

УДК 631.4

Г. ДИМИТРОВ

О ПРИРОДЕ КИСЛОЙ РЕАКЦИИ СОЛЕВОЙ ВЫТЯЖКИ ПРИ ОБРАБОТКЕ ПОЧВЫ РАСТВОРОМ ГИДРОЛИТИЧЕСКОЙ НЕЙТРАЛЬНОЙ СОЛИ

Показан механизм возникновения кислой реакции (титруемой кислотности) солевой вытяжки при обработке почвы гидролитической нейтральной солью. Охарактеризована роль металлических ионов в этом процессе.

Одним из дискуссионных вопросов, по которому и до сих пор нет единого мнения, является вопрос о причине, обуславливающей кислую реакцию солевой вытяжки при обработке почвы раствором сильного электролита гидролитической нейтральной соли.

Еще в 1889 г. Мондезир [13] пришел к выводу, что почвы с кислой реакцией поглощают больше катионов по сравнению с их выделением при обработке почвы солевым раствором. Позднее Хопкинс, Кнох, Пети [18] предложили первый количественный метод определения степени насыщенности почв по величине титруемой кислотности, возникающей при обработке почвы раствором NaCl, называемой обменной кислотностью.

По Гедройцу [5—7] обменная (титруемая) кислотность солевой вытяжки почв определяется обменом только водородных ионов поглощающего комплекса, а по Дайкухаре [17] и Каппену [10] — обменом как водородных, так и алюминиевых ионов поглощающего комплекса.

Наличие алюминиевых ионов в солевой вытяжке почв было констатировано и Гедройцем, но, по мнению автора, это происходило благодаря вторичному процессу, обуславливаемому обменом водородных ионов.

Но когда Рик и Оцуги [20] установили, что солевая вытяжка кислых почв вызвана гидролизом обыкновенного сахара, идея Гедройца о природе кислой реакции солевой вытяжки получила широкое распространение. В 1926 г. Аскинази [1] снова поддерживает мнение Дайкухары и Каппена о природе кислой реакции солевой вытяжки, Чернов [14] в 1947 г. выдвинул идею о том, что кислая реакция солевой вытяжки обязана обмену только алюминиевых ионов поглощающего комплекса (катионообменного слоя).

В 1925 г. Прянишников [11] исходя из того, что катионообменная способность почвы увеличивается при ее обработке щелочными растворами, высказал идею о том, что не все водородные ионы в поглощающем комплексе обмениваются в данном интервале pH. Эта идея была воспринята и развита рядом авторов [1, 4, 12, 19]. Так, в 1929 г. Гой, Мюллер, Росс [19] допустили, что почвы содержат два вида обменных водородных ионов: одни обмениваются до pH 5,0, а другие — до pH 7,7. Подобное мнение в 1964 г. высказал и Ганев [4] с той лишь разницей, что, по его мнению, одни водородные ионы обмениваются до pH 5,20, а другие — до pH 8,25.

Исходя из того что при однократной обработке почвы солевым раствором сильного электролита независимо от концентрации солевого раствора, от соотношения почвы к раствору и вида металлического иона соли не может возникнуть такая величина титруемой кислотности, которая наблюдается при многократной обработке, а также из процессов, происходящих при намачивании и взаимодействии почвы с водой, можно допустить, что кислая реакция (титруемая кислотность) солевой вытяжки из почв является результатом невыясненных до сих пор процессов. Руководствуясь этими соображениями, мы предприняли настоящее исследование с целью выяснить этот важный для теории вопрос.

Кислая реакция (титруемая кислотность) солевой вытяжки при обработке почвы солевым раствором гидrolитической нейтральной соли, по нашему мнению, обязана увеличению концентрации H_3O^+ в вытяжке вследствие ненасыщенности сил, формирующих двойной электрический слой, которая, со своей стороны, обуславливает включение OH^- и металлических ионов в двойной электрический слой, а в случае с почвами, у которых в солевую вытяжку переходят и алюминиевые ионы — увеличенной концентрацией H_3O^+ и количества алюминиевых ионов.

В почвах, как и в других коллоидных системах, на поверхности твердой фазы возникает двойной электрический слой — внутренний (потенциалоопределяющий) и внешний (компенсационный). Обмен только катионами при обработке почвы солевым раствором показывает, что потенциалоопределяющий слой в почвах создан анионами ковалентно, а компенсационный — катионами через ионогенное (электростатическое) влечение. Идея Фаянса [3] о том, что ионная связь тем сильнее, чем ионный радиус больше и заряд иона меньше вследствие меньшей деформации связи, вероятно, и является причиной, обуславливающей различную подвижность ионов в компенсационном (катионообменном) слое, установленном еще Уейем (1850—1854).

