

Egyszerűsített eljárás a talajok forróvízben oldható bórtartalmának kinalizarin reagenssel történő meghatározására

KERESZTÉNY BÉLA

*Agrártudományi Főiskola Kémia-Talajtani Tanszéke,
Mosonmagyaróvár*

A talaj könnyen oldható bórtartalmának meghatározására meglehetősen általánosan elfogadott a BERGER és TRUOG [3] által kidolgozott forróvízes kivonásos módszer. Magát a bórtartalom meghatározást gyakran a kinalizarinos eljárással végzik. Ezt azonban zavarja a nagyobb mennyiségben jelenlevő nitrát, továbbá a talajból kioldódott szervesanyag. Mindkét zavaró anyag eltávolítására az óvatos 400 C° alatt történő izzítást ajánlják a vizes kivonat szárazra párlása után [1]. Megfigyeléseink szerint azonban az ilyen izzítás még hosszabb időn át sem képes elroncsolni az összes nitrátot és szervesanyagot, ami jelentős hiba okozója lehet. A jénai „Institut für Pflanzenernährung der Deutschen Landwirtschaftlichen Akademie”-n [2] mindkét zavaró anyag eltávolítására tömény kénsavban oldott ammónium-perszulfátot, majd hidrazinkénsavat használnak. A roncsolás 100 C°-on történik két alkalommal. Az Egyesült Államokban kénsav és hangvasav elegyével roncsolják el a nitrátokat [4].

Kísérleteket folytattunk az említett zavaró vegyületeknek egyszerűbb és gyorsabb módon való eltávolítására.

A módszerek leírása

A nitrátok elroncsolására különböző redukáló és oxidáló anyagokat próbáltunk ki. A nitrátok zavaró hatásának a csökkenését az oldathoz adott kinalizarin-reagens elhalványulásának a csökkenéséből állapítottuk meg S62-es színezőre alkalmazva. A szervesanyag eltávolítására oxidáló vegyületek elegyét és különböző katalizátorokat alkalmaztunk. Ezeket a vegyületeket egyenként vagy különböző kombinációkban 20 ml vizes talajkivonathoz adtuk, majd szárazra párlás után a száraz maradékot sav eleggyel kioldtuk és S42-es színezőre alkalmazva megvizsgáltuk az oldat színét, hogy megállapítsuk az el nem ron-

csolt szervesanyag mennyiségét. Azt az oxidálószer és katalizátor-kombinációt tekintettük a legmegfelelőbbnek, amely az oldat legerősebb elszíntelenedését okozta, és amit az extinkcióérték legnagyobb mérvű csökkenése kísért. A meghatározások Elpho-feltétellel ellátott Pulfrich-fotométerrel történtek.

Kísérleti eredmények

Megkíséreltük a forróvízes talajkivonatban található nitrátok kiküszöbölését azzal a redukáló eleggyel végezni, amelyet a talajkivonatok nitrát-tartalmának redukálására alkalmaznak a Parnass—Wagner-készüléken történő desztillációnál. Ez a redukáló elegy ferro-szulfátot és katalizátorként rézszulfátot tartalmaz. A talajkivonathoz ismert mennyiségű nitrátot adtunk, a hatás jobb megfigyelése céljából. A redukáló oldatot [1] fokozódó mennyiségben adtuk a talajkivonatokhoz, majd annak szárazra párlása után, a maradékot kénsavval felvettük és kinalizarinreagenst adtunk hozzá. Ezután meghatároztuk a kapott szín extinkció-értékét S62 színezőre alkalmazva.

Az adatokból kiderült, hogy kis mennyiségű redukáló oldat nem elegendő a kinalizarin-oldat nitrát hatására bekövetkező színhalványulásának a megakadályozására, amit az extinkció-értékek csökkentése mutatott a nitrát nélküli kezeléshez viszonyítva. Ha azonban 2 ml redukáló oldatot alkalmaztunk, akkor a nitrát zavaró hatása ugyan megszűnt, de csapadék képződött. Ez volt az oka a nagy extinkció-értéknek.

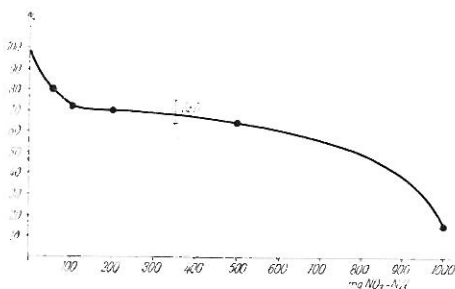
Ez az egyébként nagyon egyszerű módszer tehát nem alkalmas a nitrát zavaró hatásának a kiküszöbölésére.

A próbálkozások során véletlenül derült ki, hogy ha a száraz maradékot kivonó oldatban kloridot is alkalmaztunk, akkor a

nitrát káros hatása nem jelentkezett. Ennek a kérdésnek a vizsgálatára különböző mennyiségű nitrátot tartalmazó oldatokhoz sósavat adtunk és ezután végeztük el a kinalizarinos meghatározást. A kapott eredményeket az első ábra szemlélteti.

Az első ábra tanúsága szerint a nitrát-koncentráció növekedésével először kissé csökkent a kinalizarinos oldat extinkció-értéke, 100–300 mg N/l-nek megfelelő nitrátmennyiség között az extinkció érték nem változott, majd nagyobb nitrátmennyiség esetében ismét csökkent. Ezért a száraz maradék kioldására olyan oldószert használtunk a továbbiakban, amely kénsavon kívül sósavat, továbbá 200 mg N/l-nek megfelelő mennyiségű káliumnitrátot is tartalmazott. Természetesen a standardoldatokhoz is ugyanilyen mennyiséget adtunk belőle.

Mivel a talajból kioldódott nitrát mennyisége nem igen érheti el a 100 mg N/l koncentrációt a száraz maradék oldása után, azért az 1. ábra szerint a talaj nitrát-tartalma nem befolyásolhatja a vizsgálat eredményét sósavat is tartalmazó kioldó-szer használata esetében.



