

051.1
К-19

У. С. Р. Р. — В. К. З. С.

ЦЕНТРАЛЬНА АГРОХЕМІЧНА ЛАБОРАТОРІЯ

ЦЕНТРАЛЬНА АГРОХЕМІЧНИЙ
П/в Методики
агрохімічних досліджень

Випуск XI

І. КАНІВЕЦЬ

**ВИЗНАЧЕННЯ МІСТКОСТІ ВІРНОГО
КОМПЛЕКСУ та УВІБРАНИХ
ОСНОВ У КАРБОНАТНИХ ГРУНТАХ**

ВИДАННЯ ЦЕНТРАЛЬНОЇ АГРОХЕМІЧНОЇ ЛАБОРАТОРІЇ
Київ — 1931

U. S. S. R
Volkskommissariat der Landwirtschaft.

DES ZENTRALLABORATORIUM FÜR AGRIKULTURCHEMIE

AGRIKULTURCHEMISCHE ABTEILUNG
Unterabteilung für die Methodik
agrikulturchemischer Untersuchungen

Lieferung X

І. KANIWETZ

**Die Bestimmung der Adsorptionskapazität
des adsorbierenden Komplexes und
der adsorbierten Basen an Karbonatböden**

631.4
K-19

У. Р. С. Р. — Н. К. З. С.

ЦЕНТРАЛЬНА АГРОХЕМІЧНА ЛЯБОРАТОРІЯ

ДЛЯ АГРОХЕМІЧНИЙ.
П/в. Методики
агрохімічних досліджень

Випуск XI

I. КАНІВЕЦЬ

ВИЗНАЧЕННЯ МІСТКОСТІ ВБІРНОГО
КОМПЛЕКСУ ТА УВІБРАНИХ
ОСНОВ У КАРБОНАТНИХ ГРУНТАХ

2079
Центральної Агрохімічної
Лабораторії в Києві
с. 10

ВИДАННЯ ЦЕНТРАЛЬНОЇ АГРОХЕМІЧНОЇ ЛЯБОРАТОРІЇ
Київ — 1931

U. S. S. R.
Volkskommissariat der Landwirtschaft.

DES ZENTRALLABORATORIUM FÜR AGRIKULTURCHEMIE

AGRIKULTURCHEMISCHE ABTEILUNG
Unterabteilung für die Methodik
agrikulturchemischer Untersuchungen

Lieferung XI

проверено
1966 г.

I. KANIWETZ

Die Bestimmung der Adsorptionskapazität
des adsorbierenden Komplexes und
der adsorbierten Basen an Karbonatböden

И

Библиографическое описание этого издания помещено в "Літопису Українського Друку", "Нарцонном репертуарі" и других указателях Украинской Книжной Палаты.

Київський Окрліт № 1898

Київ Райтрест УПО.
14-та друк., вул. Леніна, 19
Зам. 153—1.000—1930 р.
Арк. 6½

ПЕРЕДМОВА.

Робота кожної науково-дослідної установи в новій системі н/дослідної справи повинна бути організована так, щоб ця науково-дослідна установа, крім вичерпної відповіді на практичні вимоги сьогоднішнього дня окремої галузі господарства змогла б мати готову відповідь і на те, як технічно повинна бути озброєна й організаційно ув'язана ця окрема галузь у загальній системі соціалістичного господарства завтра. Для цього треба, щоб кожна н/д установа діалектично сприймала процес розвитку окремої галузі (яку ця н/д установа обслуговує) в її безпосередньому й нерозривному зв'язку з розвитком усього соціалістичного господарства.

Величезні можливості щодо застосування мінеральних і органічних угноєнь в практиці нашого сільського господарства, використання на угноєння різних покидьків так сільського господарства, як промисловости, зростання соціалістичними темпами нашої хемічної промисловости, що дасть мільйони тон різних мінеральних угноєнь сільському господарству, величезні запаси агрономічних руд на Україні і взагалі у всьому Радянському Союзі, — *все це утворює надзвичайно сприятливий ґрунт для хемізації нашого сільського господарства, для утворення нової вищої технічної бази, що забезпечить вищий виробничий ефект.* Але треба відзначити, що питання хемізації нашого соціалістичного господарства в цілому покищо мало розроблено. І особливо це торкається проблеми хемізації сільського господарства. І це тоді, коли хемізація в питаннях реконструкції сільського господарства набуває для нас надзвичайного значіння.

Ось чому утворення Українського н/д Інституту Хемізації С. Г. на базі Центральної Агро-Хемічної Лябораторії НКЗС УРСР був би цілком своєчасний і неминучий захід, пов'язаний з соціалістичною перебудовою так самого сільського господарства, як і н/досл. справи.

В програмі своєї роботи Центральна Агрохемічна Лябораторія намічає розв'язання низки актуальних питань, що повстають перед сільським господарством на сьогоднішній день. Проблема ефективності одиниці (кілограма) поживних речовин різних угноєнь в різних районах УРСР, залежно від виробничих та природніх умов (ґрунт, рослина). Винахідництво нових дешевих хемпрепаратів для масової

боротьби з шкідниками; тут не виключено можливості, що окремі хемічні препарати для боротьби з шкідниками можуть мати значіння як і угнобння, а також бути стимуляторами для розвитку бажаних біологічних процесів у ґрунті (напр. нітрифікація, мобілізація та імобілізація P_2O_5 , Са, К і т. д.) і поруч з цим бути стимуляторами розвитку самих с. г. рослин. Вапнування ґрунтів, заміна вбираного йону водня або натру в ґрунті на кальцій — застосоване як широкий захід, дає можливість, як каже акад. К. К. Гедройц, „зберігати для своїх нащадків с. г. цінність ґрунту“. Інакше мовити, хемічні засоби впливу на ґрунт — в даному випадкові дають можливість підносити якість одного з основних елементів технічної бази в сільському господарстві.

Але поруч з цими питаннями Центр. Аґро-Хем. Лябораторія включає в свій програм розробку декількох питань з методики аґрохемічного аналізу.

Центральна Аґро-Хемічна Лябораторія НКЗС УРСР в процесі своєї попередньої роботи переводячи хем. аналізу численних зразків ґрунту, що їх одержано майже з усієї України, дійшла висновку, що в сучасну методику визначення окремих поживних елементів у ґрунті треба внести деякі досить істотні зміни або доповнення. Робота І. О. Канівця „Визначення місткості вбірного комплексу та увібраних основ у карбонатних ґрунтах“ як раз і належить до розділу робіт ЦАХЛ, пов'язаних з методикою аґрохемічного дослідження.

Досить великий матеріал, що його наводить автор в даній роботі, буде невеличким, але цінним вкладом до питання вивчення місткості вбірного комплексу та увібраних основ у карбонатних ґрунтах. Одночасно ця робота цінна й з того боку, що вона входить до складу тих науково-дослідних робіт, що пов'язуються з питаннями аґротехніки на наступний період, бо в процесі вивчення властивостей вбірного комплексу ми зможемо, за допомогою хемічних засобів, впливати на стан вбірного комплексу. Безперечно, що в дальшому це дасть змогу регулювати, знаходити і утворювати нові цінні властивості вбірного комплексу і все це використовувати для дальшого піднесення технічної бази перебудованого на соціалістичних засадах сільського господарства.

Директор ЦАХЛ О. Т. Калачиков.

Листопад 1930 р.

Vorwort.

Die Tätigkeit einer jeden wissenschaftlichen Forschungsstelle im neuen System der wissenschaftlichen Forschungsarbeit muss derart organisiert sein, dass, abgesehen von restloser Erledigung der praktischen Tagesfragen der einzelnen Wirtschaftszweige, noch die Frage danach, wie das spezielle Wirtschaftsgebiet in technischer Hinsicht bewaffnet und organisationsmässig mit dem System der sozialistischen Wirtschaft des kommenden „morgen“ in Konnex gebracht werden soll, — ihre prompte Beantwortung findet. Hierzu ist es erforderlich, dass jedwedes wissenschaftliches Forschungsinstitut den Entwicklungsprozess des betreffenden, von ihm bedienten Betriebszweiges, in dessen direktem und unzertrennbarem Zusammenhang mit der Entwicklung der sozialistischen Gesamtwirtschaft dialektisch in sich aufnimmt.

Die weitgehendsten Möglichkeiten einer Verwendung mineralischer und organischer Dungstoffe in der Praxis unserer Landwirtschaft, die Ausnützung, als Düngung, verschiedener landwirtschaftlicher und Industrieabfälle; unsere, in sozialistischem Tempo anwachsende chemische Industrie, welche der Landwirtschaft Millionen von Tonnen diverser Mineraldünger liefert; die ungeheuren Vorräte der Ukraine, sowie überhaupt der Gesamtsovietunion an agronomischen Mineralien; dies alles ergibt eine äusserst günstige Grundlage für die Chemisierung unserer Landwirtschaft und schafft eine neue bessere technische Basis, die Gewähr bietet für höchste Betriebseffekte. Zu bemerken ist freilich, dass fürs Erste, die Probleme der Chemisierung unserer sozialistischen Wirtschaft, im Grossen und Ganzen, noch wenig durchgearbeitet sind. Insbesondere gilt dies hinsichtlich des Problems einer Chemisierung der Landwirtschaft. Dies ist ein grosser Rückstand, da in Fragen der landwirtschaftlichen Rekonstruktion die Chemisierung für uns von ausserordentlicher Tragweite ist. Ebendeshalb präsentiert sich die Schaffung des Ukrainischen wissenschaftlichen Forschungsinstituts für Chemisierung der Landwirtschaft auf der Basis des agrilkulturchemischen

Zentrallaboratoriums des Volkskommissariats für Landwirtschaft der U. S. S. R. als eine durchaus zeitgemässe und notwendige Massnahme, die mit der sozialistischen Rekonstruktion sowohl der Landwirtschaft, als auch des wissenschaftlichen Forschungswesens in unmittelbarem Konnex steht.

In seine programmässige Arbeit schliesst das die Lösung einer Reihe von aktuellen Fragen ein, die heute der Landwirtschaft entgegenstehen. So, die Effektivität diverser Dünger in verschiedenen Gebieten der U. S. S. R. pro Einheit (kg) Nährstoff — je nach den betreffenden Betriebs- und Naturverhältnissen. Das Ausfindigmachen neuer billiger chemischer Präparate für Massenbekämpfung der Schädlinge, wobei die Möglichkeit einer Auswertung einzelner derartiger Präparate als Düngung und als Stimulierungsmittel für die Auslösung erforderlicher biologischer Bodenprozesse (z. B. Nitrifizierung, Mobilisierung und Immobilisierung von P_2O_5 , Ca, K usw.), sowie auch zur Stimulierung der Entwicklung landwirtschaftlicher Gewächse überhaupt, nicht ausgeschlossen ist. Die Bodenkalzinierung, der Austausch des absorbierten Wasserstoff- oder Natriumions im Boden gegen Kalzium, als weitgreifende Massnahme verwendet, ermöglicht es, nach dem Ausspruch des Akademikers K. K. Gedroiz, „den landwirtschaftlichen Wert des Bodens für die Nachkommenschaft sicher zu stellen“. Anders ausgedrückt, die Einwirkung durch chemische Mittel auf den Boden ermöglicht hier eine Erhöhung der Qualität eines der Kernelemente der technischen Unterlage der Landwirtschaft. Neben diesen Problemen, hat das ukrainische wissenschaftliche Forschungsinstitut für die Chemisierung der Landwirtschaft in sein Programm die Ausarbeitung einiger Fragen zur Methodik der agrikulturchemischen Analyse aufgenommen.

Das agrikulturchemische Zentrallaboratorium war im Prozess seiner vorhergehenden Arbeit einer chemischen Analyse zahlreicher Bodenproben (nahezu aus allen Gegenden der Ukraine) zum Schluss gelangt hinsichtlich der Notwendigkeit einiger recht wesentlicher Umänderungen und Ergänzungen der existierenden Bestimmungsmethodik der einzelnen Nährstoffe im Boden.

Der Kategorie von Arbeiten des Zentrallaboratoriums für Agrikulturchemie, die mit der Methodik der agrikulturchemischen Untersuchung verknüpft sind, ist die von I. J. Kaniwetz: „Die Bestimmung der Adsorptionskapazität des adsorbierenden Komplexes und der adsorbierten Basen an Karbonatböden“ zuzuzählen.

Das vom Verfasser Kaniwetz in dieser Abhandlung zusammengebrachte Material ist wenn auch kein umfangreicher, so doch ein wertvoller Beitrag zum Studium der Adsorptionskapazität des adsorbierenden Komplexes und der adsorbierten Basen in Karbonatböden. Auch ist diese Arbeit insofern von Wert, als sie zum Bestande der wissenschaftlichen Forschungsarbeiten gehört, die mit agrikulturtechnischen Fragen der nahen Zukunft in engem Zusammenhange stehen, da im Verlaufe der Beforschung des Adsorptionskomplexes wir mittels chemi-

scher Mittel auf dessen Zustand werden einwirken können. Hierdurch werden unfraglich, des weiteren, neue wertvolle Eigenschaften des Adsorptionskomplexes sich regeln, finden und schaffen lassen, um alles dies zur Hebung der technischen Basis der auf sozialistischen Grundlagen umgebauten Landwirtschaft auszuwerten.

Direktor ZLFA A. T. Kalatschikow.

Im November 1930.

Визначення місткості вбірного комплексу та увібраних основ у карбонатних ґрунтах.

Тепер за важливість питання щодо вивчення вбірного комплексу вже не доводиться говорити, бо воно набрало повних прав громадянства й щільно пов'язане з щоденною роботою про вивчення генези, динаміки та родючості ґрунту (4, 13, 27, 28, 77, 78). Тепер залишилось не тільки зберегти й засвоїти досягнення попередніх дослідників, вдосконалити їх і поглибити, вивчаючи це питання в розумінні ув'язки з поточними потребами, але конче потрібно ще урахувувати й наступні моменти соціалістичної реконструкції сільського господарства та сільськогосподарської науки. Ці саме завдання і стоять на черзі сьогоднішнього дня та активізують сучасних дослідників.

Особливу увагу звертати на запитання й потреби сьогоднішнього дня нам диктує сільське господарство та його розвиток у бік індустріалізації і зв'язане з цим використання всіх технічних можливостей, і насамперед—родючість ґрунту. А порушивши це питання, ми здебільшого натрапляємо на моменти використання природних запасів ґрунту, або виконуємо такі заходи, коли додаємо, допомагаємо ґрунтови відповідними угноєннями збільшити його продукційність. А коли людина втручається в фізіологічні функції ґрунту, то це треба робити з умовою вдосконаленого вивчення та знання повсякденного стану його, щоб обробка, угноєння та підібрані рослини давали максимальний ефект і в той самий час не знищували, не псували цистрибних позитивних ознак ґрунту.

Наступні моменти вивчення ґрунту і зокрема вбірного комплексу полягають ще й у тому, що прийшов час використати всі нерозорані, раніш невикористані під культуру, площі земель, що своїми властивостями без меліораційних заходів мало або зовсім неродючі, а тому і в наших працях увесь час звертається увагу здебільшого на вивчення цих ґрунтів і зокрема засолених на солі натрію, кальцію та магнію.

Конкретно в цій роботі ми звертаємо увагу на одно з важливих питань, що його трактують так в нашій, як і в закордонній літературі,—це винайти спосіб визначати вбірний комплекс та увібраних основи в карбонатних ґрунтах; щождо солончаків, збагачених на сіль хлоридів та сульфатів, то це питання експериментально майже не розробляли, бо не мали змоги своєчасно закінчити й намічені раніш

досліди. Але потреба в цьому дуже велика, коли брати на увагу зрощення в районі Дніпрельстану, використання солонців півдня УСРР та потребу в цих самих методах взагалі на засолених площах СРСР.

Що повніше використати наведений в праці матеріал і краще зрозуміти деякі основні думки, що призвели до того чи того досліду, треба коротенько нагадати опрацювання цієї теми.

Ще вивчаючи солонці кол. Переяславського повіту на Полтавщині 1924/25 р., ми зацікавилися вивченням увібраних основ і вбірною комплексу цих ґрунтів, особливо, ознайомившись з роботами К. Гедройца і Д. Віленського, що надавали великого значення цим показникам. Так Д. Віленський не тільки його підкреслив, але й висловив думку, що в нас немає аналіз про це питання.

Тільки 1926 року нам пощастило на це питання приділити вже більше часу, вивчаючи склад вбірною комплексу вилугуваних чорноземель та засолених ґрунтів Згурівського району Прилуцької округи та методи визначати увібрані основи в карбонатних ґрунтах за способом D. Hissink'a та К. Гедройца. Вже тоді було зрозуміло, що без розробленого методу визначати увібрані основи ми не маємо змоги приступити до вивчення динаміки в цих ґрунтах та що це питання досить складне і що на його розроблення треба приділити працю багатьох дослідників і на довгий термін.

Розробку методів визначати вбірний комплекс ми виконали двома засобами: 1) часткова руйнація карбонатів водою або кислотою й 2) порівняння способів промивання на лійці, настоювання і збовтування в присутності неутральних розчинів.

Підчас дослідження цього питання (27—28 р.) ми натрапили на цілу низку незрозумілих місць, ускладнень, а це викликало затримку в роботі й певні методологічні зміни, що ми їх дійшли в роботі, це—1) відмивання водою фізично-адсорбованого Ва або Са до реакції на Cl' , а не Ва—Са, як це радили де які дослідники, 2) констатування чималого гідролізу вбірною комплексу від води, 3) частковий вплив неутральних солів та кислоти на комплекс тощо. Це все й знаходило своє місце в схемах дослідів.

Останній етап роботи—це порівняння способів визначати, щоб поширити їх для лабораторного вжитку.

Київ, жовтень 1929 року.

Коротенький літературний огляд вивчення вбірного комплексу карбонатних ґрунтів.

Маючи на меті вивчати динаміку вбірного комплексу і зокрема його окремих складових частин—увібраних основ, ми й прямували до того, щоб зупинитися на одному хоч би, порівнюючи вірному, способі визначати їх для карбонатних ґрунтів та частково деґрадованих чорноземель, бо хоч за порушене питання і є праця Драчова і Соболева, що працювали на спопільнених ґрунтах (81) та Винокурова на трохи вилугуваних чорноземлях Західного Сибіру (13, 14), але карбонатні ґрунти досі зовсім не вивчено, а тому й невідомо, які наслідки чекають дослідника в питаннях не так зміни загального показника місткості, як окремих катіонів за рахунок витискування одного іншим у процесі розчинення CaCO_3 , MgCO_3 та Na_2CO_3 . В цьому питанні ми скоріше приєднуємося до твердження Гедройца (29), що вважає вбірний комплекс за досить стійкий, щождо коливань за вегетаційний період, то вони полягають у тому, що відбуваються часткові переміщення катіонів, для визначення яких ще не досить вдосконалена методика. Зазначеним вимогам відповідає почасти робота Драчова й Соболева, що визначали майже всі катіони комплексу, щождо роботи Винокурова, то там немає визначень H , NH_4 , а як показали дослідження Scholenberger'a (84) та на Україні—Бутовського (10)—в ґрунтах є і манган, не кажучи за Fe та Al .

Трохи осторонь стоять роботи Metzger'a (68), Martin'a (65), Харчикова (70) та почасти Маслової (64), що помічали відносно мало виявлені процеси змін вбірного комплексу, бо ґрунти, над якими вони працювали, більш відповідають стійкішим формам комплексу і краще розробленим та пристосованим до них методам визначати основи та їх суму.

Metzger, наприклад, доходить висновку, що за 12-річної обробки поля не знайдено помітних змін у сумі вимінних основ.

Martin, розглядаючи літературні дані, більш згадує за постійність комплексу, а коли констатує коливання, то ув'язує це з винесенням деяких основ вкупі з врожаєм, а Stephenson взагалі зв'язує підвищення врожаю з наявністю увібраного кальцію.

Загальний висновок про вивчення динаміки вбірного комплексу буде той, що дійсно відбуваються переміщення окремих катіонів за вегетаційний період, але наскільки частина їхня зв'язується в хе-

мічні сполуки, виносяться з врожаєм або вилугується, ще залишається невивченим¹⁾.

Поруч з вивченням динаміки вбірного комплексу, конче потрібно вивчити ультрамеханічний склад ґрунтів, його дисперсність та вплив води на розщеплення агрегатів на первісні частки й тим самим у'язнати основні моменти явищ, зв'язаних із збільшенням поверхні колоїдальних фракцій певних фізично-хімічних змін та особливу увагу звернути на утворення важко-розчинних сполук, зокрема в карбонатних ґрунтах під впливом угноєння (напр., вапнування солонців, фосфоритування), а головне підчас оброблення в лабораторії нейтральними розчинами BaCl_2 , CaCl_2 тощо. В цьому питанні є вже ціла низка праць, як от Гедройца (24, 29), Соколовського (75, 76), Іванова (60) та Єгорова (46, 47). Основну увагу тут приділено кальцієві, як сильному коагуляторів дисперсних часток в ґрунтах, що цілком відбито в працях на Дослідних Стаціях (32, 43, 94).

