soil.

Table 2. Titration of acid soil with 0.01 N $\text{Ca}(\text{OH})_2$. (1)—(6) see table 1.

Table 3. Titration of acid soil with 0.01 N KOH. (1)—(6) see table 1.

Table 4. Titration of distilled water with 0.01 N bases. (1) Vol. of alkali used. (2) Change in pH in NaOH. (3) Change in pH in KOH. (4) Change in pH in $\text{Ca}(\text{OH})_2$.

**Note sur les courbes de titration rapide des systèmes sol
acide—eau non équilibrés**

S. K. DE et K. K. SRIVASTAVA

Département de Chimie, Université d'Allahabad, l'Inde

Résumé

Les auteurs ont étudié quantitativement la question de savoir s'il est possible de spécifier le rôle de l'humus et des composés de l'hydroxyde d'aluminium dans la capacité tampon des sols sans équilibrer les systèmes sol-eau avec la solution d'alcali servant à la titration. Ils ont trouvé que les courbes de titration dépendent de la nature de l'alcali

et des traitements auxquels l'on a soumis les sols. Le sol naturel à la plus grande capacité tampon et le sol porté à ignition la moindre, de quoi il découle que l'on peut se servir utilement des systèmes de sol acide-eau non équilibrés aussi bien que des systèmes équilibrés pour établir la capacité tampon des sols.

Fig. 1. Courbes de titration de l'eau distillée avec des bases 0,01 N. Abscisse: ml de base 0,1 N.

Fig. 2. Courbes de titration avec A) 0,01 N KOH, B) 0,01 N $\text{Ca}(\text{OH})_2$, C) 0,01 N NaOH. Abscisse: ml de base 0,01 N. Echantillons: 1. sol porté à ignition. 2. sol naturel (séché à l'air), 3. sol + charbon activé (21 : 4), 4. sol + charbon activé (23 : 2), 5. sol + charbon activé (21 : 4).

Tableau 1. Titration de sol acide avec 0,01 N NaOH. (1) Volume de l'alcali employé en ml. (2) Sol naturel. (3) Sol 24 g + charbon activé 1 g. (4) Sol 21 g + charbon activé 2 g. (5) Sol 21 g + charbon activé 4 g. (6) Sol porté à ignition.

Tableau 2. Titration de sol acide avec 0,01 N $\text{Ca}(\text{OH})_2$. (1)–(6) Voir tableau 1.

Tableau 3. Titration de sol acide avec 0,01 N KOH. (1)–(6) Voir tableau 1.

Tableau 4. Titration de l'eau distillée avec des bases 0,01 N. (1) Volume de l'alcali employé. (2) Changement du pH dans NaOH. (3) Changement du pH dans KOH. (4) Changement du pH dans $\text{Ca}(\text{OH})_2$.

Краткое сообщение о результатах изучения кривых быстрого титрования неравновесных систем кислая почва-вода

С. К. ДЕ и К. К. СТРИВАСТАВА

Кафедра Химии Алахабадского Университета, Индия

Резюме

В своей работе мы поставили перед собой задачу ответить на вопрос можно-ли определить роль гумуса и гидроокиси алюминия в буферной способности почвы, в случае, если нет равновесия между системой почва-вода и применяемой для титрования щелочью. Было установлено, что кривые титрования зависят от качества щелочей и от обработки почвы. Далее нашли, что природная почва обладает максимальной буферностью, тогда как прокаленная почва — минимальной. В то же время мы показали, что неравновесные системы кислая почва-вода могут успешно использоваться для определения буферности почвы, как и равновесные системы.

Табл. 1. Титрование кислой почвы сантинормальной NaOH. (1) Количество использованной щелочи в мл. (2) Природная почва. (3) 24 гр почвы + 1 гр древесного угля. (4) 23 гр почвы + 2 гр древесного угля. (5) 21 гр почвы + 4 гр древесного угля. (6) Прокаленная почва.

Табл. 2. Титрование кислой почвы сантинормальной $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Обозначения см. в таблице 1.

Табл. 3. Титрование кислой почвы сантинормальной KOH. Обозначения см. в таблице 1.

Табл. 4. Титрование дистиллированной воды сантинормальными щелочами. (1) Количество использованной щелочи в мл. (2) Изменение pH в NaOH. (3) Изменение pH в KOH. (4) Изменение pH в $\text{Ca}(\text{OH})_2$.

Рис. 1. Кривая титрования дистиллированной воды сантинормальной щелочью. На абсциссе отложены мл. сантинормальной щелочи.

Рис. 2. Кривые титрования: А) сантинормальная KOH, В) сантинормальная $\text{Ca}(\text{OH})_2$, С) сантинормальная NaOH. Образцы почвы: 1. Природная почва (воздушно-сухая). 2. Почва + активированный древесный уголь. (24:1). 3. Почва + активированный древесный уголь. (23:2). 4. Почва + активированный древесный уголь. (21:4). 5. Прокаленная почва.