1. ábra

A nitrátok mennyiségének hatása a bór meghatározott mennyiségére. Függőleges tengely: Meghatározott bór az eredeti mennyiség %-ában. a) A legkisebb szignifikáns különbség.

A szervesanyag eltávolítása nagyobb nehézséget okozott. Ennek elérésére különböző oxidáló anyagokat adtunk a talaj-kivonathoz, azután szárazra párolva a száraz maradékot, kénsavat, sósavat és káliumnitrátot tartalmazó oldattal kivontuk és meghatároztuk a sárga színű oldat extinkció-értékét. A kapott eredményeket az 1. táblázat tartalmazza.

Az 1. táblázat adataiból kitéjük, hogy az oldat sárga színének mérséklődését leginkább a hidrogén-peroxid, az ammónium-

1. táblázat

Különböző oxidálószer és azok elegyének hatása a szervesanyagot is tartalmazó oldat elszíntelenedésére

(1) Oxidáló szerek	(2) Extinkció-érték
a) Oxidálás nélkül	0,257
b) Tíz csepp H_2O_2	0,241
c) Kevés ammónium-perszulfát és 0,5 ml n/10 $KMnO_4$	0,247
d) 10 csepp H_2O_2 és 0,5 ml n/10 $KMnO_4$	0,247
e) 10 csepp H_2O_2 , kevés ammónium-perszulfát és 0,5 ml $KMnO_4$	0,222

perszulfát és a kálium-permanganát együttes adagolásával lehetett elérni.

Az oxidálószer hatásának fokozására különböző katalizátorokat próbáltunk ki. Ezeket a talajkivonatokhoz adtuk, és bepárlás, majd bórkioldóval való oldás után meghatároztuk a sárga színű oldatok extinkció-értékét. A kísérletek eredményét a 2. és a 3. táblázat szemlélteti.

A 2. és a 3. táblázat adatai azt bizonyítják, hogy az oxidáló elegyhez adott kobalt-, réz- és vassók jelentősen fokozzák annak hatását, az ammónium-molibdenát viszont határozottan gátolja.

2. táblázat

Katalizátorok hatása a szervesanyagot is tartalmazó oldat elszíntelenedésére

(1) Katalizátorok	(2) Extinkció-érték
a) Oxidáló elegy (O. e.) (3)	0,125
b) O. e., 0,5 mg kobalt-nitrát és 1,5 mg réz-szulfát (4)	0,091
c) O. e., és 0,2 mg ammónium-molibdenát (5)	0,126
d) O. e., 0,5 mg kobalt-nitrát, 1,5 mg réz-szulfát és 0,2 mg ammónium-molibdenát (6)	0,116
e) O. e., 0,5 mg kobalt-nitrát, 1,5 mg réz-szulfát és 1 mg ammónium-molibdenát (7)	0,135
f) O. e. és 2,5 mg kobalt-nitrát, 7,5 mg réz-szulfát és 1 mg ammónium-molibdenát (8)	0,117

3. táblázat

Katalizátorok hatása a szervesanyagot is tartalmazó oldat elszíntelenedésére

(1) Katalizátorok	(2) Extinkció-érték
a) Oxidáló elegy (O. e.)	0,063
b) O. e., 0,5 mg kobalt-nitrát és 1,5 mg réz-szulfát	0,041
c) O. e., 0,5 mg kobalt-nitrát, 1,5 mg réz-szulfát és 0,1 mg vas-szulfát	0,027

Új kísérletsorozatot állítottunk be ezután a káliumpermanganát optimális mennyiségének a meghatározására. E kísérletben összehasonlítottuk a vizes kivonat meglúgosítására használt nátrium-karbonát és kalcium-hidroxid hatását is az elszíntelenedésre. Az adatokat a 4. táblázat tartalmazza.

4. táblázat

A kálium-permanganát mennyiségének hatása a szervesanyagot is tartalmazó oldat elszíntelenedésére

(1) Az n/10 KMnO ₄ oldat mennyisége ml	(2) Semlegesítő oldat	(3) Extinkció-érték	
		S42-szűrő	637 millimikronos szűrő
20	Na ₂ CO ₃	0,288	—
20	Ca(OH) ₂	0,247	—
5	Na ₂ CO ₃	0,777	—
5	Ca(OH) ₂	0,600	—
0,5	Na ₂ CO ₃	0,094	0,510
0,5	Ca(OH) ₂	0,040	0,510
a) Vakérték	—	—	0,510

A 4. táblázat adatai szerint kis mennyiségű kálium-permanganáttal érhető el a legerősebb elszíntelenedés, közepes mennyiségűvel pedig a leggyengébb hatás. A táblázat utolsó oszlopában vannak feltüntetve azok az extinkció-értékek, amelyeket úgy kaptunk, hogy a vizsgált oldatot tartalmazó kivetta elé kinalizarin-oldatot tartalmazó küvetta helyezettünk és a bőr meghatározásánál használatos színszűrőt alkalmaztuk. Az adatokból látszik, hogy az oldatnak az a gyenge sárga színe, amely az S42 színszűrő alkalmazása mellett határozottan mérhető volt, a bőr-

meghatározást, mely 637 millimikronos színszűrővel történik, nem zavarja. Az is kiderült a táblázat adataiból, hogy a kalcium-hidroxid alkalmasabb talajkivonat meglúgosítására, mint a nátrium-karbonát, mivel az oldatok elszíntelenedését elősegíti.

További kísérletet folytattunk az oxidálás legmegfelelőbb körülményeinek a megvizsgálására. Erre a célra kotu talajból készült forróvizes kivonatot használtunk, mely a sok szerves anyagtól csaknem fekete színű volt. A kapott eredményeket az 5. táblázat tartalmazza.