Поруч із кальцієм чималу увагу зазначені дослідники звертають на стан вогкості ґрунту, в зв'язку з дисперсністю та хуткістю обміну й переміщення увібраних основ. Всі ці питання для карбонатних ґрунтів не порушено, бо і для стагічних досліджень користуються досить ще недосконалим і невірним часом методом визначати різні елементи та їх сполуки в ґрунті. Так, наприклад, Розов (72), вивчаючи засолені ґрунти району зрошення, а Горшенін (30) Західного Сибіру, користувалися соляно-кислими розчинами, щоб вивчати склад вбірного комплексу, що й відбилося не тільки на абсолютному показникові за основи, але й на уявленні про відміни їх розташування. Те саме незадовільне ставлення до методів визначення спостерігаємо і в інших дослідників, що приділяють цьому питанню серйозну увагу, багато праці, але в основному одержують хибні числові матеріали. Так Menchikowsky і Ravikovitch (67), згадуючи за визначення вбірного комплексу в карбонатних ґрунтах, кажуть, що метод Бобка-Аскіназі не можна використати для карбонатних ґрунтів, а тому вони визначали за Ниссінк'ом, а Kelley і Brown зазначили, що в присутності карбонатного кальцію іде неповний обмін увібраного кальцію на Na (61) та що в присутності MgCO_3 немає способу визначати увібрані основи.

У згаданій роботі автори порушили ще додатково декілька важливих питань; як от: розчинність мінеральних сполук в розчині NH_4Cl та звертають увагу на розчинність колоїдальної SiO_2 в Na_2CO_3 і можливості утворення CaSiO_3 .

У роботі, видрукованій на рік пізніше (62), Kelley і Brown зупинили вже увагу на тому явищі, що коли розчин NaCl підкислений (рН 4,0), то обмін катіонів іде на H, а не Na, не зважаючи на велику кількість Na в розчині. Для витискування йону H автори

¹⁾ Питанню вивчення динаміки вбірного комплексу ще приділено роботу Л. Тютунніка та П. Гірка, що працюють у секції угноєнь Н. Д. Катедри Рільництва при Київськ. С.-Г. Інституті.

використали розчин InNaCl і CaCl_2 (їх вносили так, що жоден з них повністю не витискує йону H).

Наскільки складне питання методу визначати увібрані основи в карбонатних ґрунтах, видно буде на прикладі переліку прізвищ, що виконують ці роботи: Гедройц, Hissink, Kelley, Гемерлінґ, Соколовський, Бобко-Аскіназі, Шмук, Тюрин, Іванов, Gehring та чимало молодих дослідників при установах, де працюють згадані особи. Питавню визначення увібраних основ і місткості вбірною комплексу тепер п иділено багато уваги в різних напрямках, зібрано численний матеріал. Велику роботу щодо порівняння методів визначати увібрані основи та форми кислотности виконали Hissink та його співробітники (41) переважно з ґрунтами, яких рН 5—6 і тільки декілька з рН 7 з кількістю карбонатів в 0,5—1,5%. Нових змін проти попередніх висновків щодо карбонатних ґрунтів Hissink не наводить (40).

Так само це питання мало порушено і в роботі Hillkowitz'a, що приділив достатню увагу літературному оглядові методів визначення та перевів чималі досліди для вивчення вбірною комплексу (42).

Щодо методів визначати увібрані основи й місткість то їм приділили велику увагу союзні дослідники, в наслідок чого з'явилися праці про місткість, форми кислотности Бобко-Аскіназі, Аскіназі-Ярусова; цьому самому питанню для ґрунтів БСРР приділив увагу Кучинський (54). Визначенню увібраних основ у карбонатних ґрунтах приділили увагу: Гемерлінґ (37), що в своїх висновках вважає метод Hissink'a за непридатний, та Тюрин (87), що дає більш позитивну відповідь про використання порційного способу визначати увібраний кальцій. Подібної думки дотримується і Аскіназі, коли в ґрунті в наявності тільки CaCO_3 . Наші попередні досліди кажуть за можливість використати принцип Hissink'a для карбонатних ґрунтів і, зокрема, лесу (58). Середовище, що утворюється при розчинності CaCO_3 , досить повно вивчав Голубев (33), який стверджує, що кількість розкладеного ґрунтом вуглекислого кальцію збільшується від розведення водою, а Gehring із співробітниками досліджуючи метод Hissink'a, дійшов досить цікавих наслідків, а саме: що зменшується, або майже цілком припиняється розчинятися CaCO_3 при наявності CaCl_2 в розчині, а тому це питання набирає ваги і практичного значення, коли вивчаємо конкретно, як визначати увібрані основи в карбонатних ґрунтах способом Hissink'a.

Щодо визначення місткості, то Gehring радить для цього використати спиртовий розчин Na_2SO_4 . (34, 35, 36).

Порівняння методів Hissink'a, Gehring'a та Бобко-Аскіназі ще додатково виконав Gericke (39), та як доповнення до способу Hissink'a є робота Harad'a (38).

Про те, як визначати місткість і окремі катіони в карбон. ґр. є ще чимало праць інших дослідників, так Гедройц, щоб визначати окремі катіони, і зокрема кальцій і магній, працював спочатку з NH_4Cl

(21), а потім з 0,05н. HCl, з попередньою руйнацією карбонатів, виходячи з розрахунку на CO_2 (26).

Роде (71), вивчаючи вплив вуглекислого кальцію на ґрунт, визначав місткість за способом Гедройца, використавши розчини NH_4Cl і CaCl_2 , витискуючи катіони 0,05н. HCl зовсім відкинувши, коли в ґрунті є CaCO_3 .

Але чимало дослідників зробили ряд зауважень щодо використання HCl; так Бобко, Тюрин, Гемерлінґ довели це на числовому матеріалі, щождо спопільнених ґрунтів, та й автор методу передбачав руйнацію комплексу (25).

Останнього часу Д. Іванов зробив пропозицію для визначення в карбонатних ґрунтах Ca і Mg використовувати спиртовий розчин азотово-кислого амонію або збовтувати ґрунт протягом 4 годин з 3н. NaCl при відношенні ґрунту до розчину як 1 : 20, при 20°.

Шмук з співробітниками запровадив порційне настоювання ґрунту з NaCl, щоб потім вносити поправку на карбонати, лічучи це за формулою $x = 2A - B$, де A і B складається із двох форм кальцію: карбон.(y) і увібраного(x); так в перших 100 сст маємо $\text{Ca} = x + y = A$, а в 200 сст $x + 2y = B$. Щоб визначати місткість, Шмук використав розчин CaCl_2 і NiCl_2 , а до нього вживали CaCl_2 при визначенню вбірною комплекту Kelley, Brown, Соколовській, а NiCl_2 Окатов при виготовленні колоїдів.

Увібраний натрій в карбонатних ґрунтах визначають й досі не зовсім вірно, бо промивають розчином 0,05н. HCl до реакції на Ca^{++} , яка розчиняє натрій алюмо-силікатний. У наших дослідженнях умовно ми зупинилися на промивці наважки 500 сст 0,05н. HCl або NH_4Cl , визначений Na вважали за увібраний, вважаючи, що при наявності CaCO_3 вимінний катіон переходить в розчин.

Можливо, що останні роботи щодо визначення натрію Барбера, Кольтгофа, Гедройца та Годліна внесуть певні корективи в таку заплутану справу (8, 29, 31).

Маючи на увазі повніші вівчати окремі катіони, ми спробували визначити і NH_4 , де так само виникли труднощі, що стосуються і некарбонатних ґрунтів, про що свідчать роботи Брокерта (11), Конева (56), Левантівської та Гнатівської (43).

Нарешті треба зазначити що в наслідок ґрунтотворчих процесів поступовно буде руйнуватися вбірний комплекс карбонатних ґрунтів і, зокрема, солонців, буде вилугуватися увібран. натрій, а в комплекс вступатимуть йон Ca^{++} або H^+ , т. б. в залежності від того, як проходитиме процес деградації цих ґрунтів та поступово буде руйнуватися комплекс, виникне потреба визначати ненасиченість ґрунту. Поручене питання з теоретичного боку досить гарно відбито в працях Гедройца (17, 18, 23), але методологічно не вівчено як і, взагалі, визначення ненасичености, особливо в зв'язку з різними формами кислотности.

Останніми часами, у зв'язку з роботами Kelley і Browu, Sante Mattson'a а на Україні Таранова (85) досить поширюється вивчення вбiрного комплексу за допомогою електродіялізу. Цей спiсiб дасть можливість глибше порушити питання про повнiсть витиснення увiбраних основ рiзними неутральними солями, та можливо повнiше висвітлить кiлькiсне спiввiдношення катiонiв у карбонатних ґрунтах та допоже розв'язати й питання про те, як розподiляти увiбранi основи комплексу мiж органiчною та мiнеральною частинами. ґрунту, порiвнявши попереднi наслiдки й твердження за це Гедройца, Соколовського та Соколова (26, 76, 79).

Вивчаючи питання методологiчного змiсту, доводиться ввесь час звертати увагу: 1) на ступiнь витискування одного катiону iншим та на те, як впливає рН розчину на мiсткiсть i кiлькiсть увiбраних основ в цих ґрунтах, 2) на те, щоб конкретнiше розв'язати справу за гiдролiз вбiрного комплексу та вплив на нього води й неутральних розчинiв i 3) на рiзнi питання, зв'язанi з гiдратацiєю та адсорбцiєю колоїдальних часток.

Данi Дружинiна (45) та Ламбина (63) досить виразно показали для спiпiльнених та чорноземельних ґрунтiв змiни мiсткості комплексу вiд рН розчину, а Ламбин до того ще порушив питання за однаковiсть вбiрання катiонiв Ва та Са з неутральних розчинiв при рН 6. Це питання в нашiй роботi висвітлили числа iншого порядку, а тому ми й використали ще на початку роботи розчин CaCl_2 . Уплив води на вбiрний комплекс вивчав Metzger на рижових плянтацiях та в лябораторiї i знайшов, що зменшується Са i збiльшується Mg. Нашi дослiди про це питання ствердили начне збiльшення кальцiю за рахунок iнших основ (59).

Порушивши питання з упливом рН неутрального розчину, треба нагадати, що основнi вимоги тепер до визначення реакцiї,—це електрометричне її визначення, що пiдкреслено досить чiтко ще в роботi Joffe (52, 53), який, визначаючи мiсткiсть вбiрного комплексу, спостерiгав гiдролiз сполук Al i SiO_2 .

У союзнiй лiтературi, напр., Аскiназi досить обережно ставився до спостережень за гiдролiз i тiльки Шмук та Гедройц чiтко формували руiнацiю комплексу пiдчас довгого промивання водою, але експериментально числовим матерiалом це питання не було освiтлено.

Досить ґрунтовнi роботи щодо вивчення вбiрного комплексу належать ще Аарнiо (1, 2, 3), що вивчав головне вбiрання амонiю з рiзних амонiйних солiв i спостерiгав зменшену вбiрнiсть NH_4 в присутностi мiнеральних кислот. Для дослiду було взято глину, торф i виконано цiлу низку дослiдiв. Прибавка до розчину H_2SO_4 менше впливає на вбiрнiсть NH_4 , нiж HCl i HNO_3 , а солi MgSO_4 , CaCl_2 , NaNO_3 та особливо Na_2CO_3 значно збiльшують її, порiвнюючи з кислотами; йон Н за Аарнiо важко й довго цiлком витиснути. В останнiй роботi автор наводить числа за вплив висушування на змiни реакцiї ґрунту не тiльки при високих температурах, але й при 25°.

Питання гідратації щільно ув'язано з процесом адсорбції, а тому їй не дивно, що наслідки досягнень вскоїдальної та прикладної хемії доводиться часом використовувати в найрізноманітніших галузях, бо цьому явищу надають великого значення так хеміки, як і ґрунтознавці. Так конкретно Шилов та Чепеловецький наводять дані за розчинність при 20° С в молях на моль води солів лугуватих і лугуватих металів, — матеріал досить цікавий, оскільки без коментарій ілюструє різниці в солях, що часто вживаються в наших роботах, а тому їй дозволимо зробити витяг декількох чисел з таблиць названих авторів.

	Na ⁺	Mg ⁺⁺	Ca ⁺⁺	Ba ⁺⁺
Cl ⁻	3,44.10 ⁻¹	1,02.10 ⁻¹	1,26.10 ⁻¹	3,02.10 ⁻²
CO ₃ ⁻²	3,20.10 ⁻³	2,0.10 ⁻⁵	2,35.10 ⁻⁶	1,73.10 ⁻⁶

Розглядаючи розчленування солів, автори звертають увагу на розмір катіона, структуру йонів, їх радіус, та особливо на спорідненість йонів до валентних електронів.

Роботу Вігнера (15) теж спеціально присвячено питанню гідратації і зв'язку її з коагуляцією часток. Цьому-ж таки питанню присвячено цікаві ще праці Рабіновича, Дофмана, Каргіна (73, 74), що вивчали коагуляцію колоїдів електролітами й звернули особливо пильну увагу на методологічний бік справи, як от визначення рН середовища та взаємну коагуляцію колоїдів. В одному з висновків автори звертають увагу на неповне витиснення йону Н⁺ розчином КСl, що для ґрунтознавчої літератури досить відомо і було підкреслено декілька разів і в новіших працях (як, напр., Joffe). Взаємну коагуляцію колоїдів ще вивчає і Симаков, використавши для дослідів такі гелі: SiO₂, Al(OH)₃, Fe(OH)₃ та MnO₂. Питання з гідратацією та коагуляцією гелів дало можливість дослідити структуру колоїдів, зокрема, крем'янкових сполук, що досить гарно видно з експериментально-літературної праці Окатова (69). Вивченню адсорбції і гідролізу в ґрунті та висвітленню природи складних ґрунтових колоїдів присвячено тепер праці Вігнера, Маттсона та Риференберга (88).

Наведений стисло, неповно-використаний матеріал щодо вивчення місткості увібраних основ ілюструє, наскільки збільшилось число дослідників в цій науковій царині, яка до 1907—1909 року (16, 49) приваблювала, можна сказати, мало теоретично-лябораторної думки. Після клясичних праць V. Vemmelen'a почувалася певна затримка в розвитку накреслених ним ідей, і тільки старанні, всебічні праці Гедройца, Hissink'a, Egenberg'a дали можливість так хутко розвинути цю справу. Хуткий розвиток цих розумінь в ґрунтознавстві цілком відбиває буйний розквіт колоїдальної хемії.

Наскільки тепер багато послідовників у названих авторів, настільки раніш їх було мало, особливо стосувалося це до Гедройца,

що почував досить ясно виявлений опір від частини морфологів-ґрунтознавців. А тепер наука за вбірний комплекс, особливо починаючи з 18—20 років вклинюється в повсякденну роботу ґрунтознавця-агрохіміка, агронома й нарешті скоро перейде в свідомість кожного трудящого, що працює в сільському господарстві. На тлі використання цієї ідеї працює тепер низка Дослідних Станцій та керівники агрохімічних відділів, як от: Тюлін (89, 90, 91), Єгоров (46, 47, 48), Бобко (7, 6) тощо.

Досліди над визначенням місткості вбірного комплексу в карбонатних ґрунтах.

Вивчаючи вбірний комплекс карбон. ґрунтів у напрямку визначення увібраних основ, ми вважали за кінче потрібне визначати й місткість вбірного комплексу і тим самим проконтролювати числовий матеріал, що ним користуємося для уявлення про загальну кількість основ, увібраних ґрунтом за час свого формування.

Цьому питанню приділено певну увагу так в нашій, як і закордонній літературі щодо чорноземельних та спопільнених ґрунтів, але мало ще вивчено засолені і, зокрема, карбонатні ґрунти.

Щодо визначення місткості в карб. ґрунтах, то є вказівки за використання способу Кнор'а (75), а тепер Kelley — це насичення ґрунту розчином $\text{In. NH}_4\text{Cl}$ та визначення вбірного NH_4 . Деякі неповні вказівки щодо цього питання можна зустріти в роботі Бобка Аскіназі (6), але без вичерпної відповіді, бо дослідів було виконано мало, а основні твердження ще базувалися або на невеликому, маловивіреному числовому матеріалі, або на можливих припущеннях.

Трохи пізніше це питання порушено в роботі Одеської Дослідної Станції (95), де знаходимо досить відносні дані щодо визначення місткості по поземах в карбонатних зразках. Методологічних вказівок там не зустріли.

Отже, коли ми почали вивчати це питання, то натрапили на цілу низку перешкод та неув'язок суто методологічного характеру, а тому з початку роботи одержали відносний матеріал. Експериментально-числові дані одержали протягом 27—29 р.; за цей час було виконано з карбонатними та чорноземельними ґрунтами послідовно 10 серій дослідів. Для вивчення питання, як визначати місткість вбірного комплексу, використали 16 зразків ґрунтів з різних місцевостей. Коротенький опис зразків та хемічно-механічні ознаки наводимо тут же окремо.

1. Темно-сірий, чорноземельний соловець, взятий 1925 року в районі Згурівки, Прилуцької Округи. Механічним складом — порохувато-суглинястий, з часток $< 0,001$ м. м. — 17,40%, гумусу — 3,5%, розчинного в 0,05н. HCl , CaO — 2,246 та MgO — 0,701%, CO_2 — 2,74%, увібраного Ca — 0,219%, Na — 0,061%, взято зразок з глибини 0—15 см.

2. Дуже здеградований, ясно-сірий, структурний содовий солонець, вбірний комплекс майже повністю насичений катіоном натрію, взято зразок з глибини 0—15 см. 1926 р. у с. Віненці, Переяславського району, Київської Округи. CO_2 —0,87, гумусу—1,03%, увібраного Ca —0,032%, Na —0,144%.

3. Білоцерківська Дослідна Станція (Б. Церква). Вилугувана суглиняста чорноземля, орний позем, взято 1927 року, гумусу 2,74. Структура дрібно-зерниста, німецька.

4. Харківська Дослідна Станція (ХДС). Суглиняста чорноземля зерниста структура, орний позем, гумусу—5,16%, взято 1927 р.

Про склад вбірного комплексу зазначених ґрунтів Б. Ц. та Х. Д. С. дає уявлення таблиця 1 (у % %):

Таблиця 1.

Увібрані основи, перелічено на Ca .

Місцевість	Визначення					Місткість по сумі катіонів
	Ca	Mg	Na + K.	H	NH ₄	
Х. Д. Ст. NH_4Cl	0,648	0,114	0,008	0,0008	0,0025	0,769
0,05n HCl	0,680	0,126	—	—	—	0,804
Б. Ц. NH_4Cl	0,310	0,049	0,009	0,0034	0,0040	0,372

5. Зразок з Артемівської Округи—карбонатний лес (перетин 146), позем 90—100 см. Валова аналіза дає таке уявлення за цей ґрунт (у % %):

Гумус.	H_2O	Утрата пропк.	SiO_2	R_2O_3	Al_2O_3	MnO	CaO	MgO	SO_3	Na_2O	K_2O
0,70	4,84	13,83	65,39	3,16	17,13	0,049	3,525	2,187	0,842	0,625	1,105.

Увібраного CaO —0,322%, а розчин. в 0,05n. HCl , CaO —8,315%.

6. Одеська Дослідна Станція (перетин № 10), позем 165—175 см., карбонатний лес, часток < 0,001 м. 32,25—%, H_2O —4,84, гумусу 0,42, CO_2 3,33, увібраного CaO —0,320%, розчин. в 0,05n. HCl CaO —4,235%.

Зразки під №№ 5 та 6, а також наступні №№: 7, 8, 9, 10, 11 та 12 взято з колекції проф. Г. Махова, що їх переслано для аналізу до Центральної Агро-Хемічної Лябораторії.

Опису ям, на жаль, ми не маємо, а тому доводиться користуватися тільки даними хемічної аналізи та загальним зовнішнім виглядом ґрунту. Переважно перед нами зразки карбонатного та мергелюватого лесу, а № 27 репрезентує солончаки, де помітна значна кількість Cl та SO_3 .

Числа наведені на таблиці № 2, дають тільки повне уявлення за кількість гумусу та CO_2 , бо водяну витяжку виконано тільки в 2 зразках (у % %).

Таблиця 2.