Увеличение обменной способности катионов почвы в результате адсорбирования OH^- [16] и образования HCO_3^- из CO_3^{2-} в водной вытяжке при взаимодействии карбонатной почвы с водой [9] показывает, что из ионов в жидкой фазе наибольшие возможности для включения в потенциалообразующий слой имеют OH^- ; промывка водой бескарбонатных почв вызывает уменьшение катионообменной способности почвы, соответственно увеличению степени ненасыщенности сил, формирующих двойной электрический слой [9]. Ненасыщенность сил, формирующих двойной электрический слой, при наличии катионов в жидкой фазе вызывает включение OH^- и металлических ионов в двойном электрическом слое, понижая, таким образом, степень ненасыщенности сил, формирующих двойной электрический слой и концентрацию ионов в воде. Чтобы восстановить концентрацию ионов воды, которая зависит только от температуры, необходима диссоциация новых молекул воды, при этом количество H_3O^+ в солевой вытяжке увеличится. Течение этого процесса продолжается до установления равновесия между степенью ненасыщенности сил, формирующих двойной электрический слой, и количеством катионов в жидкой фазе. При одной и той же ненасыщенности величина титруемой кислотности будет обуславливаться концентрацией солевого раствора. Большая концентрация солевого раствора повлечет включение большего количества OH^- и металлических ионов в двойном электрическом слое, а вместе с тем и большую кислотность солевой вытяжки.

В почвах, в которых в солевую вытяжку переходит и Al^{+++} , титруемая кислотность солевой вытяжки представляет собой суммарную величину эквивалентных количеств H_3O^+ и Al^{+++} .

Аналогичная картина будет и при обработке почвы раствором гидrolитической щелочной солью. В этом случае возможны и другие про-

цессы, которые усложняют еще больше явления, обуславливающие этот вид кислотности, называемой гидролитической. И здесь необходима многократная обработка почвы.

Для настоящего исследования были использованы две почвенные пробы с титруемой кислотностью. Пробы были растерты и просеяны через сито с отверстиями 0,25 мм. Подготовленные пробы подвергали многократной обработке солевым раствором 1,0 n KNO₃ и 1,0, 0,5, 0,25 и 0,1 n CaCl₂ до выравнивания титруемой кислотности вытяжки с титруемой кислотностью солевого раствора. Обработку проб проводили при отношении почвы к раствору 1 : 5. При каждой обработке почву суспензировали и в закрытом состоянии она находилась около 20 час., солевую вытяжку выделяли путем центрифугирования и использовали для определения титруемой кислотности, количества марганцевых и алюминиевых ионов, а в вытяжке KNO₃ и для определения щелочноземельных ионов. Чтобы определить, какое количество щелочноземельных

Таблица.

Значения титруемой кислотности, мг·экв/100 г

Солевой раствор	Титруемая кислотность солевых вытяжек	Ионы в солевых вытяжках*	Включенные в обменную форму щелочноземельные ионы при обработках CaCl ₂	Титруемая кислотность вытяжек 1,0 n KNO ₃ проб, обработанных CaCl ₂
1,0 n KNO ₃	4,00	24,02		He опр.
1,0 n CaCl ₂	3,43	23,45	3,25	1,28
0,5 n CaCl ₂	2,92	23,40	2,75	1,50
0,25 n CaCl ₂	2,70	23,50	2,50	2,00
0,1 n CaCl ₂	2,05	23,50	1,95	2,45
1,0 n KNO ₃	16,79	9,40		He опр.
1,0 n CaCl ₂	16,66	9,27	7,40	2,13
0,5 n CaCl ₂	14,69	8,91	5,70	3,47
0,25 n CaCl ₂	10,15	7,69	2,60	5,14
0,1 n CaCl ₂	8,98	6,96	2,05	8,55

* Первые 5 строк — марганцевые ионы, последние 5 строк — алюминиевые ионы.

ионов включено в обменную форму вследствие обработки проб CaCl₂, пробы, обработанные CaCl₂, подвергали многократной обработке 1,0 n KNO₃ до полного обмена щелочноземельных ионов и до выравнивания величин титруемой кислотности этой вытяжки с солевым раствором. Включенные в обменную форму щелочноземельные ионы вследствие обработки проб CaCl₂ вычисляются по разнице между количеством щелочноземельных ионов в вытяжке KNO₃ проб, обработанных CaCl₂, и эквивалентной суммой щелочноземельных ионов в вытяжке проб, обработанных только KNO₃, и количеством Cl⁻ в вытяжке KNO₃ проб, обработанных CaCl₂. Титруемую кислотность вытяжек определяют в горячем состоянии после кипячения солевой вытяжки при индикаторе фенолфталеине, марганцевые ионы — колориметрически, алюминиевые и щелочноземельные ионы — комплексометрически, а хлор-ионы — по методу Мора (таблица).

Из данных таблицы видно, что величина титруемой кислотности в вытяжке CaCl₂ и содержание щелочноземельных ионов, перешедших в обменную форму, вследствие обработки CaCl₂ уменьшаются одновременно с уменьшением концентрации солевого раствора CaCl₂, а титруемая кислотность вытяжки KNO₃ проб, обработанных CaCl₂, увеличивается одновременно с уменьшением концентрации растворов CaCl₂, которыми обработана почва, без наличия в вытяжке следов марганцевых и алю-

миниевых ионов, независимо от того, что активная реакция (рН) всех растворов была одного порядка.