5. táblázat

A hidrogén-peroxid mennyiségének és az oxidálás körülményeinek hatása a szervesanyagot is tartalmazó oldat elszíntelenedésére

(1) H ₂ O ₂ mennyiség csepp	(2) Kezelési körülmények	(3) Extinkció-érték
20	a) hidegen, a kalcium-hidroxid azonnal hozzáadva	0,498
30	a) hidegen, a kalcium-hidroxid azonnal hozzáadva	0,130
20	b) hidegen, a kalcium-hidroxid csak fél óra múlva hozzáadva	0,500
30	b) hidegen, a kalcium-hidroxid csak fél óra múlva hozzáadva	0,099
20	c) forralás, majd kalcium-hidroxid hozzáadás	0,209
30	c) forralás, majd kalcium-hidroxid hozzáadás	0,079

Az 5. táblázat adataiból látható, hogy a nagy szervesanyag tartalmú oldat oxidálásához nem volt elegendő 20 csepp hidrogén-peroxid. Az is látható a táblázatból, hogy az oldatnak a meglúgosítás előtt az oxidáló eleggyel való forrásig történő melegítése vagy hidegen félórán át tartó reagálása előnyösen befolyásolja az elszíntelenedést.

Új kísérletet végeztünk ezután annak megállapítására, hogy a kálium-permanganát mennyiségének a 4. táblázatban szereplő értékénél is kisebb értékekre való csökkentése hogyan befolyásolja az elszíntelenedést. E kísérletsorozatban azt is kipróbáltuk, hogy a nagymennyiségű hidrogénperoxid mellett szükség van-e az ammónium-perszulfát oldat hozzáadására.

6. táblázat

A kálium-permanganát mennyiségének és az ammónium-persulfátnak a hatása szervesanyagot tartalmazó oldat elszíntelenedésére

(1) Kezelés		(2)
n/10 KMnO ₄ ml	(3) 1 %-os ammónium persulfát oldat ml	Extinkció- érték
0,5	1	0,496
0,2	1	0,269
0,1	1	0,142
0	1	0,200
0,5	0	0,386
0,2	0	0,324
0,1	0	0,267
a) Vakoldat		0,008

A kísérleti adatokat a 6. táblázat tartalmazza.

A 6. táblázat adatai azt bizonyítják, hogy a n/10 KMnO₄ optimális mennyisége 0,1 ml körüli érték, és hogy az ammónium-persulfát nem hagyható ki az oxidáló elegyből.

További megfigyeléseink szerint, ha a talajkivonatot az oxidáló és katalizátor eleggyel másnapig állni hagyjuk, akkor az oldatok teljes elszíntelenedése következett be.

A módszer pontosságának az elbírálására megvizsgáltuk 17 olyan talajminta forróvízben oldható bórtartalmát, amelyeket a jénai „Institut für Pflanzenernährung der Deutschen Landwirtschaftlichen Akademie”-n is megvizsgáltak. A kapott értékeket a 7. táblázat tartalmazza.

A 7. táblázat adatai azt mutatják, hogy az újonnan kidolgozott módszerrel kapott értékek eléggé jól egyeznek a jénai vizsgálati adatokkal. A táblázat 2. oszlopában szereplő értékeket úgy kaptuk, hogy az oxidálást nem a leírt nedves úton, hanem izzítószekrényben végeztük 400 C° alatt. Látható, hogy a két eljárással kapott eredmények között nincs lényeges különbség, noha az égetés után kapott oldatok határozott sárgás színt mutattak, jelétül a nem tökéletes oxidációnak. A táblázat 4. oszlopában szereplő értékek az égetés és a nedves oxidálás után kapott értékek átlagait tartalmazza. A táblázat 2. és 3. oszlopában található értékek két-két ismétlés átlagát képviselik.

A módszer megbízhatóságát olyan módon is ellenőriztük, hogy 20—20 ml desztill-

7. táblázat

KGST-talaj forróvízben oldható bórtartalom-értékei különböző módszerekkel meghatározva (gamma B/g)

(1) Sorszám	(2) Égetéses oxidálás	(3) Nedves oxidálás	(4) Átlag	(5) Jénai adatok
1.	0,57	0,54	0,56	0,49
2.	0,58	0,45	0,51	0,49
3.	0,82	0,75	0,79	0,84
4.	0,80	1,05	0,93	0,89
5.	0,51	0,75	0,63	0,51
6.	0,86	1,06	0,96	0,71
7.	0,91	0,65	0,78	0,96
8.	0,87	0,65	0,76	1,00
9.	0,35	0,36	0,36	0,30
10.	1,29	1,47	1,38	1,20
11.	0,50	0,40	0,45	0,52
12.	1,10	1,05	1,08	1,20
13.	1,06	0,93	1,00	0,93
14.	0,63	0,57	0,60	0,50
15.	0,24	0,10	0,17	0,16
16.	0,42	0,18	0,30	0,25
17.	0,98	1,18	1,08	1,18
a) Átlag	0,71	0,73	0,73	0,71

lált vízhez hatszoros ismétléssel 1,2 gamma B/g-nak megfelelő mennyiségű bórsavat adtunk, és a továbbiakban leírásra kerülő módszerrel meghatároztuk azok bórtartalmát, oxidálás, bepárlás és kioldás után kinalizarin reagenssel. A kapott érték: $1,20 \pm 0,12$ gamma B/g lett. Ez az érték mutatja, hogy az oldathoz adott bórmenyiséget teljes mértékben tükrözte a meghatározott érték, az adatok szórása viszont eléggé nagy.

Azt is megfigyeltük, hogy a műveletek során a porceláncsészékből nem oldódott ki bór. A forróvízes talajkivonat készítéséhez közönséges Erlenmeyer-lombikot használtunk, gumidugón át visszacsapegő hűtőhöz csatlakoztatva. Ilyen körülmények között szintén nem tapasztaltunk bórkioldást az edényekből. Az így meghatározott vakérték $0,005 \pm 0,020$ gamma B/g-nak felelt meg. Ha ellenben magát az oxidációt (ilyenkor savas az oldat) Erlenmeyer-lombikban végeztük 1 napon át, akkor a kis bórtartalmú oldatok bórt oldottak ki az üvegből, nagy bórtartalmú oldatokból pedig az üveg abszorbeált bórt. Az oxidálást tehát célszerű műanyagedényekben végezni, melyeket tapasztalataink szerint nem támadott meg az oxidáló elegy, vagy pedig közvetlenül a bepárlásra használt porceláncsészékben.