№№ лабораторні	№№ перетинів	Поземі в см.	H ₂ O	Гумус	CO ₂	Аналізи водної витяжки					
						Суха остача	Мінер. лишок	HCO ₃ '	Cl'	SO ₃	CaO
594	827	5—15	1,89	6,67	3,36	0,842	0,560	0,021	0,300	0,160	0,103
602	145	70—80	1,36	0,87	5,73	—	—	—	—	—	—
618	190	200—210	1,71	0,26	4,70	—	—	—	—	—	—
640	870	95—105	1,72	2,00	3,60	—	—	—	—	—	—
644	872	90—100	1,10	1,10	4,63	—	—	—	—	—	—
650	892	113—123	3,46	0,45	8,37	0,052	0,036	0,290	0,005	0,002	0,011

Зразки 13, 14, 15 і 16 взято 1928 року під час дослідження ґрунтів Мало-Загорівського Розсадника харчових трав та насіння в районі Ніженської Округи.

Таблиця 3.

Аналітичні дані за ці зразки видно на таблиці 3.

№№ лабор.	№№ ям перетинів	Поземі в см.	H ₂ O	Гумус	CO ₂	Увібрані основи на Са			
						Са	Mg	Na+K	H
60	29	90—100	0,82	1,10	0,04	0,159	0,019	—	0,0006
61	—	160—170	1,20	0,65	2,61	0,202	0,043	—	—
98	23	0—15	2,63	3,60	—	0,242	0,054	—	—
101	—	160—170	0,66	0,14	—	0,187	0,036	—	—

Чотири зразки Загорівського Розсадника доповнюють нашу серію тим, що вони механічним складом більш супіскові, мають чималу кількість часток > 0,25 м. м., а нижчі поземі репрезентують собою супісковий лес, що має невелику кількість карбонатів. Ґрунти в цьому районі вилугувані (№ 29), або вдруге засолені карбонатними солями (№ 23). Частково в тексті наводимо й матеріял за піскові варіації Загорівського Розсадника (№ 34 та 8).

Перелік зразків і коротенькі відомості за них стверджують, що ми працювали не тільки з карбон. лесовими та лесомергелюватими зразками, але й гумозними, часом з орних поземів. Частину №№ ми використали під час вивчення методів хеміко-механічної аналізи карбонатних ґрунтів та визначення в них же увібраних основ під час роботи 1925—27 р.

2. Методологічні вказівки щодо виконання дослідів.

Зразки всіх перелічених вище ґрунтів пересівали через сито в 2 м. м. і переховували в зачинених склянках. Протягом усього досліду з виготовленого зразка, одноразово брали наважки, здебільшого 10 гр.

абс. с. гр. і тільки вивчаючи метод збовтування, брали 2,5 і 5 гр. Наважку переносили на лійку з дренажем та папером Extra hart N. 602 без Са і тільки потім, промиваючи, насичали нормальним (n) розчином.

Спосіб промивання був від руки (досліди з ґрунтами Б. Ц., Х. Д. Ст., ясно-сірим солонцем, Одеси, 594, 602, 618, 640, 644, 650) та механічний (№ 13 т. сірий солонець, Артемівськ, а коли використовували розчин 0,05n. HCl, то і №№ 594, 602, 618, 640, 644 і 650). Механічне промивання зберігає час, але вимагає багато посуду, та не зовсім ще вдосконалено, а тому, з міркувань порівняння даних аналізи, ми зразу промивали від руки на 12—18 лійках. Коли вживали збовтування ґрунту з розчином, то користувалися ротатором з рухом коло 60 обертань на хвилину. Технічно промивали так: добавляли розчину на лійку стільки, щоб він затопив фільтр. папір над ґрунтом, давали стікати розчиніві і знову так само продовжували промивання до відповідної реакції (на Ва⁺, Са⁺, Cl⁻ тощо) або певного обсягу, дивлячись на завдання і схеми дослідів. Було звернено пильну увагу на те, щоб гарно приставив фільтр до лійки і ґрунт не підіймався і не попадав до фільтрату, а для цього зверху наважки ґрунту клали фільтр і придушували його шматками скла.

Щоб промивати ґрунт, користувалися дистильованою водою, нейтральними розчинами солів (BaCl₂, CaCl₂, MgCl₂, NaCl, NH₄Cl) та розчинами кислот (0,05n. HCl та 0,16 n. CH₃COOH). Розчини готували з води без CO₂. Нейтральність розчину контролювали спочатку за допомогою бромтимолбляу та титрування розчину при метиль-оранжі, а потім вже точно визначали рН хінгідронним способом. Коли розчин був лугуватий (MgCl₂, іноді CaCl₂), то його нейтралізували соляною кислотою, а розчини, що мали трохи кислу реакцію (NH₄Cl, BaCl₂ та NaCl) нейтралізували NH₃, Ba(OH)₂ та NaOH. Нормальність розчину 0,05n. HCl перевіряли, титруючи NaOH, а оцетову кислоту встановлювали спочатку за допомогою ареометра Воме, а потім вже титрували. Розчину виготовляли відразу 18—30 літ. і промивали наважки одночасно. Реактиви BaCl₂, MgCl₂, NaCl, NH₄Cl, HCl, CH₃COOH випробовували на чистоту, звертаючи особливу увагу на присутність Са, Mg, R₂O₃ та Na+K в NH₄Cl. Перевірку реактивів на Са або Ва виконували протягом всієї роботи. Так само контролювали на чистоту хромовок. калій на SO₄, а шаван. амонію на Са⁺.

У процесі виконання роботи вносили деякі зміни технічно-методологічного змісту щодо виготовлення та контролю нормальних розчинів. Так, коли виконали досліди серій— частково 1, 3, 4, 5 і 6 та повністю 7, 8, 9 і 10, то: 1) контролювали рН розчину тільки хінгідронним способом, 2) слідували за зміною реакції розчинів протягом часу промивання, 3) закінчення витиснення йону водня встановлювали хінгідронним методом, 4) коли з спочатку роботи відмивали фізично-адсорбований Ва або Са дистильованою водою, що мала рН 5,6—6, то потім використовували виключно воду без CO₂, а в особливих випадках брали гарячу воду.

Наведені зміни трапилися тому, що з початку вивчення методів визначати місткість вбірного комплексу, нейтральність розчинів контролювали за допомогою індикатора метиль-оранжу і тільки пізніше, в роботах Жофе Дружиніна, Голубева та Аскіназі (5, 32, 45, 52), це питання набрало іншої трактовки. Починаючи вивчати місткість вбірного комплексу, ми виготовляли розчини, згідно з вказівками К. Гедройца (9,1) та Бобка-Аскіназі (6), т. б. мали рН розчинів мало не 5,8 — 6,0, а потім вже визначали рН кольориметрично, де рН розчину 6,6 — 6,80. Коли вивчали вплив попередньої обробки ґрунту 0,05п. НСІ та 0,16п. CH_3COOH на місткість вбірного комплексу, то рН розчину BaCl_2 було мало не 6,8 — 7.

Загальний порядок промивання був такий: наважку карбонатного ґрунту промивали розчином 1п. BaCl_2 до певного обсягу (напр. 250, 500, 1000, 1500 (сст.), бо контролювати реакцію на Са тут не було можливості, оскільки карбонат кальцію поволі розчинився в 1п. BaCl_2 , що й було спеціально вивірено в наших дослідях.

Промивши ґрунт хлоридом барію, потім відмили дистильованою водою фізично-адсорбований Ва, до реакції на барій, бо вже перші аналізи переконали нас, що тут справа далеко складніша, ніж це можна було вважати, згідно з тодішніми літературними вказівками. Поруч із фізично-адсорбованим Ва, вода витискувала та розчиняла ще увібрані та карбонатні барій і кальцій, а тому треба контролювати реакцію на Ва не по H_2SO_4 , а виключно на калій пірохромат, але, оскільки промивання в такому випадку тягнеться щось 10 — 40 днів і більше, та взявши ще до уваги наявність гідролізу, краще закінчувати цю обробку по реакції на Cl^- . Пізніше ми зустріли певні вказівки в роботах Шмука (96) та Винокурова (14), що так само зупинилися на реакції на Cl^- , коли витискували фізично-адсорбований Ва.

Підчас промивання водою наважки ґрунту, доводиться часом мати справу з досить серйозними перешкодами в роботі, — це з'явлення каламуті, іноді в чималій кількості. Це явище доводиться з'ясовувати двома основними причинами: 1) наявністю гідроліза й 2) рухливістю часток мулу, зв'язаних з карбонатними основами. Окрім мулу, зв'язаного з увібраними й карбонатними основами, є частки легко-рухливі, що переходять до розчину з першою порцією води, не зважаючи на присутність такого сильного коагулятора, як Ва.

Це питання заслуговує особливої уваги в некарбонатних, деґрадованих та споліщених ґрунтах, а в умовах лабораторних, коли наважку штучно промити розчином 0,05п. НСІ. На колоїди з такими ознаками є вказівки в роботі V. Vemmelen'a (9, S. 22), який каже, що колоїд проте проходить через фільтр аж доти, поки частину кристалічної сполуки не буде вимито.

Щоб звільнитися від каламуті, ми в роботі використали такі заходи: 1) по можливості, закінчували в той самий день відмивати фізично-адсорбований барій до реакції на Cl^- , 2) використали попереднє відокремлення легко-рухливої частини мулу (спочатку проми-

вали наважку водою), 3) зробили спробу перевести колоїдально-дисперсні частки в необоротний стан за допомогою розчинів Fe_2Cl_6 , та $\text{Al}(\text{CH}_3\text{COO})_3$, 4) добавляли карбонати до ґрунту та 5) використали гарячу воду ($t^\circ 90 - 100^\circ \text{C}$).

Технічно виконання роботи полягало в тому, що коли промивали водою легко-рухливі частки ґрунту, то фільтрат збирали порціями в колби в 500 см., потім окремо аналізували кожен порцію, що й дало можливість зупинитися практично на певному варіанті. Тут можна користуватися і зовнішнім виглядом фільтрату, бо каламуть поступово зменшується, а коли намили 750—800 см., то її майже не було помітно. Решту заходів обговоримо в спеціальній частині опису.

Відокремивши фізично-адсорбований барій, ми далі витискували порційно увібраний Ва або Са розчином 1n. NaCl. Порційність ми залишили тут з міркувань вишукати той момент, коли вже розчиняється тільки карбонат барію і кальцію. У фільтраті визначали CO_3'' , HCO_3' (у двох повтореннях по 25 см.) барій або кальцій (брали 200 см. фільтрату в двох повтореннях, а коли визначали Ва у формі BaSO_4 , і BaCrO_4 , то по 100 см.). Кальцій визначили, відокремивши барій у формі BaCrO_4 , згідно з вказівками Тредвеля (92). Щоб певно визначити барій, треба брати фільтрату 200 см. у двох повтореннях та слідкувати ретельно за реакцією розчину та не добавляти лишків H_2SO_4 або $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$. Осад BaSO_4 пропікали в платинових тиглях на газовому пальнику, він був завжди білий, а в присутності CaCO_3 , коли витискували Ва розч. 1n. NaCl і визначали його в формі BaSO_4 , осад мав неначе б сіруватий відтінок. Цим числам ми надаємо відносного значення, хоч на важку ґрунту промивали до 40 день дистильованою водою, бо у вбірний комплекс вступив Са, що витиснув за такий довгий час частину Ва. Визначали барій у формі BaCrO_4 за допомогою калію пірохромату ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$) з прибавкою NH_3 , як це радять в аналітичній хемії, а пропікали осад у порцелянових тиглях.

Коли визначали барій у формі BaCrO_4 , то довелося брати на увагу окремі моменти методу, а також переконатися, що коли кількість барію щось із 0,1—0,02 гр., то контрольні визначення не дають відхилень, але в разі зменшення кількості, напр. 0,02—0,01 гр. і менше, то гірше, бо тут часом спостерігаємо, що осад проходить через фільтр, а це при невеликій кількості ускладняє визначення, а тому треба звертати особливу увагу, щоб реакція фільтрату була нейтральна, не добавляти лишків $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ та нейтралізувати HCl, що утворюється в наслідок реакції між BaCl_2 та $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$. Фільтри брали з синьою обкладинкою № 594, бо кількість визначень та відсутність потрібної якості азбесту не давали змоги використати фільтри Гуча.

Кальцій визначали, відокремивши барій; а щоб впевнитися за цілковите звільнення від барію, контролювали розчин на повноту осаджування, а для цього, відфільтрувавши BaCrO_4 , вдруге осаджу-

вали Ва в присутності CH_3COONa і, тільки тоді вже, визначали кальцій.

Щоб повніше вивчити питання про визначення місткості, фільтраше титрували в присутності індикаторів фенол-фталеїну та метиль-оранжу; числові дані в таблицях наводимо в куб. см. 0,01n. HCl або H_2SO_4 . Розподіл лугуватості на нормальні карбонати та бікарбонати залежить від реакції розчину NaCl , наявності CO_2 в помешканні та катіону, що його витискуємо, і вбірного комплексу. Кубики кислоти перелічуємо на Ba^{++} або Ca^{++} , згідно з взаємовідношенням між HCl і BaCO_3 або CaCO_3 , що позначається спрощено в таблицях так: „перелік HCl на Ba^{++} “. Подібними переліками користувались Тюрин (87), Аскіназі (5) і ми (58, 59) в попередніх роботах, але треба надавати цим показникам відносного значення, особливо в умовах наявності декількох катіонів.

Щоб визначити місткість у карбонатних ґрунтах, ще було використано попереднє руйнування карбонатів розчинами 0,05n. або 0,16n. CH_3COOH , для чого наважку ґрунту промивали розчином кислоти до реакції на Ca^{++} , витискували йон водня хлоридами барію або кальцію. Цей спосіб приваблює тим, що була надія прискорити аналізу й одержати певні результати, але виявилися певні перешкоди, як з'явлення каламуті, підчас відмивання водою лишків BaCl_2 та потрібно багато часу й розчину, щоб витиснути йон водня. Закінчення витискування йону H^+ ми контролювали за допомогою метиль-оранжу, бромтимолбляу та визначенням рН хінгідронним способом. Барій визначали в таких випадках у формі BaSO_4 , відокремивши спочатку R_2O_3 , бо розчиняти чималу кількість півтораоксидів в оксалатовій кислоті незручно.

Визначивши тим чи тим способом барій, ми потім перелічували його на Ca^{++} , для чого вживали певних коефіцієнтів. Перелік на Ca^{++} ми припустили з міркувань порівняння чисел та значення його, як основи для ґрунтів. Шовдо розподілу визначених катіонів на увібрані та карбонатні, то в наших переліках ми умовно приймаємо, що в 4-му півлітрі виключно розчиняється карбонат барію або кальцію, а тому це число віднімається від загальної суми барію в кожних 500 ссм., а лишки залічуємо до увібраного катіона. Тут ми припускаємо деяку похибку, бо є певні дані Gehring'a (34, 35) за знижену розчинність карбонатів при наявності CaCl_2 , а в конкретному випадку, мабуть і BaCl_2 , а до того не треба забувати, що весь час барій або кальцій то витискується, то входить у комплекс у тій чи тій кількості. Ще в процесі роботи спостерігали, що майже завжди в першому півлітрі визначені Ca^{++} і Ba^{++} дорівнюють пересічному числу. На подібних вилічуваннях ми й зупинилися, бо користуватися, напр., переліком куб. см. 0,01n. HCl , що пішло на титрування, і зв'язувати ці числа з барієм або кальцієм немає підстав, бо досить складні компоненти розчину—увібрані Ва, Са, а часом може й Mg^{++} та їхні карбонати. Тільки при наявності одного чистого BaCO_3 або CaCO_3 є певна

можливість скористуватися подібними переліками. Це досить виразно стверджено і в нашому спеціальному посліді з BaCO_3 . Щодо ґрунту, го тут, коли-б виключити і карбонати Ca , Mg , Na , то є маловивчені і невідокремлені силікатні та гуматні сполуки, що при наших операціях переходять у розчин.

Поруч з визначенням місткості комплексу по 1п. BaCl_2 , ми використали ще 1п. та 2 п. CaCl_2 і 1п. MgCl_2 . Процедуру промивання розчином 1 п. CaCl_2 , ми трохи спростили, бо промавали через наважку ґрунту 500 ссм. CaCl_2 , потім відмивали водою лишки CaCl_2 до реакції на Cl^- і витискували увібраний Ca розчином 1п. NaCl , а коли ґрунт чорноземельний, то використовували 0,05п. HCl . Коли відмивали лишки CaCl_2 , то з'являлась часом каламуть у чималій кількості. У тих випадках, коли наважку ґрунту спочатку промивали 0,05п. HCl або 0,16п. CH_3COOH , на витискування йону водня витрачали розчину 1п. CaCl_2 — приблизно 1250 — 1500 ссм., що майже дорівнює кількості 1п. BaCl_2 підчас подібних процедур. Закінчення витискування йону H^+ контролювали по реакції нормального солевого розчину визначаючи рН.

У некарбонатних чорноземельних ґрунтах порядок визначення місткості вбірного комплексу в нас був інший. Тут промивали наважку ґрунту 1п. BaCl_2 до реакції на Ca^{++} , відмивали водою фізично-адсорбований Ba до реакції на Cl^- і визначали Ba у формі BaSO_4 . Випробовували якісну реакцію на Ba^{++} в присутності H_2SO_4 та $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$.

Відмиваючи водою лишки BaCl_2 , часом спостерігали з'явлення каламуті, яку треба було тим чи тим способом припинити; вказівки на подібне явище знаходимо і в роботі Шмука (96), що радить у таких випадках перефільтровувати розчин, аж поки зникне каламуть. На початку роботи, коли з'являлася каламуть, ми припиняли промивку (перефільтрування тут мало допомагає, бо каламуть довго проходить), добавляли NaCl , 0,05п. HCl або 0,16п. CH_3COOH , але оскільки перші порції фільтрату були ще трохи каламутні, їх відстоювали, тобто коагулювали частки з HCl , NaCl або CH_3COOH , а потім тільки перефільтровували через ґрунт, що після цього промивався відповідним розчином до реакції на Ba^{++} . Це дає можливість одержати прозорий фільтрат та не визначати або відокремлювати SiO_2 та R_2O_3 . Вразі настоювання наважки — останнє зауваження відпадає, але в силі залишається явище з'явлення каламуті, коли промиваємо водою.

Визначали барій у формі BaSO_4 , а щоб упевнитися, спробували ще й у формі BaCrO_4 , розходжень не помітили. Це довело, що силікатний кальцій не розчиняється в значній кількості, коли витискувати увібраний Ba розчином 0,05п. HCl . В одній пробі ми виявили тільки сліди кальцію.

Бажаючи краще вивчити визначення місткості по 1п. BaCl_2 , ми ще використали попередню обробку наважки чорноземлі розчинами 0,05п. HCl та 0,16п. CH_3COOH . Це питання у нас виникло в зв'язку з вивченням карбонатних ґрунтів та впливу кислот на вбірний ком-

плекс. Наслідки аналізу показали, що кислота мало впливала на місткість комплексу, коли розчин мав рН 6,8—7 і досить помітно зменшувала, коли реакція BaCl_2 коло рН 6,2—6,4. Продовжуючи визначати місткість збірного комплексу, за допомогою нормальних розчинів BaCl_2 , CaCl_2 та MgCl_2 , ми в той самий час, під впливом робіт К. К. Гедройца, мали на думці використати і NaCl , але важко було підійти до справи, бо на перешкоді стояв досить громіздкий спосіб визначення Na та технічні перешкоди відокремити лишки NaCl , що його адсорбує ґрунт, коли промиваємо наважку. Тут на думку спало використати діалізу.

Перебуваючи в січні 29 р. в Ленінграді, в лябораторії акад. К. К. Гедройца, ми довідалися за новий спосіб визначати увібраний Na , а тому, скористувавшись вказівками автора цього способу — К. К. Гедройца, що до основних моментів визначення, порівняли раніш одержаний матеріал щодо місткості з даними, одержаними по 1n. NaCl .