В пробах, из которых в солевую вытяжку переходят только марганцевые ионы (таблица), вследствие более высокой рН, при которой эти ионы образуют гидроокись, по сравнению с индикаторным экспонентом фенолфталеина величина титруемой кислотности солевой вытяжки приблизительно эквивалентна количеству щелочноземельных ионов, включенных в обменную форму при обработке почвы CaCl_2 . Другая картина наблюдается в пробах, в которых в солевую вытяжку переходят алюминиевые ионы (5 последних строк таблицы). Вследствие низкой величины рН, при которой Al^{+++} образует гидроокись и алюминат, по сравнению с индикаторным экспонентом фенолфталеина величина титруемой кислотности солевой вытяжки приблизительно эквивалентна сумме количества щелочноземельных ионов, включенных в обменную форму при обработке проб CaCl_2 и сумме количества алюминиевых ионов, перешедших в вытяжку.

Уменьшение титруемой кислотности и количества включенных в обменную форму щелочноземельных ионов одновременно с уменьшением концентрации солевых растворов CaCl_2 , которым обрабатывали почву, показывает, что в катионообменном (компенсационном) слое нет обменных водородных ионов. Если бы они были, то независимо от различия в концентрации раствора CaCl_2 , вследствие одинаковой их активной реакции (рН) и продолжительной обработки проб до выравнивания титруемой кислотности этой вытяжки с солевым раствором, следовало бы, что во всех пробах величина титруемой кислотности и количество включенных в обменную форму щелочноземельных ионов было бы одного порядка.

Подтверждением этой точки зрения является и тот факт, что титруемая кислотность вытяжки KNO_3 проб, обработанных CaCl_2 , увеличивается одновременно с уменьшением концентрации солевых растворов CaCl_2 без наличия следов марганцевых и алюминиевых ионов в вытяжке.

Значительно большие количества марганцевых и алюминиевых ионов в вытяжке CaCl_2 по сравнению с включенными в обменную форму щелочноземельными ионами показывают, что эти ионы не имеют обменной природы. Уменьшение алюминиевых ионов одновременно с уменьшением концентрации растворов CaCl_2 и приблизительно одинаковые количества марганцевых ионов в вытяжке CaCl_2 обязаны различной подвижности марганцевых и алюминиевых ионов в этих условиях.

Литература

1. Аскинази Д. Л. Тр. НИУ, т. 38, 1926.
2. Аскинази Д. Л., Карпинский Н. П., Ремезов Н. П. Почвоведение, 1955, № 9.
3. Брдишка Р. Физикохимия, Прага, 1965.
4. Ганев Ст. Растениеведни науки, т. 10, № 61, 1964.
5. Гедройц К. К. Ж. опытной агрономии, № 12, 1911.
6. Гедройц К. К. Бюл. почвоведца, № 1—4, 1930.
7. Гедройц К. К. Учение о поглотительной способности почв. Сельхозгиз, 1933.
8. Горбунов Н. И. Поглотительная способность почв и ее природа, Изд. АН СССР, 1957.
9. Димитров Г. Научн. тр. на IV «Паисий Хилендарски», т. 10, № 3 (97), 1972.
10. Каппен Г. Почвенная кислотность. М., 1934.
11. Прянишников Д. Л. Научно-агрономич. ж., № 4, 1925.
12. Ремезов Н. П. Тр. НИУ, № 7, 1930.
13. Ремезов Н. П. Почвенные коллоиды и поглотительная способность почв, Изд. МГУ, 1957.
14. Чернов В. А. О природе почвенной кислотности. Изд. АН СССР, 1947.
15. Шелудко А. Коллоидная химия. М., 1966.
16. Bär A., Tendeloo H. Kolloidch. Beihefte, B. 44, N. 97, 1936.

17. *Daikuhara G.* Bull. imp. Agr. Exp. Stat., v. 11, 1914.
18. *Hopkins C., Knox W., Petit I.* Bult. of Chem. US. Depart. of Agricult., v. 73, 1905.
19. *Goy S., Muler P., Ross O.* Z. Pflr. Dung. und Bdk. A, 13, 1929.
20. *Rice F., Osugi E.* Soil Sci., v. 5, 1918.

Высший сельскохозяйственный
институт В. Коларов — Пловдив,
НРБ

Дата поступления
12.II.1976 г.

G. DIMITROV

THE ACID NATURE OF SALT EXTRACTS AFTER TREATING THE SOIL WITH NEUTRAL SALT SOLUTIONS

It has been shown that the acid reaction (titratable acidity) of a salt extract when the soil is treated with a hydrolytically neutral salt is due to the unsaturation of the forces which form the double electrical layer, and in presence of metal ions in the liquid phase call forth the inclusion of OH and metal ions into the double electrical layer, thus decreasing the unsaturation of the forces forming the double electrical layer and the ion product of water.