Kísérleti eredményeink alapján a következő eljárást ajánljuk a talaj forróvízben oldható bórtartalmának a meghatározására: 25 g talajt bemérünk, hozzáadunk 50 ml forróvizet és 5 percen át visszacsépegető hűtő alkalmazásával forraljuk. Ezután adunk hozzá 4 csepp n CaCl_2 -ot, és összerázva kemény szűrőpapíron át szűrjük. A szűrletből 20 ml-t kipipettázunk, adunk hozzá 0,5 ml frissen készített 1%-os ammónium-perszulfátot, továbbá 1 ml katalizátorelegyet, majd 0,1–2,0 ml 30%-os hidrogénperoxidot. A hidrogénperoxid mennyiségét a talajkivonat színe alapján választjuk meg. Ha a talajkivonat színe csak alig észrevehetően sárgás, akkor 2 csepp is elegendő. Ha az oldat szalmasárga, akkor 1 ml szükséges. Ha barnássárga, akkor 2, esetleg 3 ml hidrogénperoxidot adunk. Ezután vagy állni hagyjuk néhány órán át (legjobb következő nap reggelig), vagy pedig azonnal vízfürdőre helyezzük porceláncészőben. Amikor forráspontra melegedett, akkor 6–6 ml telített mésvizet adva hozzá megkeverjük, majd szárazra pároljuk. (Ha a mésvizet a forrásig való melegítés előtt adjuk az oldathoz, akkor nem színtelenedik el megfelelően, ha pedig a forralás után sokkal később, akkor viszont a savanyú kémhatás miatt bór illanhat el. A több órán át hidegen való állás jobb elszíntelenedést eredményez, mint a rövid ideig tartó felmelegítés.)

A száraz maradékhoz 4 ml bórkioldót adunk, és gumivégű üveggel megdörzsölve 5–10 perc múlva kis szűrőpapíron át kémcsövekbe szűrjük. Az oldatokat dugóval elzárva akár napokon át is állni hagyhatjuk.

A vizsgálandó oldatokból és a standard-oldatokból 0,5 ml-t teljesen száraz kémcsövekbe pipettázunk, majd adunk hozzájuk 5–5 ml kinalizarin reagenst. A pipettázásokat igen pontosan kell végeznünk, mert a víz–kénsav aránya igen erősen befolyásolja a színt. A kémcsöveket gumidugóval bedugaszolva jól összerázzuk. Ezt megkönnyíti, hogy a kémcsőnek csak az alján van oldat, így gyengén befedve sem freccsen ki a rázáskor. Néhány óra múlva vagy akár néhány nap múlva kolorimetralunk.

A színszűrő megválasztása nagyon fontos! A J 63 A szűrő (637 millimikron) volt az általam kipróbáltak közül a legjobb, de az S 62 is megfelelt.

Oldatok készítése

KNO_3 -oldat: 7,23 g KNO_3 -at oldunk 500 ml desztillált vízben. Az oldat literenként 2 g N-t tartalmaz.

Bórkioldó: 50 ml KNO_3 -oldathoz 20 ml koncentrált HCl-t és 15,3 ml 50%-os H_2SO_4 -et adva 500 ml-re feltöltjük.

Katalizátorelegy: 0,3 g kobalt-nitrátot, 0,3 g ferriszulfátot, 0,6 g réz-sulfátot és 0,45 g mangán-sulfátot feloldunk desztillált vízben, adunk hozzá 0,5 ml 50%-os kénsavat, majd 500 ml-re feltöltjük. A vszulfát többnyire csak néhány óra alatt oldódik fel teljesen.

Standard-törzsoldat: 0,714 g H_3BO_3 -t vízben oldunk és 250 ml-re feltöltjük. Az oldat ml-enként 500 gamma bórt tartalmaz.

Standard-oldatok: 250 ml-es mérőombikba 0,3 g ammónium-sulfátot mérünk, majd pipettázunk hozzá 25 ml KNO_3 -oldatot, 7,65 ml 50%-os kénsavat, 15 ml n CaCl_2 -oldatot, 62,5 ml katalizátorelegyet és 10 ml cc HCl-et, továbbá a következő mennyiségű standard törzsoldat mennyiséget:

Standard értéke	0	0,6	1,2	2,4	3,6
törzsoldat ml	0	0,75	1,5	3,0	4,5

A standardoldatok értékei gamma/g-ban vannak megadva. Feltöltünk, szűrünk.

Kinalizarin-reagens: 50 mg kinalizarint feloldunk 1000 ml tömény kénsavban.

n CaCl_2 -oldat: körülbelül 33 g kristályos kalcium-kloridot feloldunk 300 ml desztillált vízben. Az oldat koncentrációjának nem kell pontosnak lennie.

Az oldatok nagyszámú minta vizsgálatához elegendőek, és gyakorlatilag korlátlan ideig eltarthatók.

A kidolgozott módosítás előnye, hogy ilyen módon a zavaró nitrátionok és a szervesanyag kiküszöbölése ügyszólván semmi külön munkát nem igényel.

Ezúton mondok köszönetet Komka Mária laboránsnak, aki a vizsgálatok jelentős részét végezte.

Irodalom

- [1] BALLENEGGER R. & DI GLÉRIA J.: Talaj- és trágyavizsgáló módszerek. Mezőgazdasági kiadó. Budapest 1962.
- [2] Die chemischen Bodenuntersuchungsmethoden auf Magnesium, Bor, Kupfer, Mangan und Molybdän in der DDR. Institut für Pflanzenernährung der Deutschen Landwirtschaftlichen Akademie. Jena. Kézirat.
- [3] JACKSON, M. L. J.: Soil Chemical Analysis. Prentice-Hall. Inc. Englewood Cliffs. N. J. 1958.
- [4] KOREN'KOV, D. A.: Agrohímicseszkaja szluzsba v SzSA. Szel'sz. Hozj. Rub. Raszt. **11.** (3) 1–9. 1965.