Оскільки за час виконання дослідів з NaCl , К. К. Гедройц не видрукував в деталях свого способу визначати, а тільки ласкаво дозволив використати його принцип у роботі, то є потреба описати конкретно хід аналізу, що ми її прийняли підчас роботи. Наважку ґрунту в 10 гр. промивали 500 ссм. 1n. NaCl , часом використовували зразки, промиті NaCl після порційного визначення місткості по CaCl_2 , залишали на лійці до ранку, щоб підсох фільтр, обрізували зверху папір, переносили в Ерленмейєрівську колбу місткістю 300—400 ссм., доливали води в відношенні 1:10 збовтували хвилин зо три, а потім пропускали CO_2 протягом 4 годин. Коли ґрунт не карбонатний, то прибавляли з розрахунку на вібраний Na (з лишком) CaCO_3 . Пропустивши CO_2 , відфільтровували розчин, додатково добавляли разів 2—3 дистильованої води по 5—10 ссм., збовтували ґрунт і дофільтровували до першого розчину, потім випаровували в порцеляновій мисці на електричній водяній бані разів 4—5, щоб відокремити лугувато-земельні метали. Щоб перевірити, наскільки повно відокремлено їх, ми ще раз випаровували і вдруге титрували. Такий спосіб виконання аналізу гарантував від помилок, що можна ствердити числовим ви-тягом з загального матеріалу подібних визначень:

№№ аналіз	Кб. цм. 0,01 н. HCl		
	CO_3	HCO_3	Загальна кількість HCl
134/1	12,80	22,10	34,90
134 2	12,40	20,15	33,55
146.1	15,12	20,60	35,72
146/2	13,50	21,20	34,70

Ми навмисне навели найбільші відхилення, бо здебільшого збіг був майже повний. Титрували на холоді при обох індикаторах U фільтраті визначали ще Cl , але числа титрування AgNO_3 не наво-

димо, бо хоч у фільтраті і є в досить значній кількості NaCl , але це не впливає на кількість лугуватості підчас титрації.

Виконання визначень місткості по NaCl з першого-ж кроку поставило запитання: а наскільки повно переходить вібраний Na^+ в Na_2CO_3 , NaHCO_3 та як легко вони відокремлюються з ґрунту, коли виготовляємо водяну витяжку. На це питання ми відповіли числовими даними які нам ствердили, що в умовах нашої роботи, при взятому співвідношенні між ґрунтом і водою, ще чимала кількість натрію залишається в ґрунті, а тому потрібний певний коректив до подібного способу визначати Na^+); часу на визначення місткості вбірною комплексу по NaCl витрачається не менше, ніж по CaCl_2 , тому ми й не розробляли його. Порівняльні дані визначень по NaCl і CaCl_2 обговоримо нижче окремо.

Щоб ствердити деякі методологічні прийоми в роботі, ми наводимо числові приклади про такі питання: 1) наскільки виявлено процес гідролізу в наважці ґрунту, 2) як впливає рН нейтрального розчину на кількість увібраних основ та місткість вбірною комплексу та 3) чи відбувається на числовому матеріалі те, що увібрані барій або Ca витискували 0,05 н. HCl .

Коли визначали місткість (аналізи № 4) ґрунту з Артемівська, то промивали наважку розчином 1 н. BaCl_2 , потім відмивали фізично-адсорбований Ba до того стану, коли дуже мало було помітно реакцію на Ba^+ (проба з H_2SO_4 і $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ відстоювалась 24 години). Так промивали днів із 10, а потім вже розпочали окремо збирати порції фільтрату й аналізували кожні 500 см. на Ba (у формі BaCrO_4), а в порціях № 4 ще додатково визначали SiO_2 та R_2O_3 .

Наслідки аналізу наводимо на таблиці 4.

Розгляд даних аналізу каже, що: 1) помічається неначе неповна коагуляція барієм колоїдально-дисперсних часток, а тому частина їх вимивається водою, 2) прозорість фільтрату на око не є певний показник, бо коли його підвипарити до 100 см., то виразно помічаємо в невеликій кількості — „сліди“ каламуті, 3) поруч із з'явленням каламуті змінюється і забарвлення розчину, він начебто опалесціює; 4) кількість вимитого барію дорівнює, приблизно, 50% того барію, що розчиняється в 3—4 півлітрі, коли порційно промивати наважку ґрунту 1 н. NaCl , 5) помітне з'явлення в незначній кількості R_2O_3 та більш SiO_2 , що стверджує гідроліз алюмо-силікатного комплексу, бо хоч на 500 см. і визначили SiO_2 —0,01, а R_2O_3 —0,002 гр., але промивши 5—20 л, їх кількість значно збільшиться. Додатковий матеріал щодо цього питання наводимо ще в описі дослідів серії IV та VII.

1) Коли вже роботу було виконано й написано, то ми ознайомилися з II виданням „Химический анализ почв“ акад. К. Гедройца, де наведено спосіб визначення солонцюватості ґрунту з певними вказівками на відношення між ґрунтом і водою як 1:10:100. Наслідки аналізу досить гарні.

Послідовне вимивання дистильованою водою ¹⁾ Ва⁺⁺.

№№ пор-цій	Обсяг фільтрату	Прозвічування	Забарвлення	Визначення		
				Ва ⁺⁺	SiO ₂	R ₂ O ₃
1	500	Прозорий	Ясний	0,022		
2	"	"	Ледве сизуватий	0,015		
3	"	"	"	0,010		
4	"	"	"	0,008	0,010	0,002
5	"	"	"	0,008		
6	"	"	"	0,009		
7	"	"	"	0,007		
8	"	"	"	0,008		
9	"	"	"	0,007		
10	"	"	"	0,006		
11	"	"	"	0,007		
12	"	"	"	0,007		
13	"	"	"	0,007		
14	"	"	"	0,010		

Даних за те, як впливає рН розчину на остаточні результати визначення місткості вбірного комплексу карбонатних ґрунтів, до цієї пори ми не зустріли, а тому ми це питання перевірили так: збовтували 5 гр. ґрунту в відношенні 1:20 з розчином 1 п. NaCl і визначали увібран Ca_n, а для визначення місткості — 5 гр. ґрунту насичали спочатку 500 см. 1 п. CaCl₂, відмивали водою лишки CaCl₂ до реакції на Cl⁻, збовтували 5 хвилин наважку з розчином 1п. NaCl у відношенні 1:20, відфільтровували, брали 100 см. і визначали кальцій фільтрату (I).

Вплив рН розчину CaCl₂ на кількість увібраних основ та місткість вбірного комплексу.

№№ аналізи		рН CaCl ₂	Визначено Ca ⁺⁺	№№ аналізи		рН NaCl	Визначено Ca ⁺⁺
Місткість I	218	4,08	0,224	Увібрані основи II	215	4,35	0,250
	219	6,34	0,240		216	5,80	0,240
	220	6,61	0,240		217	6,34	0,240

Числовий матеріал стверджує, що підкислення розчину NaCl зв'язано із збільшенням увібраного Ca, тобто розчинність CaCO₃ збільшується із зниженням місткості. Розчин 1 п. NaCl, використаний для витискування Ca, підчас визначення місткості, мав рН 5,8. Щоб перевірити, чи розчиняється силікатний Ca⁺⁺, коли витискуємо барій

¹⁾ У даному випадку воду не кип'ятили, дослід виконано 1927 р.

розчином 0,05н. HCl було визначено Ba у формі BaSO₄ і BaCrO₄, наслідки такі:

	Місткість на Са ⁺⁺	
	%	Відносно
BaSO ₄	0,827	100,00
BaCrO ₄	0,845	102,09

Так само звірили визначення Ba в розчині, одержаному підчас витискування Ba 0,05 п. HCl після того, як зруйновано карбонати, 0,05н. HCl та витиснено йон Н⁺ розчином 1п. BaCl₂. Погодженість аналіз видно з такого прикладу:

	Місткість на Са ⁺⁺	
	%	Відносно
BaSO ₄	0,344	100
BaCrO ₄	0,342	99,42

З'ясувавши основні технічні моменти визначення місткості в карбонатних ґрунтах, тепер перейдімо до розгляду експериментального матеріалу, що його викладено в формі опису окремих дослідів-аналіз 10 серій.

Серія № 1. Темно-сірий чорноземельний солонець, яма № 13.

Для визначення взяли 10 гр. ґр. (в тексті скрізь буде наведено переліки на абс. сух. ґр.) і вжили декілька способів оброблення наважок: 1) дослід № 1: промили наважку 500 ссм. 1п. BaCl₂, відмили лишки BaCl₂, а потім витискували увібраний Ba розчином 1п NaCl; барій визначили в формі BaCrO₄, 2) промили ґрунт 250 ссм. 1п. BaCl₂ потім H₂O, NaCl, і визначили барій у формі BaSO₄, 3) оброблення, як і в попередньому, тільки промито 500 ссм. BaCl₂ та наміто не 2, а три порції фільтрату, 4) оброблення без змін, взято 1000 ссм. BaCl₂ і наміто 4 порції по 500 ссм., 5) промили наважку 1500 ссм. розчину 1п. BaCl₂ і відмивали довгий час водою фізично-адсорбований барій, а потім порційно визначали увібр. Ba, 6 та 7) промили наважки розчином 1п. CaCl₂ по 500 ссм., промили водою до реакції на Cl⁻ і порційно визначали Ca, скористувавшись для цього 1 п. NaCl, 8 та 9) насичали наважки 1п. NaCl і визначали місткість титрового розчину водяної витяжки, відокремивши раніше лугувато-земельні метали, 10 та 11) промили наважки спочатку 0,05н. HCl до наявності реакції на Са⁺⁺, після насичали ґрунт 1п. розчином BaCl₂ (№ 10) та CaCl₂ (№ 11), відмивали BaCl₂ та CaCl₂, і витискували увібрані основи розч. 0,05н. HCl. На витискування йону Н⁺ пішло розчину 1п. BaCl₂ — 1500 ссм. та CaCl₂ 2000 ссм., 12) Наводили місткість по сумі катіонів

Na і Mg визначали ваговим методом, а Ca об'ємним. Наслідки аналізу наводимо на таблиці 5.

Таблиця 5.

Місткість вбірного комплексу у % % на 100 гр. абс. сух. гр.

№№ дослідів	Оброблення наважки нейтральними розчинами або кислотами	Перелічено на Ca ⁺⁺		Дні на аналіз ²⁾
		Перші 500 см.	Пересічне число	
1	500 см. 1п. BaCl ₂ — H ₂ O — 1п. NaCl	0,334	0,335	7
2	250 " " " " " " "	0,383	0,346	6
3	500 " " " " " " "	0,340	0,334	7
4	1000 " " " " " " "	0,331	0,318	9
5	1500 " " " " " " "	0,296	0,308	25
6	500 " 1п. CaCl ₂ " " " " "	0,415	0,429	2
7	500 " " " " " " "	0,412	0,419	2
8	500 " 1п. NaCl — насич. CO ₂ , вод. вит. 1:10 .	—	0,337	3
9	2000 " " " " " " "	—	0,350	3
10	0,05п. HCl—1п. BaCl ₂ —H ₂ O—0,05п. HCl " . . .	—	0,270 ¹⁾	7
11	0,05п. HCl—1п. CaCl ₂ —H ₂ O—0,05п. HCl	—	0,400	7
12	По сумі катіонів вбірн. компл., визнач. зокрема .	—	0,434	—

До чисел, наведених на таблиці 5, додаємо ще декілька пояснень. 1) термін продовження аналіз досягає 7—30 днів, 2) промивати довгий час водою небезпечно, бо тут можна утворити сприятливі умови руйнації алюмо-силікатного комплексу, як це сталося в № 5, та утворення увібраного Ca за рахунок Ba, 3) підчас промивання карбонатного ґрунту розчином 1п. BaCl₂ утворився вуглекислий барій, що поступово розчинявся, коли промивали потім наважку ґрунту розч. 1п. NaCl.

Порівнюючи числа аналіз №№ 1, 2, 3, 4 та 5, бачимо, що для заміщення основ на Ba, коли наважку промили BaCl₂, потрібно нейтрального розчину 500 см.; збільшення розчину не впливає на кількість вбірного барію, але може вплинути на збільшення BaCO₃.

Визначали вбірний барій порційною методою. Наслідки в деталях видно на таблиці 6.

Наведені числа дають нам можливість сказати, що витиснення Ba розчином 1п. NaCl проходить досить хутко в 1-му півлітрі, та зменшується у 2, а ще гостріше в 3—4 півлітрі. Це все стверджує, що найбільша частина увібр. Ba зразу переходить в розчин, а потім поступово розчиняється BaCO₃.

Про темп витискування та розчинності барію ще може говорити приклад аналізу № 5 де промили наважку 1500 см. BaCl₂, ст. 30, внизу таблиці 6.

Щодо дослідів з промиванням різної кількості розчину 1п. BaCl₂, то стверджено, що напрямок роботи вибрано правильний, бо контролю

¹⁾ Коли промивали водою, то пішла каламуть.

²⁾ Дні лічимо виключно на промивання.

Насичення ґрунту розчином 1п. BaCl_2 в різній кількості.

Порції в сст.	Промито розч. 1п. BaCl_2 10 гр. ґрунту				Примітка
	Визначено в формі BaSO_4				
	250	500	1000	1500	
500	0,2236	0,2004	0,1942	0,1738	Визначення барію в останній порції береться за карбонатну форму, а де використано 1500 сст. BaCl_2 —пересічне двох останніх порцій.
500	0,0252	0,0348	0,0560	0,0256	
500	—	0,0200	0,0376	0,0190	
500	—	—	0,0332	0,0188	
500	—	—	—	0,0144	
500	—	—	—	0,0148	
Переліч. на Ca^{++} на 100 гр. ґр.	0,346	0,334	0,318	0,308	
У % %	103,5	100,00	95,1	91,9	

	Порції 1п. NaCl	BaSO_4 гр.	У % %
1	500	0,1738	65,24
2	"	0,0256	9,61
3	"	0,0190	7,13
4	"	0,0188	7,06
5	"	0,0144	5,41
6	"	0,0148	5,55

вання насичення наважки по Cl' — розчину вимагає певної перевірки і буде мало придатний для лабораторних визначень; щодно розходжень спостережених між окремими визначеннями №№ 1, 2, 3, 4 та 5, то можна досить легко їх з'ясувати, взявши на увагу час промивання нейтральним розчином та водою, кількість утвореного BaCO_3 , розчинність CaCO_3 та способу переліку.

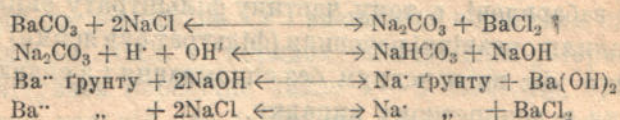
Наведені спостереження на початку наших дослідів були ще мало вивчені, а тому це частково призвело до невірних висновків у попередній роботі. „Уплив води на вбірний комплекс ґрунтів“, де руйнували водою карбонати т. сірого солонцю. Там через 90 день спостерігали невелике зменшення місткості вбірного комплексу і чимале збільшення увібраного кальцію за рахунок Ва.

Підчас виконання дослідів № 2, 3, 4, 5 довелось ще порушити питання про те, як розчиняється в 1п. NaCl — BaCO_3 і поруч CaCO_3 , бо в попередніх визначеннях ми одержали осад не суто BaSO_4 , але суміш з BaSO_4 — CaSO_4 , а тому треба було ще додатково з'ясувати — а як же це відбилося на остаточних вилічуваннях місткості? Для цього ми визначали Ва у формі BaCrO_4 , а фізично-адсорбований Ва відмивали 2 дні до реакції на Cl' . Витиснувши Ва розчином 1п. NaCl , було в фільтраті визначено CO_3'' HCO_3' і Ba'' . Наслідки аналізу на таблиці 7.

Визначення місткості вбірного комплексу.

Порції в ссм.	Лугуватість у ссм. 0,01 н. НСІ			Перелік ссм. НСІ на Ва ^{••}	Визнач. Ва ^{••}	Увібраний Ва ^{••} з ви- правленням	Місткість на 100 гр. гр. в Са ^{••}
	За- галь- на	СО ₃ ^{••}	НСО ₃ ^{••}				
500	53,0	22,0	31,0	0,0350	0,1230	+ 0,0880	1. В 1-му півлітрі—0,335 2. Пересічне 0,334. 3. Місткість визначена в формі ВаSO ₄ 0,334.
500	40,4	20,8	19,6	0,0267	0,0230	- 0,0037	
500	33,0	16,0	17,0	0,0218	0,0210	- 0,0008	
500	24,0	20,0	4,0	0,0158	0,0172	+ 0,0014	
500	25,0	18,0	7,0	0,0165	0,0180	+ 0,0015	

Цей дослід показав, що числових розходжень нема, але є принципове заперечення визначати надалі Ва у формі ВаSO₄. Наведені аналізи на таблиці № 7 стверджують, що: 1) за умов лабораторного визначення ризиковано й невірно використовувати спосіб переліку ссм. 0,01 н. НСІ на Ва^{••}, а потім вилічувати по числах вже розчинність ВаСО₃, бо тут є певна наявність і інших катіонів. Розгляд ссм. 0,01 н. НСІ, що пішли на титрування, виявляє досить значну кількість нормальних карбонатів та бікарбонату. Утворення їх проходить у певному співвідношенні між барієм-кальцієм та хлоридом натру. Схематично це можна ствердити таким рівнянням:



Нормальний карбонат у порціях фільтрату мало міняється (6—22 ссм.), а бікарбонати дуже зменшуються, (коливання досягає 7—21 ссм.) Місткість по 1п. СаCl₂ ми визначили так: наважка 10 гр., рН СаCl₂—6,60, промили водою до реакції на Cl['], витискували увібраний Са розчином NaCl, якого рН 5,65, визначили в двох повтореннях (на двох окремих лійках). Наслідки аналізи на таблиці № 8.

Таблиця 8.

Дослід 6—7. Місткість по 1п. СаCl₂.

Порції в ссм.	Лугуватість у ссм. 0,01 н.НСІ ¹⁾						Перелік 0,01п. НСІ на Са ^{••}		Визначено увібр. Са ^{••}		Са ^{••} з по- правкою на СаСО ₃	
	Загальна лугуватість		СО ₃ ^{••}		НСО ₃ ^{••}							
	6	7	6	7	6	7	6	7	6	7	6	7
500	16,4	16,6	—	—	16,4	16,6	0,0039	0,0039	0,0415	0,0412	0,0395	0,0393
500	16,8	18,4	—	—	16,8	18,4	0,0040	0,0043	0,0046	0,0039	0,0026	0,0020
500	17,8	15,4	4	—	13,8	15,4	0,0042	0,0036	0,0028	0,0025	0,0008	0,0006
500	17,4	16,4	Сліди	4	17,4	12,4	0,0042	0,0039	0,0020	0,0019	—	—

¹⁾ Дійсно, при переліках прийнято Кп/НСІ - 0,0118, а 1 ссм. НСІ = 0,00024 гр. Са.

Паралельні визначення дають нам майже цілковитий збіг чисел, не дивлячись на те, що промивали від руки; відхилення спостерігаємо тільки щодо розподілу лугуватости на CO_3 та HCO_3 , бо титрували нахолоді, щождо переліків по сст. HCl на Ca^{++} , то тут майже подвійне перебільшення для останніх двох півлітрів. Це все свідчить про те, що за подібних умов не можна користуватись цим показником для вилічування поправки на розчинність карбонатів, бо як з'ясовує Thomas тут є певна наявність для утворення лугуватих, крем'янокислих сполук (93, P. 383). Він каже, що прибавка NaCl до лугуватого ґрунту зв'язує CO_2 і дає можливість з'явитися NaOH , а тому деяку частину лугуватости зумовлює безпосередньо гідроліз натрієво-силікатного комплексу. Ми навмиєне зупиняємося на цьому питанні, щоб показати, що не треба захоплюватися переліками кубиків кислоти на катіони і за умов, коли промиваємо наважку ґрунту ізольовано від CO_2 повітря.

Місткість по In. CaCl_2 , порівнюючи з BaCl_2 , далеко вища, що можна з'ясувати стійкістю реакції (рН) обох розчинів; коли визначаємо місткість по BaCl_2 , то не урахуємо Ca^{++} , що його вбирає комплекс підчас промивання водою до реакції на Cl^- . Реакція води була рН 5,6 — 6, а коли промивали наважки 6 та 7, то рН води — 6,8 — 7. Ніякої каламуті не спостерігали, але фільтрати № 6 та 7 в 1 та 2 півлітри були забарвлені, а тому частину фільтрату випарили, добавили HNO_3 , спалили органічні речовини (фільтрат був ясний) і визначили Ca^{++} . Порівняння між визначенням без спалювання і з спалюванням, не дало відхилення в конкретному випадку.

Як додаток до визначення місткості вбірного комплексу т. сірого солонцю, наводимо ще визначення місткості по In. NaCl . Дані визначення не збігаються з місткістю по CaCl_2 . Тут треба зауважити що метод визначення мало розроблено в нашій спробі, а тому частина Na залишилася в адсорбованому стані, коли відфільтровували водянну витяжку. Розходження між окремими визначеннями при однакових умовах роботи невеликі (5,3%). Уплив реакції розчину тут не зовсім виразний, бо коли первісна реакція NaCl — рН 5,61, то фільтрат, визначений в порціях, мав рН 7,7, а тому залишаються в силі попередні зауваження про утворення в невеликій кількості лугуватих крем'янокислих сполук.