Érkezett: 1965. június 14.

A Simplified Method to Determine the Hot Water Soluble Boron Content of Soils with Quinalizarin Reagent

B. KERESZTÉNY

Department of Chemistry and Soil Science, College of Agricultural Sciences, Mosonmagyaróvár (Hungary)

Summary

Determination of boron is disturbed by the nitrate and organic matter content of the aqueous extract. If, however, to dissolve the dry rest solutions with chloride contents are used, and to the standard solutions as well as to the solutions to be analysed an amount of nitrate corresponding to 200 gamma N/l is added, then the nitrate content of the soil solution does not influence boron determinations (Fig. 1). To eliminate the organic matter various oxidizers and catalyzers were used with the aid of which the colour of the solutions turned so pale that it did no more disturb the determination (Figs. 2-7.).

On the grounds of our experimental results the following method is recommended: Pipet out from the filtrate of hot water soil extract 20 ml into porcelain cups, adding 0.5 ml freshly prepared 1 per cent ammonium persulfate, further 1 ml catalyzer mixture and then 0.1-2.0 ml 30 per cent hydrogen peroxide. The amount of hydrogen peroxide should be chosen according to the colour of the soil extract. If the colour of the soil extract is only hardly perceptibly yellow, then 2 drops, if it is straw yellow 1 ml, when brownish yellow then 2 or 3 ml hydrogen peroxide should be added. Subsequently let it stand until the morning of the next day. Then adding 6 ml each of saturated lime water stir it up and evaporate until dry.

Dissolve the dry rest with 4 ml boron dissolver and rubbing with a glass rod of rubber ending filter it after 5 to 10 minutes through a small filter paper into test tubes. The solutions can be left standing even for several days when stoppered.

Pipet 0.5 ml from the solutions to be examined and from the standard solutions into completely dry test tubes and subsequently add 5 ml each of quinalizarin reagent. Pipettations must be carried out very accurately because the water-Sulfuric acid ratio strongly influences the colour. Shake vigorously the test tubes well closed with rubber stopper. This is facilitated by the solution being only in the bottom of the test tube so that it does not escape at shaking even if covered poorly. After some hours or even a few days use the photometer with a colour filter of about 630 millimicron.

Preparation of solutions

KNO₃ - solution : dissolve 7.23 g KNO₃ in 500 ml of distilled water. The solution contains 2 g N per litre.

Boron solvent : Adding to 50 ml KNO₃ solution 20 ml concentrated HCl and 15.3 ml 50% H₂SO₄ fill up to 500 ml.

Catalyzer mixture : Dissolve 0.3 g kobalt nitrate, 0.3 g ferrisulfate, 0.6 g copper sulfate and 0.45 g manganese sulfate in distilled water, add 0.5 ml 50% sulfuric acid and fill up to 500 ml. The ferric sulfate in most cases completely dissolves in a few hours only.

Standard - stock solution : dissolve 0.714 g H₂BO₃ in water and fill up to 250 ml. The solution contains 500 gamma boron per ml.

Standard solutions : In a 250 ml graduated flask weigh in 0.3 g ammonium sulfate, then pipet to it 25 ml KNO₃ solution, 7.65 ml 50 per cent sulfuric acid, 15 ml n CaCl₂ solution, 62.5 ml catalyzer mixture and 10 ml cc HCl, further the following amount of standard stock solution:

Value of standard	0	0.6	1.2	2.4	3.6
stock solution ml	0	0.75	1.5	3.0	4.5

The values of the standard solutions are given in gamma/g. After filling to mark the possibly developed precipitation must be filtered.

Quinalizarin reagent : dissolve 50 mg quinalizarin in 1000 ml concentrated sulfuric acid.

n CaCl₂ solution : dissolve about 33 g crystalline calcium chloride in 300 ml of distilled water. The concentration of the solution can be not exact.

The advantage of the modification worked out is that the elimination of the disturbing nitrate ions and of the organic matter according to this method hardly requires any extra work.

Table 1. Discolouration of the solution containing also organic matter as affected by various oxidizers and their mixtures. (1) Oxidizing agents. (2) Extinction value. a) without oxidation. b) Ten drops of H₂O₂. c) Small amount of ammonium persulfate and 0.5 ml n/10 KMnO₄. d) 10 drops H₂O₂

and 0.5 ml n/10 KMnO_4 . *e*) 10 drops H_2O_2 , small amount of ammonium persulfate and 0.5 ml n/10 KMnO_4 .

Table 2. Decolouration of the solution containing also organic matter as affected by catalyzers. (1) Catalyzers. (2) Extinction value. *a*) Oxidizing mixture. *b*) Oxidizing mixture, 0.5 mg cobalt nitrate and 1.5 mg copper sulfate. *c*) Oxidizing mixture and 0.2 mg ammonium molybdenate. *d*) oxidizing mixture, 0.5 mg cobalt nitrate, 1.5 mg copper sulfate and 0.2 mg ammonium molybdenate. *e*) oxidizing mixture, 0.5 mg cobalt nitrate, 1.5 mg copper sulfate and 1 mg ammonium molybdenate. *f*) Oxidizing mixture, 2.5 mg cobalt nitrate, 7.5 mg copper sulfate and 1 mg ammonium molybdenate.

Table 3. Discolouration of the solution containing also organic matter as affected by catalyzers. (1) Catalyzers. (2) Extinction value. *a*) Oxidizing mixture. *b*) Oxidizing mixture, 0.5 mg cobalt nitrate and 1.5 mg copper sulfate. *c*) Oxidizing mixture, 0.5 mg cobalt nitrate, 1.5 mg copper sulfate and 0.1 mg ferric sulfate.

Table 4. Discolouration of the solution containing also organic matter as affected by the amount of potassium permanganate. 1) Amount of n/10 KMnO_4 solution ml.

(2) Neutralizing solution. (3) Extinction value; S 42 filter and/or 637 millimicron colour filter. *a*) Blank value.

Table 5. Discolouration of the solution containing also organic matter as affected by the amount of hydrogen peroxide and the conditions of oxidation. (1) Amount of H_2O_2 drops. (2) Conditions of manipulation. (3) Extinction value. *a*) In cold condition, calcium hydroxide added immediately. *b*) In cold condition, calcium hydroxide added in half an hour only. *c*) Boiling then adding calcium hydroxide.

Table 6. Discolouration of the solution containing also organic matter as affected by the amount of potassium permanganate and ammonium persulfate. (1) Manipulation. (2) Extinction value. (3) 1 per cent ammonium persulfate solution ml. *a*) Blank solution.

Table 7. The hot water soluble boron content of Comecon soils determined by different methods. (1) Serial number. (2) Oxidation by combustion. (3) Wet oxidation. (4) Average. (5) Dates of Jena. *a*) Average.

Fig. 1. Effect of nitrates on a determined amount of boron. Vertical axis. Boron determined in per cent of the original amount.

Vereinfachtes Verfahren zur Bestimmung des heißwasserlöslichen Borgehaltes der Böden mit Chinalizarin-Reagenten

B. KERESZTÉNY

Lehrstuhl für Chemie-Bodenkunde, Hochschule für Agrarwissenschaften, Mosonmagyaróvár (Ungarn)

Zusammenfassung

Die Borbestimmung wird durch den Gehalt an Nitraten und organischen Stoffen des wässrigen Auszuges gestört. Wenn zur Lösung des trockenen Restes eine Lösung mit Chloridgehalt verwendet und sowohl den Standardlösungen als den zu analysierenden Lösungen eine Nitratmenge zugefügt wird, die 200 Gamma N/1 entspricht, so werden die Borbestimmungen durch den Nitratgehalt der Bodenlösung nicht beeinflusst (Abb. 1). Zur Beseitigung des organischen Stoffes wurden verschiedene Oxydationsmittel und Katalysatoren verwendet, mit deren Hilfe die Farbe der Lösungen derart verblasste, dass sie die Bestimmung nicht störte (Abb. 2-7).

Auf Grund der Versuchsergebnisse kann das folgende Verfahren empfohlen werden:

Aus dem Filtrat des Heißwasser — Bodenauszuges werden 20 ml in Porzellan-

tassen herauspipettiert und 0,5 ml frisch präpariertes 1% iges Ammonium — Persulfat, sowie 1 ml Katalysatormischung ferner 0,1—2,0 ml 30%iges Wasserstoffperoxyd zugegeben. Die Menge des Wasserstoffperoxyds wird je nach der Farbe des Bodenauszuges gewählt. Wenn die Farbe des Bodenauszuges nur kaum merkbar gelb ist, so gibt man 2 Tropfen, wenn sie strohgelb ist 1 ml und wenn sie braungelb ist 2 eventuell 3 ml Wasserstoffperoxyd. Dann wird die Lösung bis zum Morgen des folgenden Tages stehen gelassen. Jetzt wird je 6 ml saturiertes Kalkwasser zugegeben, das Ganze aufgemischt und bis zur Trockenheit destilliert.

Der trockene Rest wird mit 4 ml Borauslöser ausgelöst und mit einem Glasstab mit Gummiende zerrieben, dann nach 5—10 Minuten durch ein kleines Filter-

papier in Prüfgläser gefiltert. Die Lösungen können mit einem Pfropfen verschlossen sogar tagelang stehen gelassen werden.

Von den zu analysierenden Lösungen und den Standardlösungen wird je 0,5 ml in vollkommener trockene Prüfgläser pipettiert, dann je 5 ml Chinalizarin Reagent zugegeben. Die Pipettierungen sind sehr genau auszuführen, da das Wasser—Schwefelsäure Verhältnis die Farbe sehr stark beeinflusst. Die Prüfgläser werden mit Gummipfropfen verschlossen gut geschützt. Dies wird dadurch erleichtert, daß das Prüfglas nur am Boden Lösung enthält, die daher auch schwach zugedeckt beim Schütteln nicht ausspritzt. Nach einigen Stunden oder selbst nach einigen Tagen wird unter Anwendung eines Farbenfilters von etwa 530 Millimikron photometriert.

Bereitung der Lösungen.

KNO₃-Lösung: 7,23 g KNO₃ wird in 500 ml destilliertem Wasser aufgelöst. Die Lösung enthält 2 g N je Liter.

Borauslöser: Zu 50 ml KNO₃-Lösung wird 20 ml konzentriertes HCl und 15,3 ml 50%ige H₂SO₄ gegeben und auf 500 ml aufgefüllt.

Katalysatormischung: 0,3 g Kobaltnitrat, 0,3 g Ferrisulfat, 0,6 g Kupfersulfat und 0,45 g Mangansulfat wird in destilliertem Wasser aufgelöst, mit 0,5 ml 50%iger Schwefelsäure versetzt und auf 500 ml aufgefüllt. Das Ferrisulfat löst sich meistens nur nach einigen Stunden vollständig auf.

Standard - Stammlösung: 0,714 g H₃BO₃ wird in Wasser aufgelöst und auf 250 ml aufgefüllt. Die Lösung enthält 500 Gamma Bor je ml.

Standard - Lösungen: In einem 250 ml Meßkolben wird 0,3 g Ammoniumsulfat eingewogen, dann 25 ml KNO₃ Lösung, 7,65 ml 50%ige Schwefelsäure, 15 ml n CaCl₂ - Lösung, 62,5 ml Katalysatormischung und 10 ml cc HCl ferner die folgende Menge von Standard - Stammlösung dazu pipettiert:

Wert des Standards	0	0,6	1,2	2,4	3,6
Stammlösung ml	0	0,75	1,5	3,0	4,5

Die Werte der Standardlösungen sind in Gamma/g angegeben.