Тепер ще зупинимося на методі визначати місткість вбірного комплексу за умов руйнації карбонатів соляною кислотою та насичення наважки потім розч. BaCl_2 та CaCl_2 . У наведеному прикладі коли відмивали водою CaCl_2 , пішла каламуть, тому результат визначення — під сумнівом, оскільки ще помітно якісно було реакцію на Cl^- . Надаючи мало значення числам, ми в той самий час звернули увагу, що цей спосіб не буде мати поширення, бо досить багато треба розчину для витиснення йону H^+ після руйнації карбонатів та навряд чи можна буде обійти явище із з'явленням каламуті.

До описаних аналіз щодо визначення місткості, можна ще буде на-

гадати числовий матеріал з дослідів, коли наважку ґрунту промивали 90 день водою, а потім визначали увібрані основи на Ca^{++} — 0,346 та місткість комплексу — 0,252 на Ca^{++} в першому півлітрі та 0,240%, як пересічна порційного визначення (59).

Щоб закінчити розгляд серії № 1, наведемо вилічування місткості комплексу по сумі катіонів, але пам'ятаючи, що спосіб їх визначення ще відносний, а тому чекати повного збігу немає підстав, бо $\text{Na} + \text{K}$ визначали за допомогою розчину 0,05n. HCl , а Ca , Mg по 1n. NaCl .

Місткість по сумі катіонів (перелічено на Ca^{++}):

Ca	Mg	Na	K	NH_4	Разом
0,217	0,175	0,024	0,016	0,002	0,434
0,217	0,100	0,024	0,016	0,002	0,359

Коли взяти на увагу, що розчинність MgCO_3 в цих ґрунтах невелика, то найближчий збіг спостерігаємо порівнюючи з місткістю по CaCl_2 (перший рядок).

Загальні підсумки про досліди з темно-сірим солонцем такі: 1) можна промивати наважку ґрунту не до реакції на Ca^{++} , а витискувати основи нейтральним розчином в обсязі 500 см., відмити фізично-адсорбований барій до реакції на Cl^- і визначити порційним способом промивши наважку 1n. NaCl , 2) порядок вилічування увібраних основ такий: 1) вилічувати пересічне число 4—6 півлітрів, 2) брати за показчик місткості кальцій або барій, що перейшли в перший півлітр, (таку модифікацію можна радити для масових аналіз); 3) визначати місткості по CaCl_2 , а не BaCl_2 , 4) місткість по NaCl знижено проти CaCl_2 і дорівнює по BaCl_2 (тут неповне відокремлення адсорбованого Na); 5) попередня руйнація карбонатів розч. 0,05n. HCl не дала певних даних для поширення цього способу та 6) місткість вбірнього комплексу обчислена по сумі катіонів, наближається до визначень місткості по CaCl_2 .

II серія. Карбонатний лес. Артемівське.

Досліди з цим ґрунтом було виконано одночасно з I серією, тільки тут додатково виконали дослід № 4. Оскільки ґрунту було одержано мало, то визначити місткість комплексу по CaCl_2 та NaCl не мали змоги; раніше цей самий зразок використовували для вивчення хемічно-механічної аналізи (57, 59, 60) та вплив води на вбірний комплекс. Схема дослідів цієї серії була така: 1) промивали водою 91 день (дистильованою), визначали порційно по NaCl увібрані Ca і Mg , а потім визначали місткість на 1n. BaCl_2 , у формі BaSO_4 . Промивали наважку розчином BaCl_2 15 день, відмивали фізично-адсорбований Ba 10 день, а потім витискували 1 n. NaCl ; 2) наважку досліду Д, після

визначення увібраного Ca і Mg, промили розч. 0,05 н. HCl (1500 см.), а решта операцій така: BaCl₂, вода, NaCl, Ba визначили у формі BaSO₄, 3) оброблення наважки 1п. BaCl₂ до реакції на Ca (зменшення розчинності CaCO₃), потім операції з H₂O, NaCl, визначено Ba порційно, у формі BaSO₄, 4) промили наважку тільки 500 см. BaCl₂, відмили водою до реакції на Cl⁻, витискували порційно 1п. NaCl увібраний Ba, визначали його в формі BaCrO₄; 5 та 6) зруйнували карбонати розчином 0,05н. HCl, потім витискували 1 п. BaCl₂ (№ 5) та CaCl₂ (№ 6).

Наслідки визначення наводимо на таблиці 9 (У % % на 100 гр. гр.).

Таблиця 9.

Визначення місткості вбірного комплексу. Артемівське ¹⁾.

№ дослідів.	ОБРОБЛЕННЯ	Місткість на Ca ⁺⁺		Дні	Примітка
		1 півлітр	Пересічне число		
1	Дослід С—H ₂ O—1п. NaCl—1п. BaCl ₂ —H ₂ O—NaCl	0,465	0,453	30	
2	" Д— " — " — " —0,05н. HCl—1п. BaCl ₂ —H ₂ O—NaCl	0,467	0,446	20	
3	Промито 1п. BaCl ₂ —H ₂ O—1п. NaCl	0,395	0,439	30	
4	" 500 см. BaCl ₂ —H ₂ O—1п. NaCl	0,421	0,400	7	
5	" 0,05 п. HCl—1п. BaCl ₂ H ₂ O—0,05 п. HCl	—	0,429	10	З'явилася каламуть у № 5 та 6.
6	" 0,05 п. HCl—1 п. CaCl ₂ — " — "	—	0,467	10	

Увібраний барій в № 1 та 2 визначали порційно і в формі BaSO₄, а в досліді Д після витискування увібраного Ba розчином 1п. NaCl, було зразу промито наважку 0,05 п. HCl, а в фільтраті визначено Ba.

Наслідки визначень Ba у формі BaSO₄ наводимо на окремій таблиці 10 (у % % на 10 гр. гр.).

Таблиця 10.

Порційне витискування барію розч. 1п. NaCl.

Дослід	Порції фільтрату в см.						Вимивали карбонати розчином 0,05 п. HCl		
	500	500	500	500	500	500	см	С	Д
С	0,2720	0,0386	0,0240	0,0236	0,0230	0,0230	500	0,3138	0,1044
Д	0,2736	0,0158	0,0134	0,0140	—	—	500	0,4384	0,0196
							500	0,0828	—

¹⁾ Для дослідів серії I та II виготовлено одночасно розчин 0,05н. HCl та виготовлено окремо 1п. CaCl₂, 1п. NaCl і BaCl₂.

Числа аналіз цілком стверджують висновки з дослідів I серії про утворення $BaCO_3$, розчинність карбонату кальцію та що у 3—5—6 півлітрі кількість карбонатів майже ідентична. Дані визначень Ba , наведених в примітці, дають можливість констатувати не тільки кількість $BaCO_3$ в досліді Д, але й гарно виявлену зменшену розчинність карбонатів у соляній кислоті після $NaCl$, про що ми вже писали в попередній нашій роботі (58).

Визначаючи барій в наважці досліду № 3, її довгий час промивали дистильованою водою (10 день 8000 см.), поки аж зменшилась реакція на Ba , потім перепустили 7000 см. води та проаналізували фільтрат (див. табл. 4), а потім промили порційно наважку розчином 1 п. $NaCl$ та визначили Ba . Дані визначення на таблиці 11 (у % % на 10 гр. гр).

Таблиця 11.
Дослід 3. Порційне вимивання барію 1п. $NaCl$.

Визначення \ см.	см.								Промито розч. 0,05п. HCl , після $NaCl$, визначено Ba в формі $BaSO_4$		
	500	500	500	500	500	500	500	500	500	500	500
$BaSO_4$	0,2304	0,0490	0,0408	0,0200	0,0202	0,0214	0,0204	0,0218	0,2762	0,3868	0,0703

Впадає у вічі: досить постійна розчинність карбонатів в 3, 4, 5, 6, та 8 півлітрах, чимала кількість барію в першому півлітрі та гостре зменшення у 2-му. На 100 гр. гр. місткість на Ca дорівнює 0,439%.

Дослід № 4 виконали з певними методологічними виправленнями, як от: визначення CO_3 , HCO_3 , Ba у формі $BaCrO_4$ та додаткове визначення Ca у фільтраті після відокремлення Ba . Коли витиснули барій за допомогою 1п. $NaCl$, то промили цю саму наважку 500 см. 0,05п. HCl , а в розчині визначили Ba та Ca , які відносимо до карбонатних форм. Наслідки аналізу досліду № 4 наводимо на таблиці 12 (у % % на 10 гр. гр.).

Таблиця 12.
Дослід 4. Визначення місткості вбірного комплексу.

Порції в см	Лугув. у см. 0,01п. HCl			Перелік см. HCl на Ba	Визнач. Ba	Перелік Ba на Ca	Додаткове визначення Ca	Місткість на 100 гр. гр. на Ca
	Загальн.	CO_3	HCO_3					
500	76,0	32,0	44	0,0502	0,1440	0,0421	0,0221	1 півлітр 0,421
500	74,8	57,6	17,2	0,0494	0,0428	0,0125	0,0053	Пересічне число 0,400
500	50,0	36,0	14,0	0,0330	0,0344	0,0100	0,0042	Сума увіб. $Ba+Ca$ на Ca
500	50,0	40,0	10,0	0,0330	0,0281	0,0082	0,0039	1 півлітр. 0,642
	Промили 0,05 п. HCl після визнач. увіб. барію				0,1536	0,0449	0,2680	Пересічне число 0,606

Числа табл. 12 стверджують, що поруч з увібраним барієм №-години 1n. NaCl обмінюється також і на кальцій, кількість якого становить 51,6%, коли прийняти барій за 100; а коли так, то треба констатувати, що визначення місткості вбірного комплексу по 1n. BaCl₂ досить ризиковане й непевне, бо коли звільняємося від BaCl₂, промиваючи наважку водою, то розчиняється карбонат кальцію, що вступає у вібраний комплекс, витискуючи Ba⁺⁺, бо хоч у 2—3—4 півлітрі кількість барію зменшується, але майже в тій самій пропорції зменшується і кальцій (порційне зменшення Ba⁺⁺ у %: 66,0, 13,85, 11,07, 9,08; порційне Ca у %: 61,11, 14,29, 13,69, 10,91).

Зміни в розподілі лугуватих сполук у півлітрах такі: нормальні карбонати дають невеликі хитання, а бікарбонатів зменшується до 3-го півлітру, а в 3-му—4-му—майже без змін—це стверджує так само тільки розчинність BaCO₃ та CaCO₃. За співвідношення між карбонатами барію і кальцію красномовно свідчать визначення Ba—0,1536 (а на Ca⁺⁺—0,045 гр.) і Ca—0,268 гр. в наважці, яку перед цим промили 2000 см. NaCl.

Для II серії дослідів також використовували руйнацію карбонатів розчином 0,05n. HCl, потім витиснули йон H⁺ розчином 1n. CaCl₂, 1n BaCl₂ (наважку промивали ручним способом). Наслідки аналізи дають можливість зробити такі висновки: між визначенням місткості по CaCl₂ (0,467%) та по 1n. BaCl₂ (0,429%) спостерігаємо різницю від 8 до 3%; розходження треба шукати у з'явленні в невеликій кількості каламуті, підчас промивання водою. З'явлення каламуті ми ставимо у зв'язок зі впливом попереднього оброблення 0,05n. HCl на розпорошення колоїдально-вбірного комплексу, що нагадує собою природний процес деградації та спопільнення ґрунтів.

Про досліди II серії можна зробити такі коротенькі підсумки: 1) визначати барій в присутності кальцію треба в формі BaCrO₄, та порційно в 4—6 півлітрах; 2) для масової роботи досить близькі результати дає визначення тільки барію у першому півлітрі; 3) користуватись поправкою на карбонатний барій по см. 0,01n. HCl, що пішли на титрування, немає можливості, бо іноді обчислюємо і кальцій карбонатний; 4) поруч з увібраним барієм довелося констатувати і увібраний кальцій, а це свідчить за те, що 1n. BaCl₂ мабуть не цілком витискує кальцій з вбірного комплексу в карбонатних ґрунтах, та що підчас промивання водою, карбонатний кальцій розчиняється і вбирається ґрунтом; 5) у наслідок руйнації карбонатів 0,05n. HCl і насичення потім наважки 1n. BaCl₂ і CaCl₂ одержали близькі числа, але наперешкоді—з'явлення каламуті, що її не коагулює і барій; 6) промивати водою треба виключно до реакції на Cl['], а не на барій або кальцій, щоб уникнути зменшення місткості завдяки гідролізу; 7) каламуть, що з'явилася підчас промивання водою, складається переважно з SiO₂ та слідів R₂O₃, та 8) промивка водою—досить складна і мало ще вивчена операція, а тому підчас визначення місткості вбірного комплексу є потреба вивчати питання у зв'язку з

гідролізом комплексу, розщепленням агрегатів, переходом у дисперсність, а потім у певній кількості і в колоїдально-молекулярний стан.

III серія. Карбонатний лес. Одеса.

Одержавши числові дані за карбонатні ґрунти з Артемівського і т. сірий солонець із Згурівки, ми вважали за потрібне досліди поширити й надати їм певнішої системи, а саме:

а) поширити для руйнування карбонатів не тільки 0,05н. HCl, але й 0,16н. CH₃COOH, б) перевірити насичення наважки розчин. 1н. BaCl₂ — 250,500, 1000 ссм., в) порційно визначати місткість, одночасно визначаючи Ва і Са, коли використовуємо для насичення 1н. BaCl₂, г) [використовувати 1н. CaCl₂ для визначення місткості.

Щоб уникнути повторень в описі оброблення наважки дослідів, наведемо на таблиці 13 основні визначення (у %% на 100 гр. ґр.) щоб їх потім окремо обговорити.

Таблиця 13.

Порівняння різних способів визначати місткість у карбонатному лесі.

№№ дослідів	ОБРОБЛЕННЯ НАВАЖКИ	З'явлення каламуті	Місткість на Са		З поправкою на СаСО ₃
			1-й півлітр	Пересічне число	
1	Прожило 1н. BaCl ₂ — 250 ссм. — H ₂ O — 1н. NaCl	Незнач. сліди.	0,342	0,337	0,263
2	" " " — 500 " — " — " .	Немає	0,418	0,455	0,340
3	" " " — 500 " — " — " .	Немає	0,441	0,440	0,319
4	" " " — 1000 " — " — " .	"	0,416	0,425	0,338
5	" 1н. CaCl ₂ — " — " — " — 1н. NaCl .	"	0,501	0,478	0,479
6	" 1 " — " — " — " — " .	"	0,570	0,570	0,518
7	" " — " — " — " — " .	Сліди.	0,565	0,554	0,518
8	" 0,05н. HCl — 1н. BaCl ₂ — " — 0,0 п HCl .	"	—	0,441	—
9	" " — " — " — " — " .	"	—	0,421	—
10	" 0,16н. CH ₃ COOH + 1н. BaCl ₂ — H ₂ O — 0,16н. CH ₃ COOH	"	—	0,343	—
11	" 0,05н. HCl — 2н. CaCl ₂ — H ₂ O — 0,05н. HCl .	"	—	0,415	—
12	" " — 1н. CaCl ₂ — " — " — " .	"	—	0,368	—
13	" 0,16н. CH ₃ COOH — 1н. CaCl ₂ — H ₂ O — 0,16н. CH ₃ COOH	"	—	0,275	—
14	" 1н. NaCl за Гедройц'єм	—	—	0,339	—
15	Місткість вирахована по сумі катіонів	—	—	0,501	—

Аналізи дослідів 1, 2, 3 та 4 нагадують схожі схеми I серії; але тут скрізь визначали Ва⁺⁺ (у формі ВаСгО₄), СО₃⁼⁼ та НСО₃[']. Числовий матеріал наводимо на декількох таблицях і на кожній з них зосередимо відповідну увагу, (переліки скрізь у %% на 10 гр. ґр.). Промивали ґрунт водою до реакції на Сl', щоб звільнитися від фізично-адсорбованого барію.

Таблиця 14.

Насичення наважки гр. 250 й 500 ссм. 1 п. BaCl_2 .

Досвід № 1. Промито 250 ссм BaCl_2					Досвід № 2. Промито 500 ссм BaCl_2				
Лугуват. у ссм. 0,01п. HCl				Визначено Ba^{++} Перелік на Ca^{++}	Лугуват. у ссм. 0,01п. HCl				Визначено Ba^{++} Перелік на Ca^{++}
Порції в ссм.	Загальна	$\text{CO}_3^{''}$	$\text{HCO}_3^{'}$		Порції в ссм.	Загальна	$\text{CO}_3^{''}$	$\text{HCO}_3^{'}$	
500	39,0	18,0	21,0	0,0342	500	40,0	10,0	30,0	0,0418
500	39,4	24,8	14,6	0,0025	500	45,2	26,0	19,2	0,0053
500	30,0	18,0	12,0	—	500	38,7	26,0	12,7	0,0049
500	30,0	18,0	12,0	0,0015	500	36,5	17,0	19,5	0,0026

Числа досліду № 1 стверджують, що розчинність BaCO_3 донизу незначна, щодо лугуватости, то досить значну кількість у фільтраті визначено нормальних карбонатів і бікарбонату. Поруч же наведені числа дослідів № 2 дають можливість зробити такі висновки, порівнюючи з № 1: 1) збільшена лугуватість у 2, 3 та 4 півлітрі (залежність від кількості розчину та розчинністю $\text{BaCO}_3 - \text{CaCO}_3$), 2) підвищений показчик місткості вбірного комплексу досл. № 2, тобто неповне витиснення основ у вбірному комплексі при 250 ссм. BaCl_2 . Місткість врахована, як пересічне число, дорівнює місткості, що її визначено в першому півлітрі, розходження згаданих чисел у досліді № 1 — 1,5%, а № 2 — 5,6%. Коливання лугуватости в порціях ще може залежати від часу та темпу промивання, температури, бо наважка дослідів III серії промивалася від руки 3 — 4 дні, а фільтрат титрували наступного дня. Як відбивається на показникові місткості насичення наважки 500 і 1000 ссм BaCl_2 дадуть відповідь дані аналізи № 3 та 4 на таблиці 15.

Таблиця 15.

ДОСЛІД 3. Промито 500 ссм. BaCl_2					ДОСЛІД 4. Промито 1000 ссм. BaCl_2						
Порції в ссм.	Лугуватість у ссм. 0,01п. HCl			Визначено $\text{Ba}^{++}\text{Ca}^{++}$ Перелік на Ca^{++}	Порції в ссм.	Лугуватість у ссм. 0,01п. HCl			Перелік на Ca^{++}		
	Загальна	$\text{CO}_3^{''}$	$\text{HCO}_3^{'}$			Загальна	$\text{CO}_3^{''}$	$\text{HCO}_3^{'}$	Визначено в формі		
				BaCrO_4					BaSO_4	Ca	
0	41	20,0	21	0,0441	500	40,6	14,8	25,8	0,0416	0,0440	0,0109
500	49,4	34,0	15,4	0,0041	500	46,0	24,0	22,0	0,0036	0,0056	0,0025
500	43,4	36,8	6,2	0,0032	500	43,8	32,8	11,0	0,0030	0,0039	0,0025
500	36,0	36,0	—	0,0026	500	39,4	36,0	13,4	0,0019	0,0024	0,0013

Наважку досліду № 3 ще потім промито додатково 500 ссм. розч. 0,05 п. HCl і визначено $\text{Ba}^{++} = 0,0627$ ($\text{BaCrO}_4 = 0,1157$ гр.) та $\text{Ca}^{++} = 0,1520$ перелік Ba^{++} на $\text{Ca}^{++} = 0,0183$).

Порівняння аналіз дослідів 2 та 3 не дають повної схожості чисел в деталях, але в основному в них досить близький показник місткості вбірного комплексу. Щодо дослідів № 4, то тут порівняли визначення Ca^{++} у фільтраті в формі BaCrO_4 і BaSO_4 та, після відокремлення BaCrO_4 , визначили окремо й кальцій. Дані аналізи дають досить важливі вказівки за визначення місткості в карбонатних ґрунтах; бо як і в дослідях I і II серій, тут виразно видно, що по BaCl_2 неповне й невірне визначення місткості, бо коли порівняти різні способи визначення, то одержимо такі наслідки (все перелічено на Ca^{++}):

Визнач. в формі BaCrO_4		Визнач. в формі BaSO_4		Внесено поправку на карбонати по сст. 0,01п. HCl	Разом визначено Ba і Ca
Пересічне число	1 півлітр	Пересічне число	1 півлітр		
0,425	0,416	0,463	0,440	0,330	0,525

За однакових умов обробки числа місткості одержали близькі, але перші 5 знижені порівнюючи з показниками місткості де визначали у фільтраті окремо барій і кальцій.