Nach Füllung bis zum Zeichen wird der sich eventuell bildende Niederschlag abfiltriert.

Chinalizarin Reagent: 50 mg Chinalizarin wird in 1000 ml konzentrierter Schwefelsäure aufgelöst.

n CaCl₂-Lösung: etwa 33 g kristallinisches Kalziumchlorid wird in 300 ml destilliertem Wasser aufgelöst. Die Konzentration der Lösung braucht nicht genau zu sein.

Der Vorteil der ausgearbeiteten Modifizierung besteht darin, daß auf diese Weise die Beseitigung der störenden Nitrationen und des organischen Stoffes sozusagen keine Sonderarbeit erfordert.

Tab. 1. Die Wirkung verschiedener Oxydationsmittel und deren Mischungen auf die Entfärbung der auch organischen Stoff enthaltenden Lösung. (1) Oxydationsmittel. (2) Extinktionswert. a) Ohne Oxydierung. b) Zehn Tropfen H₂O₂. c) Wenig Ammonium-Persulfat und 0,5 ml n/10 KMnO₄. d) 10 Tropfen H₂O₂ und 0,5 ml n/10 KMnO₄. e) 10 Tropfen H₂O₂, wenig Ammonium-Persulfat und 0,5 ml n/10 KMnO₄.

Tab. 2. Die Wirkung von Katalysatoren auf die Entfärbung der auch organischen Stoff enthaltenden Lösung. (1) Katalysatoren. (2) Extinktionswert. a) Oxydierende Mischung. b) Oxydierende Mischung, 0,5 mg Kobaltnitrat und 1,5 mg Kupfersulfat. c) Oxydierende Mischung und 0,2 mg Ammonium-Molybdenat. d) Oxydierende Mischung, 0,5 mg Kobaltnitrat, 1,5 mg Kupfersulfat und 0,2 mg Ammonium-Molybdenat. e) Oxydierende Mischung, 0,5 mg Kobaltnitrat, 1,5 mg Kupfersulfat und 1 mg Ammonium-Molybdenat. f) Oxydierende Mischung, 2,5 mg Kobaltnitrat, 7,5 mg Kupfersulfat und 1 mg Ammonium-Molybdenat.

Tab. 3. Die Wirkung von Katalysatoren auf die Entfärbung der auch organischen Stoff enthaltenden Lösung. (1) Katalysatoren. (2) Extinktionswert. a) Oxydierende Mischung. b) Oxydierende Mischung, 0,5 mg Kobaltnitrat und 1,5 mg Kupfersulfat. c) Oxydierende Mischung, 0,5 mg Kobaltnitrat, 1,5 mg Kupfersulfat und 1,5 mg Eisensulfat.

Tab. 4. Die Wirkung der Menge des Kalium-Permanganats auf die Entfärbung der auch organischen Stoff enthaltenden Lösung. (1) Menge der n/10 KMnO₄ Lösung ml. (2) Neutralisierende Lösung. (3) Extinktionswert; S 42 Filter bzw. 637 Millimikron Farbenfilter. a) Blinder Wert.

Tab. 5. Die Wirkung der Menge des Wasserstoff-Peroxyds und der Umstände der Oxydation auf die Entfärbung der auch organischen Stoff enthaltenden Lösung. (1) H₂O₂ Menge, Tropfen. (2) Bedingungen der Behandlung. (3) Extinktionswert. a) Kalt, mit Kalzium-Hydroxid sofort versetzt. b) Kalt, mit Kalzium-Hydroxid nach einer halben Stunde ver-

setzt. c) Sieden, dann Versetzen mit Kalzium-Hydroxid.

Tab. 6. Die Wirkung der Menge des Kalium-Permanganats und des Ammonium-Persulfats auf die Entfärbung der auch organischen Stoff enthaltenden Lösung. (1) Behandlung. (2) Extinktionswert. (3) 1%ige Ammonium-Persulfat Lösung ml. a) Blinde Lösung.

Tab. 7. Der heisswasserlösliche Borge-

halt von RGW Böden, bestimmt mit verschiedenen Methoden. (1) Laufende Nummer. (2) Oxydation mit Verbrennung. (3) Nasse Oxidation. (4) Durchschnitt. (5) Untersuchungen von Jena. a) Durchschnitt.

Abb. 1. Die Wirkung der Nitratmenge auf die bestimmte Menge des Bors. Vertikale Achse. Bestimmtes Bor in Prozenten der ursprünglichen Menge.

Упрощенный метод определения бора почвы, растворимого в кипящей воде, с применением реагента кинализарина

Б. КЕРЕСТЕНЬ

Высшая Сельскохозяйственная Школа, Кафедра Химии-Почвоведения, г. Мошонмадьарвар, (Венгрия)

Резюме

Определению бора в водной вытяжке мешает присутствие азота и органического вещества. Если для растворения сухого остатка используем раствор содержащий хлориды и к стандартному, а также анализируемому раствору прибавляем азот в количестве 200 γ /л, тогда содержание азота в почвенной вытяжке не влияет на определение бора. (Рис. 1.) Для удаления органического вещества применялись различные окислители и катализаторы, с помощью которых удалось ослабить цвет раствора до такой степени, что он уже не мешал определению.

На основании результатов наших опытов рекомендуем следующий метод определения бора: 20 мл фильтрата кипящей водной вытяжки пипеткой переносим в фарфоровые чашечки, прибавляем 0,5 мл свежеприготовленного раствора персульфата аммония, затем 1 мл смеси катализаторов, 0,1—2,0 мл 30%-го раствора перекиси водорода. Количество последней определяется цветом вытяжки. Если вытяжка имеет еле заметную желтоватую окраску добавляется 2 капли перекиси водорода, если цвет соломенно-желтый прибавляется 1 мл, если буро-желтый — 2 мл или 3 мл перекиси водорода, и оставляем стоять до утра следующего дня. После этого прибавляем в чашечки по 6 мл насыщенной известковой воды, перемешиваем и выпариваем досуха.

Сухой остаток растворяем в 4 мл борорастворителя, растирая стеклянной палочкой с резиновым наконечником, спустя 5—10 минут отфильтровываем через маленькую фильтровальную бумагу в пробирку. Если закрыть пробирки пробками раст-

вор можно оставлять даже на несколько дней.

0,5 мл анализируемого раствора и 0,5 мл стандартного раствора переносим в абсолютно сухие пробирки и прибавляем по 5 мл реагента кинализарина. Необходимо очень точно работать с пипетками, т. к. соотношение воды и серной кислоты весьма значительно влияет на интенсивность окрашивания. Закрыв пробирки резиновыми пробками необходимо их хорошо встряхнуть. Встряхивание облегчается тем, что раствор находится только на дне пробирки и при встряхивании, даже если пробирки неплотно закрыты, не происходит разбрызгивание раствора. Через несколько часов или дней проводим фотометрирование, применяя светофильтр в 630 миллимикрон.

Приготовление растворов.

Раствор KNO_3 . 7,23 гр растворяем в 500 мл дистиллированной воды. Раствор содержит 2 гр азота/литр.

Борорастворитель. К 50-ти мл раствора KNO_3 прибавляем 20 мл концентрированной соляной кислоты и 15,3 мл 50%-ой серной кислоты, доводя до объема 500 мл.

Смесь катализаторов: растворяем в дистиллированной воде 0,3 гр нитрата кобальта, 0,3 гр феррисульфата, 0,6 гр сернокислой меди, 0,45 гр сернокислого марганца, затем прибавляем 0,5 мл 50%-ой серной кислоты и доводим объем до 500-мл. Сульфат трехвалентного железа обычно полностью растворяется в течение нескольких часов.

Основной стандартный раствор: Растворяем в дистиллированной воде 0,714 гр H_3BO_3 и доводим объем до 250 мл. Каждый мл раствора содержит 500 γ бора.

Стандартные растворы: В 250 мл мерную колбу отмериваем 0,3 гр сульфата аммония, затем пипеткой прибавляем 25 мл раствора азотнокислого калия, 7,65 мл 50%-ой серной кислоты, 15 мл нормального раствора хлористого кальция, 62,5 мл смеси катализаторов и 10 мл концентрированной HCl, затем прибавляем к этой смеси следующие количества основного стандартного раствора:

Величина стандарта	0	0,6	1,2	2,4	3,6	
Стандартный раствор в мл		0	0,75	1,5	3,0	4,5

Величины стандартных растворов выражены в гаммах/грамм. После доведения объема до метки, в случае образования осадка, раствор фильтруется.

Реагент кинализарин. Растворяем 50 мг кинализарина в 1000 мл концентрированной серной кислоты.

Нормальный раствор хлористого кальция: Растворяем приблизительно 33 гр кристаллического хлористого кальция в 300-х мл дистиллированной воды. Концентрация раствора не обязательно должна быть точной.

Преимущество предложенной модификации заключается в том, что для устранения мешающего действия ионов нитрата и органического вещества не требуется дополнительной работы.

Табл. 1. Влияние различных окислителей и их смесей на обесцвечивание растворов содержащих также органическое вещество. (1) Окислители. (2) Величины экстинкции а) без окисления, б) 10 капель H_2O_2 , с) небольшое количество персульфата аммония и 0,5 мл 10 н. $KMnO_4$, d) 10 капель H_2O_2 и 0,5 мл 10 н $KMnO_4$, e) 10 капель H_2O_2 небольшое количество персульфата аммония и 0,5 мл 10 н $KMnO_4$.

Табл. 2. Влияние катализаторов на обесцвечивание растворов содержащих также органическое вещество. (1) Катализаторы. (2) Величины экстинкции. а) смесь окислителей, б) смесь окислителей и 0,5 мг нитрата кобальта и 1,5 мг сульфата меди, с)

смесь окислителей и 0,2 мг молибденовокислого аммония, d) смесь окислителей, 0,5 мг нитрата кобальта, 1,5 мг сульфата меди и 0,2 мг молибденовокислого аммония, e) смесь окислителей, 0,5 мг нитрата кобальта, 1,5 мг сульфата меди и 1 мг молибденовокислого аммония, f) смесь окислителей, 2,5 мг нитрата кобальта, 7,5 мг сульфата меди и 1 мг молибденовокислого аммония.

Табл. 3. Влияние катализаторов на обесцвечивание растворов содержащих также органическое вещество. (1) Катализаторы. (2) Величины экстинкции. а) смесь окислителей, б) смесь окислителей и 0,5 мг нитрата кобальта, 1,5 мг сульфата меди, с) смесь окислителей, 0,5 мг нитрата кобальта, 1,5 мг сульфата меди и 0,1 мг сульфата трехвалентного железа.

Табл. 4. Влияние количества $KMnO_4$ на обесцвечивание растворов содержащих органическое вещество. (1) Количество 10 н $KMnO_4$ в мл. (2) Нейтрализующий раствор. (3) Величины экстинкции, светофильтр S42 или светофильтр 637 миллимикрон. (4) Проба на чистоту реактивов.

Табл. 5. Влияние количества перекиси водорода и условий окисления на обесцвечивание раствора содержащего органическое вещество. (1) Количество капель H_2O_2 . (2) Условия обработки. (3) Величины экстинкции. а) на холоду сейчас же прибавляют гидроокись кальция, в) на холоду прибавляют гидроокись кальция через полчаса, с) кипячение, затем следует прибавление гидроокиси кальция.

Табл. 6. Влияние количества $KMnO_4$ и персульфата аммония на обесцвечивание растворов содержащих органическое вещество. (1) Варианты. (2) Величины экстинкции. (3) Количество 1%-го персульфата аммония в мл. а) проба на чистоту реактивов.

Табл. 7. (1) Порядковый номер. (2) Сухое озолнение. (3) Мокрое озолнение. (4) Среднее значение. а) среднее значение.

Рис. 1. Влияние количества нитратов на содержание определяемого бора. Вертикальная ось — количество найденного бора в % от исходного количества.