Для визначення місткості вбірного комплексу на 1п. CaCl_2 ми виконали №№ 5, 6 та 7. Умови роботи та порядок промивання залишилися без змін, як і в I серії. Коли відмивали CaCl_2 водою, то з'явилася каламуть в № 5, увібраний кальцій витискували порційно 1п. NaCl , а в фільтраті визначали CO_3^{--} , HCO_3^{-} та Ca^{++} . Наслідки аналіз наводимо на табл. 16.

Таблиця 16.

Дослід 5. Місткість по 1п. CaCl_2 .

Порцій в сст	Лугуват. у сст. 0,01п. HCl			HCl перелічено на Ca^{++}	Визначено Ca^{++}	Внесено поправку на CaCO_3	Місткість на 100 гр. гр на Ca^{++}
	Загальна	CO_3^{--}	HCO_3^{-}				
500	8,4	—	8,4	0,0022	0,0501	0,0479	1 півлітр 0,501
500	11,0	—	11,0	0,0025	0,0038	0,0013	Пересічне число 0,478
500	7,0	—	7,0	0,0017	0,0038	0,0021	З поправкою 1 півлітр 0,479
500	5,9	—	5,9	0,0015	0,0033	0,0018	З поправкою пересічне число 0,531

Певних висновків за даними дослідів 5 ще не можна зробити, але ясно одно, що різно вилічені числа місткості не дуже між собою різняться, а тому є можливість визначати хоч би відносні порівняльні показники.

Щоб ствердити повніше наведені думки, ми виконали додатково ще 2 дослідів з насиченням цього самого ґрунту розчином 1п. CaCl_2 з рН 6, 8, про що наводимо аналізи на таблиці 17 і 18.

Таблиця 17.

Дослід 6. Місткість на CaCl_2 .

Порції в сст.	рН	Дугуват. у сст. 0,01n. HCl			Перелік сст. HCl на Ca^{++}	Визначено Ca^{++}	Внесено поправку на CaCO_3	Місткість на 100 гр. гр. на Ca^{++}
		Загальна	CO_3^{--}	HCO_3^-				
500	5,38	21,8	—	21,8	0,0052	0,0570	+0,0518	1 півлітр . . . 0,570
500	6,06	15,2	—	15,2	0,0036	0,0029	-0,0007	Пересічне ч. . . 0,570
500	6,19	10,4	—	10,4	0,0025	0,0019	-0,0008	
500	6,24	13,4	—	13,4	0,0032	0,0016	-0,0016	

Дослід № 7 відрізняється від № 6 тільки тим, що темп промивання № 7 трохи зменшений та визначали рН в солевому фільтраті. Реакція 1n. NaCl по хінгідрон. електроду дорівнювала рН 5,4.

Таблиця 18.

Дослід 7. Місткість по CaCl_2 .

Порції в сст.	рН	Дугуват. у сст. 0,01n. HCl			Перелік сст. HCl на Ca^{++}	Визначено Ca^{++}	Внесено поправку на CaCO_3	Місткість на 100 гр. гр. на Ca^{++}
		Загальна	CO_3^{--}	HCO_3^-				
500	6,33	21,8	—	21,8	0,0047	0,0565	+0,0518	1 півлітр . . . 0,565
500	6,48	14,4	—	14,4	0,0034	0,0031	-0,0003	Пересічне число 0,554
500	6,52	13,4	—	13,4	0,0032	0,0024	-0,0008	
500	6,58	15,6	—	15,6	0,0037	0,0022	-0,0015	

Наведені числа дають можливість детальніше охарактеризувати визначення місткості по 1n. CaCl_2 : 1) зміна рН фільтрату в порціях поступова, але досить виявлено підлучення у 2, 3 та 4 півлітрах; реакція розчину нейтральна, трохи підкислена в першому півлітрі; 2) в залежності від рН NaCl спостерігаємо збільшену розчинність карбонатів, але в № 5 розчинність підвищена, не тільки через те, що NaCl мав кислішу реакцію, ніж в № 6 та 7, але й через затримку темпу промивання № 5 та 7; 3) кальцій, визначений в 3 та 4 півлітрі менше поправки, що її одержуємо, коли сст. HCl лічимо на Ca^{++} , тільки в № 5 одержали значно більше визначеного кальцію проти обчисленого (вплив реакції розчину); 4) досить близькі числа місткості, визначені по CaCl_2 , коли вважати, що в 4 півлітрі розчиняється виключно карбонат кальцію; 5) в 3 та 4 півлітрі карбонат кальцію розчиняється в невеликій кількості.

Коли перейшли до руйнування карбонатів розч. 0,05n. HCl та 0,16n. CH_3COOH , то насичали потім наважку ґрунту нейтральним розчином 1n: BaCl_2 та CaCl_2 та 2n. CaCl_2 . З окремих зауважень треба зупинитися на з'явленні каламуті підчас промивання наважки

водою до реакції на Cl^- . Ступінь з'явлення каламуті різко мінявся: можна було спостерігати майже зовсім прозорий фільтрат і помітні сліди її. Числа місткості майже однакові, за винятком № 13, де напевне неповне витискування увібраного Ca , а в № 10 Ba розчином 0,16 н. CH_3COOH , бо за витисненням йону водня слідували досить ретельно.

Закінчуючи розгляд фактичного матеріалу, нагадуємо дані з № 15, тобто місткість, вилічену по сумі катіонів, визначених тут так: 1) кальцій і магній порційно за зміненим способом Ниссінк'а, 2) натрій і калій по способу Гедройца, за допомогою 0,05н. HCl але промили тільки 500 ссм. кислоти, 3) щоб визначити NH_4 , наважку ґрунту промили 500 ссм. 1н. NaCl , розчин розбавляли в 10 разів, аж до зникання каламуті з реактивом Несслер'а, а потім визначали NH_4 кольориметрично.

Увібрані основи, перелічені на Ca^{++} .					Місткість по:		
Ca	Mg	Na	K	NH_4	Сумі катіонів	BaCl_2	CaCl_2
0,220	0,256	0,018	0,005	0,002	0,501	0,425	0,518

Дані визначення по 1н. CaCl_2 з поправкою на карбонати найбільш відповідають вимогам визначення місткості, коли порівнювати числа по сумі катіонів 0,501 та 0,518, бо тут можливі ще інші катіони у збірному комплексі, як це ствердили Scholenberger, і Бутовський за Мп. (10,84).

Розглянувши в основному числа 15 дослідів з тим самим зразком, можна зробити певні висновки: 1) коли визначаємо місткість по BaCl_2 , то досить наважку промити 500 ссм BaCl_2 і визначити Ba у формі BaCrO_4 , витиснувши його порційно з збірного комплексу 1н. NaCl 2) поруч із визначенням увібраного барію, в тому самому фільтраті треба відокремлювати й кальцій, що належить так само до увібраних і карбонатних сполук, бо розчин 1н. NaCl розчиняє поруч з BaCO_3 так само й CaCO_3 ; 3) вносити поправку по ссм. 0,01н. HCl на карбонати, коли визначаємо місткість по BaCl_2 , немає підстав, бо числа одержуємо невірні і знижені, 4) у наслідок визначення місткості по CaCl_2 одержуємо числа, що досить близькі між собою і дають збіги, але тут треба вносити обов'язково поправку на карбонати, бо метод порційного промивання можна вживати тільки при методологічно-дослідчих роботах, а для масових аналіз треба замінити його досить портативним способом збовтування, або промивати 500 кубиками розчину NaCl і, відтитрувавши карбонати, вносити поправку на їх; 5) руйнація карбонатів розчинами 0,05н. HCl та 0,16н. CH_3COOH не дала певних наслідків, бо виникли відхилення, які можна пояснити: способом насичення, рН розчину CaCl_2 або BaCl_2 ,

впливом CH_3COOH на ґрунти, неповним витискуванням увібраного барію 0,16п. CH_3COOH тощо — все це й примушує відмовитись використати цей спосіб у роботі; 6) визначення місткості за способом Гедройца при виготовленні витяжки з відношенням 1:10 не дає права на висновки.

IV серія. Ясно-сірий структурний солонець.

Продовжуючи вивчати визначення місткості вбірного комплексу і перевірку питань, вже порушених в серіях I, II та III, ми взяли для аналізу ґрунт з вбірним комплексом, майже цілком насиченим натрієм і досить зруйнованим процесом деградації. Схема дослідів залишилась проти III серії майже без змін, тільки й того, що використали наважку, яку промивали перед цим 30 день водою, потім промили її 2000 см. NaCl і визначили після цього місткість. Тут цікаво було прослідкувати: чи справді попередня обробка 1п. NaCl впливає тут на збільшення місткості?

Щождо руйнації карбонатів 0,05 п. HCl , то спроба закінчилась невдало, бо коли розпочали промивати наважки кислотою, зразу потекла чорна органічна речовина, через те, що 0,05 п. HCl не скоагулювала колоїдних частин при наявності великої лугуватості розчину. Досліди з використання 0,16п. CH_3COOH виконали повністю, тільки з початку промивання CH_3COOH помітно було легеньке забарвлення. Зазначені моменти руйнації карбонатів 0,05п. HCl та 0,16п. CO_2COOH ствердили наші попередні висновки за відносно малі поширення цього принципу. Краще головну увагу звернути на нормальні розчини BaCl_2 та CaCl_2 .

Для вивчення як визначати місткість по 1п. BaCl_2 , ми виконали дослід з насиченням наважки розчином в кількості: 250, 500 і 1000 см. На промивання наважки CaCl_2 використовували кожен раз 500 см.; — фільтрат був трохи забарвлений, коли витискували 1п. NaCl увібраний кальцій. Забарвлення поступово зменшувалося, а 3—4 півлітр був зовсім прозорий.

Коли відмивали водою фізично-адсорбований барій та кальцій, то спостерігали в невеликій кількості з'явлення каламуті. Здебільшого каламуть з'являлася під кінець промивання, т. б. коли зникала якісна реакція на Cl' .

Щождо загальних наслідків дослідження, то числа аналіз наводимо на таблиці № 19 (у %% на 100 гр. ґр.).

Щоб більш зрозумілий був числовий матеріал і певне уявлення про його, наводимо нижче опис та числа за кожний дослід але спочатку зупинимося на числах №№ 1, 2 та 3, а числовий матеріал за № 1 наводимо на таблиці № 20 (у %/о на 10 гр. ґрунту). Визначали лугуватість CO_3'' і HCO_3' та Ba'' у формі BaCrO_4 .

Визначення місткості вб'їрного комплексу в ясно-сірому солонцеві.

№№ дослідів	Оброблення	З'явлення каламуті	Місткість на Са		
			1 півлітр.	Пересічне число	Число з попр. на СаСО ₃
1	Промито 1п. ВаСl ₂ 250 см.—Н ₂ О—1п. NaCl	Слїди	0,153	0,168	—
2	" " " 500 " " " "	—	0,194	0,199	0,136
3	" " " 1000 " " " "	—	0,163	0,171	0,129
4	" 2000 см. NaCl—1п. ВаСl ₂ —Н ₂ О 1п. NaCl	—	0,208	0,186	0,123
5	" 30 день водою—1п. NaCl (2000 см.) 1п. ВаСl ₂ —Н ₂ О—1п. NaCl	—	0,133	0,132	0,091
6	" 500 см. 1п. СаСl ₂ —Н ₂ О—1п. NaCl	Слїди	0,213	0,221	0,175
7	" 500 см. 1п. " " " 1 " "	—	0,230	0,217	0,188
8	" 0,05п. НСl { пішла органічна речовина, не можна визначати	—	—	—	—
9	" 0,05п. НСl {	—	—	—	—
10	" 0,16п. СН ₃ СООН—1п. ВаСl ₂ —Н ₂ О—0,16п. СН ₃ СООН	Трохи каламуті	—	0,256	—
11	" 0,16 п. СН ₃ СООН—1п. СаСl ₂ —Н ₂ О—0,16 п. СН ₃ СООН	—	—	0,280	—
12	Визначено за Гедройдом по NaCl . . .	Орг. реч.	—	0,159	—
13	" місткість по сумі катіонів . . .	—	—	0,212	—

Таблиця 20.

Дослід № 1, промито 250 см. ВаСl ₂					Дослід № 2, промито 500 см. ВаСl ₂					Місткість на 100 гр. гр. на Са
Порції в см.	Лугув. у см. 0,01п. НСl			Визнач. Ва ⁺⁺ Перелік на Са ⁺⁺	Порції в см.	Лугув. см. 0,01п. НСl			Визначено Ва ⁺⁺ Перелік на Са ⁺⁺	
	Загальна	СО ₃ ^{''}	НСО ₃ [']			Загальна	СО ₃ ^{''}	НСО ₃ [']		
500	32,0	—	32,0	0,0153	500	32,0	—	32,0	0,0194	№ 1. 0,168
500	29,4	—	29,4	0,0032	500	27,0	6,0	21,0	0,0023	№ 2. 0,199
500	16,0	—	16,0	0,0013	500	25,0	10,0	15,0	—	
500	18,0	—	18,0	0,0010	500	24,4	12,8	11,6	0,0010	

Наведені числа стверджують, що: 1) лугуватість у 3—4 півлітрі мало різниться; 2) збільшення розчину ВаСl₂ викликало утворення ВаСО₃ і з'явлення нормального карбонату; 3) повний збіг розчинного барію в 4 півлітрі дослідів 1 та 2 4); в першому півлітрі визначений Ва дорівнює пересічному числу; 5) при 250 см. ВаСl₂ неповне вищиснення катіонів вб'їрного комплексу.

Про дослід № 3 можна буде навести повніший матеріал, бо тут довго промивали водою наважку, тобто частково вивчали процес гідролізу. Визначення виконали так: спочатку звільнили наважку ґрунту від лишків ВаСl₂, для чого досить ретельно промили крайкі, а потім промили наважку дистильованою водою до зменшення

реакції на Cl^- ; так промили 1000 см. води, а після цього розпочали збирати фільтрат порційно по 500 см. і аналізували кожну порцію зокрема. Закінчили промивати на 8 півлітрі. Числа аналіз наводимо на таблиці 21 (у ‰ на 500 см. розчину, коли промивали наважку в 10 гр. гр.).

Таблиця 21.

Порційне відмивання водою фізично-адсорбованого барію.

Дослід 2.

№№ порцій	Порції в см.	Лугуватість у см. 0,01п. HCl			Cl^-	Ba^{++}	Визначено Ba^{++}	Визначено Ca^{++}
		Загальна	CO_3^{--}	HCO_3^-			Перелік на Ca^{++}	
1	500	27,4	Сліди	27,4	0,00032	0,0092	0,0027	0,0003
2	500	21,0	"	21,0	0,00032	0,0068	0,0021	0,0003
3	500	23,0	"	23,0	0,00032	0,0089	0,0026	0,0003
4	500	21,0	"	21,0	0,00032	0,0087	0,0025	Невизн.
5	500	33,4	"	33,4	0,00195	0,0081	0,0024	0,0003
6	500	32,4	"	32,4	0,0032	0,0060	0,0017	Невизн.
7	500	24,0	Немає	24,0	Немає	0,0063	0,0018	"
8	500	20,0	"	20,0	"	0,0065	0,0019	0,0003

Даві досліді з промиванням водою (якої рН 5, 8—6) свідчать, що за лабораторних умов користуватися реакцією на Ba^{++} , щоб знайти закінчення відмивання BaCl_2 , немає підстав, бо, перейшовши певну межу, можна натрапити на гідроліз вбірного комплексу, вимивання увібраного барію й перехід його в фільтрат. Д. Аскіназі досить обережно ставить це питання в останній роботі (5) і майже відкидав у попередній (4).

Виразно кількісне виявлення гідролізу спостерігаємо з 6 півлітру, але і в перших півлітрах можливо вже частково зачеплено барій вбірного комплексу. Кількість кальцію постійна; його небагато; при вилічуванні взято на увагу поправку на воду. Кількість хлору майже без змін, відхилення в 5 півлітрі можна пояснити тим, що десь залишилось його більше, а потім вимили. Лугуватість розчину мінялася від часу, витраченого на промивання, та відповідних лабораторних обставин, оскільки роботу виконано де є CO_2 .

Продовжувати відмивання не можна було, бо з'явилася в невеликій кількості каламуть. Увібраний Ba витискували розчином 1п. NaCl в 4 півлітрах. Наслідки аналізу на таблиці № 22.

З наведених чисел можна зробити такі висновки: 1) місткість визначена по BaCl_2 у формі BaSO_4 дає перебільшені результати проти визначення Ba у формі BaCrO_4 , число 0,236 близьке до визначення місткості по 1п. CaCl_2 , 2) порівняння чисел місткості дослідів 2 та 3 дає розходження мало не 9,5%, що й зрозуміло, коли взяти до уваги довге промивання водою наважки № 3, 3) підчас витискування увібраного Ba розчином 1п. NaCl трапилася затримка в № 3, через набу-

Насичення наважки 1000 сст. BaCl_2 .

Дослід 3.

Порції в сст.	Лугуватість у сст. 0,01 п. HCl			Визначено Ba у формі BaCrO_4	Визначено Ba у формі BaSO_4	Місткість на 100 гр. гр. на Ca
	Загальна	CO_3''	HCO_3'			
500	22,0	—	22,0	0,0163	0,0210	1 півлітр 0,163—0,210
500	30,0	12,0	18,0	0,0045	0,0084	Пересічне число 0,171—0,236
500	30,0	12,0	18,0	0,0035	0,0047	
500	39,5	12,30	27,20	0,0024	0,0035	

зв'язання колоїдів, а тому й лугуватість тут, порівнюючи з № 1 та 2 збільшена в 3—4 півлітри, а тому треба прагнути якнайшвидше виконувати визначення, щоб уникнути подібних ускладнень.

Чи зміняє числовий показник місткості попереднє оброблення наважки 1п. NaCl в кількості 2000 сст., може ілюструвати приклад викладений у вигляді чисел на таблиці 23 (у $\%$ на 10 гр. гр.).

Таблиця 23.

Вплив 1п. NaCl на місткість.

Дослід 4.

Порції в сст.	Лугуватість у сст. 0,01п. HCl			Перелік на Ca			Місткість 100 гр. гр. на Ca
	Загальна	CO_3''	HCO_3'	BaCrO_4	BaSO_4	Ca	
				1	2	3	
500	41,4	24,0	20,4	0,0208	0,0234	0,0019	1 півлітр 1) 0,208, 2) 0,234 3) 0,227
500	48,0	34,0	14,0	0,0040	0,0052	0,0006	
500	46,4	21,2	25,2	0,0031	0,0037	0,0005	1) 0,186, 2) 0,212, 3) 0,206
500	42,4	24,0	18,4	—	—	—	

На таблиці 23 треба звернути увагу на підвищення лугуватості та місткості по BaCl_2 , де визначали Ba у формі BaSO_4 ; це визначення треба було знайти для порівняння раніш одержаних наслідків за місткість цього ґрунту (59). Найбільше барію і кальцію перейшло в розчин у першому півлітрі, а потім числа вже близькі між собою. Незначна кількість розчинного кальцію у 2 та 3 півлітрі з'ясовується невеликою кількістю CaCO_3 в цьому ґрунті. У примітці ми навели числа місткості так: 1) визначено в формі BaCrO_4 , 2) у формі BaSO_4 та 3) після відокремлення барію визначили в тому самому фільтраті кальцій, кількісне значення якого й додали до барію. Впливу NaCl на зміни місткості не помічаємо.

За порційне вимивання барію і кальцію є ще в нас приклад з цим самим ґрунтом (дослід 5), але наважку якого промивали 30 днів

водою (2500 см.), потім визначали порційно увібрані Ca і Mg (2000 см. NaCl), насичали цю саме наважку 500 см. BaCl₂ і відмивали водою фізично-адсорбований барій і тільки тоді витискували барій 1п. NaCl; числа аналізи наводимо на таблиці 24.

Таблиця 24.

Вплив води на місткість.

Дослід 5.

Порції в см.	Лугуватість у см. 0,01п. HCl			Перелік на Ca ⁺⁺ , визн. в формі			Місткість на 100гр. гр. на Ca ⁺⁺
	Загальна	CO ₃ ^{''}	HCO ₃ [']	BaCrO ₄	BaSO ₄	Ca	
				1	2	3	
500	21,7	—	21,7	0,0133	0,0146	0,0008	1 півлітр, 1) 0,133, 2) 0,146, 3) 0,141
500	20,2	17,0	3,2	0,0021	0,0031	0,0002	Пересічне число 1) 0,132, 2) 0,143, 3) 0,138
500	25,2	19,4	5,8	0,0011	0,0017	0,0002	
500	23,9	12,4	11,5	—	—	—	

Дані дослід 5 цілком стверджують про утворення увібраного кальцію поруч з барієм та зниження місткості від довгого промивання водою, порівнюючи з дослідом 4.

Що до визначення місткості по 1п. CaCl₂, то ми виконали дослід — 6 та 7 так: спочатку насичали наважки ґрунту 500 см. CaCl₂, потім водою відмили фізично-адсорбований Ca до реакцій на Cl['], і витиснули 1п. NaCl увібраний Ca (розчини 1 та 2 півлітрів були трохи забарвлені, але 3 та 4 майже прозорі). Числа аналізи наводимо на таблиці 25 і 26.

Таблиця 25.

Місткість по CaCl₂

Дослід 6.

Порції в см.	Лугуватість у см. 0,01п. HCl			Перелік см HCl на Ca ⁺⁺	Визначено Ca ⁺⁺	Ca ⁺⁺ з погр. на CaCO ₃	Місткість на 100 гр. гр. на Ca ⁺⁺
	Загальна	CO ₃ ^{''}	HCO ₃ [']				
500	20	—	20	0,0038	0,0213	0,0175	1 півлітр 0,213
500	18	—	18	0,0036	0,0040	+ 0,0004	1 „ поправка на CaCO ₃ 0,175
500	16	—	16	0,0032	0,0040	+ 0,0008	Пересічне число 0,221
500	12	—	12	0,0022	0,0024	+ 0,0002	„ погр. на CaCO ₃ 0,189

Дані дослід 6 цікаві з багатьох міркувань: 1) незначна лугуватість, порівнюючи з попередньо-описаними дослідями, де використовували BaCl₂, 2) відсутність нормального карбонату, 3) перелічений кальцій по см. HCl наближається до дійсно визначеного числа, 4) місткість по CaCl₂ підвищена проти визначення по BaCl₂, бо в останньому випадку не цілком витиснув барій катіони з вібраного

комплексу, 5) при визначенні місткості по CaCl_2 маємо переважно справу тільки з CaCO_3 , бо MgCO_3 легко розчиняється в in. NaCl і минаємо утворення BaCO_3 , 6) пересічне число 34 півлітрів, коли останньому обрати кальцій за карбонатний, майже дорівнює місткості по 1-му півлітру.

Щоб ствердити наслідки дослідів, ми виконали додатково аналізу № 7, де й одержали такі числа (табл. 26 у %% на 10 гр. гр.).

Таблиця 26.

Місткість на CaCl_2

Дослід 7.

Пор- ції в сст.	Лугуватість у сст. 0,01n HCl			Перлік сст HCl на Ca^{++}	Визначено. Ca^{++}	Ca^{++} з погр. на CaCO_3	Місткість на 100 гр. гр. на Ca^{++}
	За- галь- на	CO_3^{--}	HCO_3^-				
500	21,6	—	21,6	0,0042	0,0230	+ 0,0188	1 півлітр 0,230
500	18,4	Сліди	18,4	0,0036	0,0029	— 0,0007	1 „ поправ. на CaCO_3 0,188
500	15,0	4	11,0	0,0029	0,0021	— 0,0008	Пересічне 0,217
500	13,8	4	9,8	0,0027	0,0021	— 0,0006	„ з погр. на CaCO_3 0,163

Числа досліді 7 стверджують можливість визначати місткість, коли брати число кальцію першого літру з поправкою на CaCO_3 .

Щоб закінчити розгляд фактичного матеріалу щодо місткості, визначеної після руйнації карбонатів 0,16n. CH_3COOH , то треба сказати, що одержали збільшений числовий показчик, бо коли відмивали фізично-адсорбований Ba і Ca , то з'явилася каламуть, а в наслідок— не повне відо. ремлення BaCl_2 і CaCl_2 .

Як доповнення до визначення місткості ми наводимо ще числа по in. NaCl , виготовляючи водяну витяжку з відношенням 1:10 Місткість по NaCl зменшена, не зважаючи на зниженість показчика H^+ в цих ґрунтах, бо і в даному випадку доводиться сностерігати, що ґрунт адсорбував частину натрію, який не перейшов в розчин, підчас виготовлення водяної витяжки.

По сумі катіонів для карбонатних ґрунтів місткість дорівнюється на 100 гр. гр.-на Ca^{++} —0,214%, її визначали так: Ca і Mg за змінним способом Hissink'a, Na — K по 1,16n. CH_3COOH , а NH_4 витискував Na in. NaCl в кількості 500 сст.:

Ca	Mg	Na	K	NH_4	Сума катионів.	Місткість на Ca^{++}	
						BaCl_2	CaCl_2 1)
0,032	0,033	0,128	0,017	0,002	0,212	0,199	0,219

1) Пересічне двох визначень (0,221 і 0,217).

Спостерігаємо наближення результатів визначення місткості по CaCl_2 , BaCl_2 і сумі катіонів, бо ґрунт мав невелику кількість CaCO_3 .

Розглянувши дані аналіз дослідів IV серії, можна підбити й коротенькі підсумки: 1) виразно виявлено, що досить промити 500 см. 1п. BaCl_2 , щоб витиснути увібрані основи, коли промиваємо ґрунт від руки. 2) не треба довго промивати наважку водою, бо спостерігається гідроліз вбiрного комплексу—треба закінчувати відмивання фізично-адсорбованого Ba або Ca до реакції на Cl^- ; 3) коли витискуємо увібраний барій 1п. NaCl , то поруч витискуємо й увібраний кальцій; іншими словами, місткість по BaCl_2 в карбонатних ґрунтах може не відповідати дійсному стану речей за тих умов роботи, що її переводять в лабораторній практиці; 4) коли витискуємо увібраний барій або кальцій, то не треба припускати затримки в промиванні, бо це все негативно відбивається потім на результатах роботи; 5) виконані досліді серії IV з BaCl_2 і CaCl_2 стверджують попередній висновок, що кількість увібраного барію або кальцію в першому півлітрі збігається з пересічно виліченим числом, 6) насичення наважки ґрунту 1п. CaCl_2 дає певніший показчик місткості ніж BaCl_2 , а до того й прискорення визначення; 7) вилічування місткості за показчиком 1 півлітру з поправкою на карбонати при дослідіх IV серії не стверджене, бо одержуємо знижені числа, що наближаються до місткості по BaCl_2 , 8) користуватися соляною кислотою в концентрації 0,05 п. немає змоги для яєного сірого солонцю; розчин 0,16п. CH_3COOH не дав певних наслідків, бо пішла каламуть, коли відмивали фізично-адсорбовані Ba і Ca, 9) місткість, вилічена по сумі катіонів, наближається до визначення по 1п. CaCl_2 , коли прийняти показчик увібраного Na за 0,128 10) порівнювати місткість, вилічувану по сумі катіонів і визначену по нормальних розчинах можна буде певно тоді, як опрацюємо детально методи визначати зокрема кожен катіон у вбiрному комплексі карбонатних ґрунтів, 11) наближення показчиків місткості по CaCl_2 та BaCl_2 спостерігаємо тому, що ґрунт мало карбонатний (тут кальцію може бути в розчині в невеликій кількості, що й стверджено певними визначеннями так у фільтраті водяної витяжки, як і в розчині, де визначали барій), 12) лугуватість фільтрату вивчали титруванням при фенол-фталеїні і метиль-оранжі; кількість її варіанту є, головне, залежно від темпу промивання, рН розчину (BaCl_2 , CaCl_2 , NaCl), яким витискуємо катіон, 13) попереднє довгочасне промивання водою наважки позначилось зменшенням місткості вбiрного комплексу, але зате оброблення наважки NaCl не позначилось на показчику місткості в карбонатах ґрунтах.

V серія. Сумішки чорноземлі з CaCO_3 і MgCO_3 .

Щоб досягти певних висновків щодо визначення місткості в карбонатних ґрунтах, ми виконали низку дослідів з штучними сумішками карбонатів і чорноземлі, а також вивчали розчинність карбонатів під

впливом 1п. NaCl і BaCl₂. Це питання ще раніше порушено в роботі Бобка-Аскіназі (6); правда, названі автори мали в своєму розпорядженні дуже обмежений числовий матеріал, а тому й зроблено такий висновок, що добавка CaCO₃ в умовах їхньої роботи не впливає на місткість.

Для вивчення цього питання було взято зразки суглинястої чорноземлі Харківської Дослідної Станції і деградовану чорноземлю Білоцерківської Досл. Стац., додавши до цього ще досліді з чистими препаратами CaCO₃, MgCO₃ та BaCO₃ (Merke pro analysi). Технічно ми виконали так роботу. Оскільки попередні досліді нас запевнили за утворення BaCO₃ і його розчинність в NaCl, то цікаво було це питання повніше й глибше порушити, а для цього брали наважку ґрунту в 10 гр. (маючи на увазі абс. сух. гр.) і прибавляли до наважки CaCO₃ і MgCO₃ в кількості 0,1 і 1 гр. Ми навмисне брали таку кількість карбонатів, щоб порівняти з ґрунтами, що мають, наприклад на 100 гр. від 1 до 10 гр. CaCO₃.

Суміш, що складалася з 10 гр. гр. і 1 гр. CaCO₃ і MgCO₃, було промито 5500 см. BaCl₂, аж поки якісно зменшилася реакція на Са⁺⁺; потім відмивали фізично-адсорбований барій водою протягом 10 день, слідкуючи за припиненням реакції на Ва⁺⁺. Реакція на Cl⁻ спостерігалася лише перші 2 дні. Увібраний барій витискували розч. 1п. NaCl, промивали порційно по 500 см., а в порціях фільтрату визначали CO₃^{''}, HCO₃['], барій у формі BaCrO₄, BaSO₄ та Ca і Mg. Наслідки визначення наводимо на двох окремих таблицях 27 і 28 (у % на 10 гр.).

Таблиця 27.

Дослід 1. Суглиняста чорноземля + 1 гр. CaCO₃.

Порції в см.	Лугуватість у см. 0,01н. HCl.			Перелік см HCl на Са ⁺⁺	Перелік на Са ⁺⁺			Місткість на 100 гр. гр на Са ⁺⁺
	Загальна	CO ₃ ^{''}	HCO ₃ [']		BaCrO ₄	BaSO ₄	Ca	
					1	2	3	
500	21,0	—	21,0	0,0041	0,0721	0,0779	0,0025	1 Півлітр ¹⁾ 0,721 ²⁾ 0,779 ³⁾ 0,746
500	52,4	38,0	14,4	0,0101	0,0156	0,0194	0,0008	„ з поправкою на карбонати ¹⁾ 0,680, ²⁾ 0,738.
500	58,4	30,8	27,6	0,0113	0,0127	0,0137	0,0005	³⁾ 0,705
500	57,6	28,8	28,8	0,0111	0,0098	0,0129	0,0005	Пересічне ¹⁾ 0,710, ²⁾ 0,723 ³⁾ 0,722

Числовий матеріал дає право на такі твердження: 1) збільшена лугуватість, коли витискували увібраний Ва розч. NaCl утворилася в наслідок розчинності BaCO₃, що набрав особливих властивостей легко розчинятися в NaCl, після довгочасного промивання водою, 2) перелік см HCl на Ва (перелічено на Са⁺⁺) дає близькі числа в 3—4 півлітрах до барію, що його визначили в формі BaCrO₄, 3) розходження між визначенням Ва у формі BaCrO₄ і BaSO₄ тут невеликі,

бо мало розчинного кальцію, 4) у першому півлітрі чимале зменшення карбонатів, що цілком стверджують висновки Gehring'a (3435).

Одночасно ми проаналізували й фільтрат досліду № 2.

Таблиця 28.

Дослід № 2. Суглиняста чорноземля + 0,1 гр. CaCO₃.

Порції в ссм	Лугуватість у ссм 0,01п. HCl			Перелік ссм HCl на Са ⁺⁺	Перелік на Са ⁺⁺		Місткість на Са ⁺⁺
	Загальна	CO ₃ ^{''}	HCO ₃ [']		BaCrO ₄	Внесено поправку на CaCO ₃	
500	47,0	2,0	45,0	0,0091	0,0778	+ 0,0087	Пересічне число 0,786 " з поправкою 0,702 1 півл. 0,778 " " з попр. 0,687
500	31,0	4,0	27,0	0,0060	0,0058	- 0,0002	
500	21,0	6,0	15,0	0,0041	0,0046	+ 0,0005	
500	11,4	6,0	5,4	0,0022	0,0032	+ 0,0010	

Додавши до наважки 0,1 гр. CaCO₃, промили наважку 1000 ссм BaCl₂, а фізично-адсорбований барій відмивали до реакції на Cl⁻. Показники місткості досліду 1 і 2 досить близькі, але досить гострі різниці щодо розчинності барію у 2,3 та 4 півлітрах, т. б. спостерігаємо, що в № 2 менше утворилося BaCO₃, хуткіше промивається розчин, та що максимум загальної лугуватості в першому півлітрі, а нормального карбонату потроху більше донизу.

Таким самим способом було виконано ще дослід 3 та 4 з сумішкою, але добавляли MgCO₃, барій визначали у формі BaSO₄, а в окремій порції спробували визначити окремо ще й магній. Кількість магнію була мала, але всеж достатня, щоб ствердити наявність магнієвих сполук у фільтраті, що його одержали підчас промивання 1п. NaCl.

Таблиця 29.

Дослід 3. Суглиняста чорноземля + 1,0 гр. MgCO₃.

Порції в ссм	Луговат. у ссм 0,01п. HCl			Перелік HCl на Са ⁺⁺	Перелік на Са ⁺⁺		Місткість на 100 гр. гр. на Са ⁺⁺
	Загальна	CO ₃ ^{''}	HCO ₃ [']		BaSO ₄	Внесено поправку на CaCO ₃	
500	39,2	—	39,2	0,0076	0,0672	+ 0,0596	1 півл. 0,672 " з поправ. . . 0,596 Пересічна . . . 0,719 з поправк. . . 0,659
500	39,0	26,0	13,0	0,0076	0,0130	+ 0,0054	
500	46,4	20,8	25,6	0,0090	0,0109	+ 0,0019	
500	52,4	30,8	21,6	0,0102	0,0064	- 0,0038	

З окремих зауважень про дослід 3 треба сказати за збільшення лугуватості в 3 та 4 півлітрах, що нагадує досл. 1, протилежно № 2 та 4, особливо впадає в око, коли порівнювати № 1—3 та 2—4, бо в № 2—4, якраз спостерігаєм максимум лугуватості у 1—2 півлітрі та зниження її в 3—4.

Дослід 4. Суглиняста чорноземля + 0,1 гр. MgCO₃.

Пор- ції в сст	Лугуват. у сст 0,01n HCl			Перелік HCl на Ca	Перелік. на Ca		Місткість на 100 гр гр. на Ca
	Загальна	CO ₃ '	HCO ₃ '		BaSO ₄	Внесено поправку на CaCO ₃	
				Ca			Ba
500	43,0	6,0	37,0	0,0084	0,0808	0,0724	1 півлітр. . 0,808
500	29,0	6,0	23,0	0,0056	0,0060	+ 0,0004	„ з поправ. 0,724
500	24,0	8,0	16,0	0,0047	0,0049	+ 0,0002	Пересічне . 0,776
500	17,4	10,0	7,4	0,0034	0,0047	+ 0,0013	„ з поправ. 0,743

Визначена місткість вбірною комплексу в суглинястій чорноземлі без суміші CaCO₃ по 1n. BaCl₂ дорівнює мало не 0,8%, а в дослідях 1, 2, 3 та 4 знижена. Подібне розхолодження в числах можна з'ясувати неповною заміною кальцію і магнію вбірною комплексу на барій при лугуватій реакції (розчинність CaCO₃ MgCO₃) та гідролізом комплексу, коли довго промивали водою наважку № 1 та 3; до сказаного ще треба додати, що на результати досліду впливає і спосіб вилічування числа місткості, бо розчинність карбонатів після довгочасного промивання водою збільшується в 2, 3 та 4 півлітрах, а в 1 півлітрі на місце барію частково вступає кальцій.

Щоб з'ясувати частину твердженнь, що виникли в процесі роботи, ми виконали досліди з чистими препаратами CaCO₃, MgCO₃, та BaCO₃. Наважка карбонатів в 1 гр. промили 1 n. BaCl₂ і визначали в фільтраті CO₃' , HCO₃' та Ca, Mg або Ba, а ту ж саму наважку промивали дистильованою водою з рН 6,8—7,0 до реакції на Cl', а потім витискували Ca і Mg або Ba розчином 1 n. NaCl.

Наважку CaCO₃, досл. 5 промивали від руки 1n. BaCl₂, визначали CO₃' , HCO₃' , барій та кальцій і знайшли, що в 1 та 2 півлітрі лугуватість фільтрату мало різниться, а кількість кальцію досить збільшується, що стверджують числа таблиці 31.

Таблиця 31.

Дослід 5. Препарат CaCO₃—1 гр.

Пор- ції в сст	Лугуватість у сст 0,01 n. HCl				Перелік сст. HCl на Ca	Визначено Ca	Визн. BaCrO ₄	± Різ- ниця	Перелік сст HCl на Ba (Примітка)
	Роз- чин	Загаль- на	CO ₃ '	HCO ₃ '					
500	BaCl ₂	7,0	4,0	3,0	—	0,1020	—	—	0,0046
500	BaCl ₂	9,0	4,0	5,0	—	0,1012	—	—	0,0059
500	NaCl	40,0	18,0	22,0	0,0078	—	0,0046	— 0,0032	—
500	NaCl	45,0	36,0	9,0	0,0087	—	0,0048	— 0,0039	—
500	NaCl	48,0	48,0	—	0,0093	—	0,0049	— 0,0044	—

Наведені числа свідчать, про утворення BaCO₃ про розчинність в 3, 4 і 5 півлітрах поруч із BaCO₃ і CaCO₃.

Щодо абсолютної кількості визначеного кальцію, то треба зауважити, що під час промивання 1п. $BaCl_2$ наважки одержуємо в наслідок великий осад $BaCrO_4$, що адсорбує певну кількість і кальцію, який дуже важко потім вимивати. Кількість барію, що його визначили у 3, 4 і 5 півлітрі (таб. 31), майже постійна, а лугуватість трохи різниться і має виявлену тенденцію: збільшення бікарбонатів у перших півлітрах, а в останньому лише наявність нормального карбонату.

Дослід № 6 виконали за скороченою схемою: тут тільки визначили CO_3'' , HCO_3' та Ва визначений у формі $BaSO_4$.

Таблиця 32.

Дослід № 6. Препарат $MgCO_3$ —1 гр.

Порції в ссн	Лугуватість у ссн 0,01п. HCl				Перелік ссн HCl на Ca''	Визнач. $BaSO_4$ Перелік на Ca''	Різниця + —	Перелік ссн HCl на Ва'' (Примітка)
	Розчин	Загальна	CO_3''	HCO_3'				
500	$BaCl_2$	6,5	1,0	5,5	—	—	—	I півлітр 0,0048
500	$BaCl_2$	7,0	2,0	5,0	—	—	—	II 0,0046
500	NaCl	82,0	82,0	—	0,0160	0,0161	+ 0,0001	
500	NaCl	50,0	50,0	—	0,0097	0,0088	— 0,0009	
500	NaCl	48,0	48,0	—	0,0094	0,0074	— 0,0020	

Дані дослідів стверджують, що розчинність $BaCO_3$ найбільша в першому півлітрі, бо тут трапилася затримка в промиванні. Карбонати виявлено тільки нормальні. Цікаві показники визначеного Ва'' (переліч. на Ca'') і виліченого по ссн HCl в дослідях 5 і 6 тим, що можна спостерігати розчинність виключно $BaCO_3$ в першому півлітрі й поступове збільшення $MgCO_3$ в 2 та 3 півлітрах.

Маючи на оці розходження між числами визначеного барію і переліченого по ссн HCl, коли промивали препарати $CaCO_3$ і $MgCO_3$ розч. $BaCl_2$, та попередні наші висновки про розчинність в ґрунтах $BaCO_3$, ми й виконали дослід № 7, де взяли наважку в 1 гр. $BaCO_3$ і промили порційно 1500 ссн 1 п. NaCl.

Таблиця 33.

Дослід 7. Препарат $BaCO_3$ —1 гр.

Порції в ссн	Лугуват. у ссн 0,01п. HCl			Перелік ссн HCl на Ва''	Визнач. Ва''	Різниця + —	Перелік Ва'' на Ca''
	Загальна	CO_3''	HCO_3'				
500	25,5	17,0	8,5	0,0168	0,0163	— 0,0005	0,0047
500	27,0	18,0	9,0	0,0178	0,0179	+ 0,0001	0,0052
500	27,0	18,0	9,0	0,0178	0,0179	+ 0,0001	0,0052

Числа стверджують: а) що розчинність $BaCO_3$ за умов нашого дослідів майже постійна, б) зміни в кількості лугуватих сполук щільно

зв'язані з визначенням барієм, в) розчинність BaCO_3 , за умов досліду № 7 і раніш описаних різна, що залежить від умов роботи, реакції NaCl , кількості BaCO_3 , середовища ґрунту тощо.

Коли виконали досліди 1, 2, 3, 4 з суглинястою чорноземлею Х. Дос. Ст. та дослід 5, 6 і 7 з чистими препаратами, то було повторено схему з сумішками. Але для досліду взяли деградовану чорноземлю з Б.-Церкви. До наважок в 10 гр. ґр. добавляли 1,0 і 0,1 гр. CaCO_3 та по 0,1 гр. MgCO_3 і BaCO_3 , промивали їх 1000 смт розчину 1п. BaCl_2 , відмили водою фізично-вбирний барій і визначили порційно увібраний барій, витискуючи його 1п. NaCl . Підчас відмивання водою до реакції на Cl' з'явилася каламуть у всіх наважках.

Таблиця 34.

Дослід 8. Деградована чорноземля + 1 гр. CaCO_3 .

Пор- ції в сст	Лугуватість у сст 0,01п. HCl			Перелік сст HCl на Са ^{..}	Визнач. BaCrO_4 Перелік на Са ^{..}	Різ- ниця + —	Місткість на 100 гр. гр. на Са ^{..}
	Загальна	CO_3''	HCO_3'				
500	45,4	22,8	22,6	0,0088	0,0363	+ 0,0275	1 півлітр. . . . 0,363 1 „ з поправк. 0,279
500	42,4	24,8	17,6	0,0083	0,0062	— 0,0021	Пересічне чис. 0,349
500	38,4	30,8	7,6	0,0075	0,0044	— 0,0031	
500	33,4	26,0	7,4	0,0065	0,0040	— 0,0025	

Числа 7 графи досить яскраво стверджують неможливість вносити в таких випадках поправку на карбонати та зниження показника місткості, порівнюючи з нормальним визначенням по 1п. BaCl_2 .

Таблиця 35.

Дослід 9. Деградована чорноземля + 0,1 гр. CaCO_3 .

Пор- ції в сст	Лугуватість у сст 0,01п. HCl			Перелік сст HCl на Са ^{..}	Визнач. BaCrO_4 Перелік на Са ^{..}	Різ- ниця + —	Місткість на 100 гр. гр. на Са ^{..}
	Загальна	CO_3''	HCO_3'				
500	38,0	8,0	30,0	0,0074	0,0358	0,00284	1 півлітр. . . . 0,358 1 „ з поправк. 0,284
500	22,5	9,0	13,5	0,0044	0,0033	— 0,0011	Пересічне чис. 0,348
500	21,0	10,0	11,0	0,0041	0,0029	— 0,0012	
500	16,0	6,0	10,0	0,0031	0,0024	— 0,0008	

Умови виконання дослідів 8 та 9 були в цілому однакові, а тому, порівнюючи числа аналіз, можна виразно помічати ролю прибавленого CaCO_3 в 1,0 і 0,1 гр. на зміни в кількості розчинного BaCO_3 та коливання лугуватості. Лугуватість розчину зменшується донизу в обох дослідях, а нормальний карбонат досягає найбільшого виявлення у 3 півлітрі.

Показчик місткості вбірного комплексу досл. 8 та 9 близький. У досліді 10 добавляли до наважки 0,1 гр. $MgCO_3$ і промивали разом з № 8, 9, 11. Наслідки аналізу наводимо на таблиці № 36.

Таблиця 36.

Дослід 10. Деградована чорноземля + 0,1 гр. $MgCO_3$

Порції в ссм.	Лугуватість в ссм. 0,01n. HCl			Перелік ссм. HCl на Ca..	Визнач. $BaCrO_4$		Різниця ±	Місткість на 100 гр. гр. на Ca..
	Загальна	$CO_3^{''}$	HCO_3'		Перелік на Ca..			
500	50,4	8,0	42,4	0,0098	0,0427	0,0329	+ 0,0329	1 півлітр 0,427
500	28,0	8,0	20,0	0,0054	0,0053	0,0001	- 0,0001	1 „ з поправкою 0,329
500	25,0	8,0	17,0	0,0049	0,0051	0,0002	+ 0,0002	Пересічне число . . . 0,384
500	20,5	5,0	15,5	0,0040	0,0049	0,0009	+ 0,0009	„ з поправкою 0,340

Коли витискували увібраний Ba 1n. NaCl, то розчин був трохи забарвлений гумозними сполуками, але це на визначення не впливало. Числові показники досліду 10 дають нам змогу звернути увагу на те, що в разі прибавки $MgCO_3$, порівнюючи з $CaCO_3$: 1) збільшується лугуватість розчину, 2) збільшується увібраного барію в досліді 10 проти № 9 що можна з'ясувати підвищенням лугуватости та повнішою розчинністю $MgCO_3$ в 1n. $BaCl_2$ і NaCl, 3) помічаємо частіше збіг переліченого й визначеного барію (або його перелік на кальцій), 4) показчик місткості досл. 10 близький до визначеного числа по $BaCl_2$ без добавки карбонатів.

Останній дослід № 11 виконано з сумішшю: деградована чорноземля + 0,1 гр. $BaCO_3$. Тут знаходимо, проти № 8, 9, 10, зменшену лугуватість, відсутність нормального карбонату і близький збіг чисел переліченого по ссм. HCl і визначеного барію.

Таблиця 37

Дослід 11. Деградована чорноземля + 0,1 гр. $BaCO_3$

Порції в ссм.	Лугуватість у ссм. 0,01n HCl			Перелік ссм. HCl на Ba..	Визнач. $BaCrO_4$		Різниця ±	Місткість на 100 гр. гр. на Ca..
	Загальна	$CO_3^{''}$	HCO_3'		Перелік на			
					Ba..	Ca..		
500	24,0	—	24,0	0,0158	0,1280	0,0373	+ 0,1122	1 півлітр 0,373
500	19,0	—	19,0	0,0115	0,0119	0,0034	+ 0,0004	1 „ з поправкою 0,300
500	14,0	—	14,0	0,0092	0,0092	0,0026	± 0	Пересічне число . . . 0,370
500	10,0	—	10,0	0,0066	0,0070	0,0021	+ 0,0004	

Дослід 11 наявно довів нам, що коли маємо справу тільки з одним катіоном, то вилічувати карбонати, згідно з показниками лугуватости ссм. HCl теж не можна, бо хоч числа барію, виліченого по ссм. HCl і дійсно визначеного часом і збігаються, але тут ще треба взяти на увагу те складне середовище ґрунту, що в ньому відбуваються ці реакції.

Загальні зміни, що трапилися в показниках місткості суглинястої чорноземлі Х. Дос. Ст. і деградованої чорноземлі Б. Ц. наводимо на таблиці 38 (у % на 100 гр. гр.).

Таблиця 38

Місткість вбірного комплексу.

№ дослід.	О Б Р О Б Л Е Н Н Я	З'явлення каламуті	Місткість на Са ⁺⁺	
			%	Відносно
1	Наважка ґрунту — 1,0 гр. СаСО ₃ , 5500 ссм. ВаСl ₂ + 10 день Н ₂ О, NaCl	Немає.	0,721	89,6
2	Наважка + 0,1 гр. СаСО ₃ , 1000 ВаСl ₂ — до реакц. на Сl' + NaCl	"	0,786	97,0
3	Наважка + 1 гр. MgСО ₃ — 5500 ссм. ВаСl ₂ — 10 день Н ₂ О + NaCl	"	0,719	88,8
4	Наважка + 0,1 гр. MgСО ₃ — 1000 ссм. ВаСl ₂ — Н ₂ О до Сl' + NaCl	"	0,776	95,8
5	Промито 1п. ВаСl ₂ — Н ₂ О до Сl' + 0,05 п. HCl	"	0,810	100,0
8	Наважка гр. + 0,1 гр. СаСО ₃ — 1000 ссм. ВаСl ₂ — Н ₂ О до Сl' + NaCl	Слiди калам	0,349	94,8
9	Наважка гр. + 0,1 гр. СаСО ₃ — 1000 ссм. ВаСl ₂ , Н ₂ О до Сl' + NaCl	"	0,348	91,9
10	Наважка гр. + 0,1 гр. MgСО ₃ — 1000 ссм. ВаСl ₂ — Н ₂ О до Сl', NaCl	"	0,384	101,3
11	Наважка гр. + 0,1 гр. ВаСО ₃ — 1000 ссм. ВаСl ₂ — Н ₂ О до Сl' + NaCl	Збільшена	0,370	97,6
—	Промито Н ₂ О, а потім 1п. ВаСl ₂ — Н ₂ О до реакції на Сl', 0,05п. HCl	Немає	0,379	100,0

Підсумовуючи дані дослідів V серії, можна сказати: 1) що під впливом довгого промивання 1п. ВаСl₂ наважок ґрунту з прибавкою 1 гр. СаСО₃ і MgСО₃ місткість вбірного комплексу знижується від 5,2 (№ 8) до 11,4% (№ 1), а тому, коли пригадати попередні висновки за карбонатні ґрунти, то буде зрозуміло, що при наявності карбонатів розчин 1п. ВаСl₂ не витискує всієї наявності катіонів, а потім, коли промиваємо водою, то частково замінюється на Са⁺⁺. Певна частина похибки ще залежить і від повноти витискування барію з вбірного комплексу 1 п. NaCl та способу вилічування показчика місткості. Коли наважку ґрунту з сумішкою СаСО₃ і MgСО₃ промили 1000 ссм. ВаСl₂ (тобто прискорили витиснення катіонів) і промивали водою до реакції на Сl', то спостерегли зниження в 3,0, 4,2, 2,4, 1,3% і тільки в № 9 розходження в 8,1%, коли порівнювати з штандартним визначенням для деградованої чорноземлі Б. Ц. Цікаво підкреслити, що домішка ВаСО₃ майже не вплинула на показчика місткості, виліченого з 4 порцій, як пересічне число. Внесення поправки на СаСО₃ викликало гостре зниження показчика місткості.

2) За умов оброблення ВаСО₃ розч. 1п. NaCl знайдено, що в 500 ссм. фільтрату розчинено Ва у переліку на Са⁺⁺ 52 mgr., і розчинність досить постійна, а коли витискували увібраний Ва 1п. NaCl з наважки, куди добавили 0,1 гр. ВаСО₃, то Ва, визначений у

формі BaStO_4 , і перелічений по куб. снт. HCl майже дорівнюють один одному, але це ніяк ще не стверджує можливості користуватися подібною поправкою, бо одержуємо знижений показчик місткості, через неповне витиснення увібраного Ba .

Коли наважку довго промивати 1п. BaCl_2 , то збільшується кількість розчинного BaCO_3 та лугуватість за рахунок розчинності CaCO_3 , MgCO_3 , BaCO_3 і Na_2CO_3 .

4) Розчинність CaCO_3 в 1п. BaCl_2 визначено в 2 півлітрах і дорівнює вона 101 — 120 мгр. в переліку на Ca .

5) Поруч із увібраним Ba переходить в розчин Ca і Mg вбірною комплексу, що утворилися підчас промивання водою наважки ґрунту, або й того, що Ba не повністю витискує їх з вбірного комплексу.

VI серія. Суглиняста чорноземля Харківської Досл. стації.

У процесі вивчення місткості карбонатних ґрунтів виявилась низка питань, що їх треба було вивчати додатково на чорноземельних некарбонатних зразках, а саме: 1) вплив кислоти та неутральних розчинів на вбірний комплекс ґрунтів, 2) витиснення Ca й Ba з вбірного комплексу розчинами NaCl , 0,05п. HCl , 0,16п. CH_3COOH . 3) запобіжні заходи проти з'явлення каламуті та 4) порівняння місткості для некарбонатних ґрунтів по BaCl_2 і CaCl_2 .

Схему дослідів і числові дані визначення місткості видно буде на таблиці 39, а окремі зауваження по інших прикладах і таблицях. З неутральних розчинів для визначення місткості було взято 1п. BaCl_2 , CaCl_2 та MgCl_2 , а для попередньої обробки ґрунту використали: 1п. NaCl , NH_4Cl і 0,05п. HCl , 0,16п. CH_3COOH і воду.

Спочатку зупинимося на визначенні місткості за допомогою неутрального розчину 1п. BaCl_2 . Тут у нас визначення виконано в 2 повтореннях для 3 наважок, де розходження досягає 4,59%, але це з'ясовується промиванням водою наважки (дослід № 1), до реакції на Ba^{++} . За визначення місткості вбірного комплексу в суглинястій чорноземлі Х. Д. Ст. є ще дані в роботі Бобка-Аскіназі (10) та Бобка-Маслової (11), що їх числове значення наводимо окремим прикладом.

Перелік на Ca^{++} на 100 гр. ґр.

Визначення Бобка-Аскіназі	0,802
„ Бобка-Маслової	0,823
„ наші	0,810

Наведений приклад стверджує, що є певний збіг чисел місткості по 1п. BaCl_2 , одержаних в різних лябораторіях неодноразово й до того з зразками одної стації, але, можливо, різних полів.

Маючи на оці вивчати гідроліз, ми в одному випадку (дослід 1) відмивали водою фізично-адсорбований барій до реакції на Ba^{++} , а при досліді № 2 раніш відмили лишки BaCl_2 , а потім порційно промивали водою і визначали в кожній порції фільтрату CO_3^{--} , HCO_3^- , Ca^{++} та Ba^{++} . Вода мала рН 5,5. Наслідки аналізу наведено на таблиці 40.

Таблиця 39.

Місткість вбірного комплексу суглинястої чернозем. Х. Дос. Ст.

№ досл.	Оброблення	З'явлення каламуті	Місткість на
			Са ⁺⁺
1	Перемито 1п. BaCl ₂ — H ₂ O — 0,05 п. HCl	Сліди	0,775
2	" 1п. " " " "	Немає	0,810
3	" 1п. " " " "	Сліди	0,815
4	" 1п. CaCl ₂ (рН 6,6) " "	"	0,821
5	" " " — 1п. NaCl	"	0,698
6	" 1000 см. MgCl ₂ — 1п. NH ₄ Cl	Калам.	1,009
7	" " " " " "	"	0,856
8	" 1п. NH ₄ Cl — H ₂ O — 1п. BaCl ₂ — H ₂ O + 0,05п. HCl	"	0,982
9	Промито 1п. NaCl — H ₂ O — 1п. BaCl ₂ — H ₂ O + 0,05п. HCl	Сліди	0,987
10	Промито водою 30 день NH ₄ Cl — 1п. BaCl ₂ — H ₂ O — 0,05п. HCl	"	0,835
11	Промито 0,5п. HCl — 1п. BaCl ₂ — H ₂ O — 0,05 п. HCl	"	0,827
12	" " " " " " " " " "	"	0,716
13	" " " " " " " " " "	"	0,622
14	" " " " " " " " " "	"	0,585
15	" " " 1п. CaCl ₂ — H ₂ O — 0,05п. HCl	"	0,760
16	" " " 2п. CaCl ₂	Немає	0,801
17	" 0,16 п. CH ₃ COOH — 1п. BaCl ₂ — H ₂ O — 0,16 п. CH ₃ COOH	Каламуть	0,665
18	Промито 0,16п. CH ₃ COOH — 1п. CaCl ₂ — H ₂ O — 0,16 п. CH ₃ COOH	"	0,763
19	По NaCl	"	0,312
20	" " " " " " " " " "	"	0,350
21	По сумі катіонів по NH ₄ Cl	—	0,769
22	По сумі катіонів по 0,05п. HCl	—	0,815

Таблиця 40

Дослід 2. Відмивання водою фізично-адсорбованого Ва⁺⁺.

Порції в см.	Лугуватість	Cl ⁻	Визначено Ва ⁺⁺	Перелік см. HCl на Ва ⁺⁺	Різниця ±
	Загальна лугуватість в см. HCl				
500	30,0	0,00267	0,0072	0,0198	— 0,0126
500	19,0	0,00032	0,0026	0,0125	— 0,0099
500	18,0	0,00032	0,0013	0,0119	— 0,0106
500	18,0	Немає.	0,0013	0,0119	— 0,0106
500	18,0	"	0,0013	0,0119	— 0,0106

Аналізи свідчать, що користуватися в даному випадку поправкою на гідролізований барій по см. 0,01п. HCl, що пішла на титрування, немає змоги, через те, що лабораторні умови переведення роботи не гарантують певності зв'язування CO₃^{''} або HCO₃['], тільки з барієм, бо тут є й інші джерела їх утворення. Можливо, що тут

треба працювати тільки за умов відсутності CO_2 і промивати водою с рН — 6,8 — 7,0, як це робив Д. Аскіназі (5).

Щоб порівняти визначення місткості по BaCl_2 і CaCl_2 було взято для промивання 500 см. 1п. CaCl_2 . Відмивали водою фізично-адсорбований Са до реакції на Cl^- , але тут можна було помітити сліди каламуті, що часом з'являлася і тоді, коли насичали наважку гр. 1п. BaCl_2 . З'явлення каламуті не дає змоги повністю відзначити хлориди, але цього можна уникнути, коли операцію відмивки на Cl^- закінчити в той самий день.

Для витискування увібраного кальцію ми використали розчини 1 п. NaCl і 0,05 п. HCl , щоб порівняти швидкість і повноту витискування натрієм — кальцію. Дані досліду 4 і 5 стверджують розходження в 22,89% між двома визначеннями та що при обробленні 1п. NaCl не повно витиснуто увібраний Са.

Поруч з CaCl_2 ми промивали 2 наважки розч. 1п. MgCl_2 , що його реакція коло рН 7. Оброблення розчином MgCl_2 полягало в тому, що промивали наважку ґрунту 1000 см. MgCl_2 відмивали її водою, а коли до реакції на Cl^- , то з'явилася у великій кількості каламуть. Показники місткості по MgCl_2 стверджують неможливість порівнювати їх з іншими визначеннями. Витискували увібраний магній розчином 1п. NH_4Cl .

Друге важливе питання, що його треба було виявити під час роботи — це вплив на місткість попередньої обробки розчинів 1п. NaCl , NH_4Cl , 0,05п. HCl , 0,16 п. CH_3COOH та води. Техніка роботи в основному була без змін, тільки для попереднього промивання брали NaCl , NH_4Cl по 500 см., а 0,5п. HCl і 0,16п. CH_3COOH до реакції на Са, а перед насиченням наважки CaCl_2 і BaCl_2 відмивали водою лишки попереднього розчину. Промивання водою наважок вже описано в нашій попередній роботі: „Вплив води на вбірний комплекс ґрунтів“.

Порівняння чисел щодо визначення місткості якби стверджує, що тут спостерігаємо досить значне збільшення від попередньої обробки розчинами NaCl , NH_4Cl , щодо впливу води, то тут збільшення частково падає і на NH_4Cl .

Попереднє оброблення наважки NH_4Cl відбилося досить непевно на стійкості комплексу, бо коли промивали H_2O до реакції на Cl^- , то з'явилася каламуть. Уплив на місткість вбірного комплексу 0,05п. HCl і 0,16п. CH_3COOH , видно з цілої низки дослідів: 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17 і 18.

Як і раніш, ми спочатку промивали наважку кислотою, потім витискували йон водню до реакції основного нейтрального розчину, відмивали водою хлориди, а потім витискували катіони Ва або Са. Як впливає на місткість рН розчину, видно буде на таблиці 41

Місткість при різних рН і обробленні ґрунту 0,05 п. НСІ.

рН	5,62	6,2	6,8	7,4
Ca ⁺⁺	0,585	0,622	0,716	0,827

Поскілки вже була думка за неповне витиснення увібраного барію розчином 0,16 п. CH_3COOH , то на спеціальному досліді це питання перевірили, зробивши так: наважку промили 0,16п. CH_3COOH до зникнення помітної реакції на Ca^{++} , а потім довитиснули барій розч. 0,05п. НСІ, фільтрат проаналізували й одержали числа, що цілком стверджують попередні припущення:

витиснули 0,16п. CH_3COOH	0,665 на Ca^{++}
„ 0,05п. НСІ	0,140 „ „
Разом	0,805 „ „

Тут виразно видно, наскільки треба бути обережним при ветаповленні реакції на Ba^{++} , користуючись 0,16п. CH_3COOH . Витиснення йона Н кальцієм нейтрального розчину 1п. CaCl_2 і 2п. CaCl_2 стверджує можливість одержати первісну місткість за умов рН розчину мало не 7. Коли відмивали водою фізично-адсорбований барій або кальцій, то з'являлася каламуть, а після 2 п. CaCl_2 її зовсім не спостерігали. Числові показники місткості й окремі зауваження наводимо на табл. 39, а основні висновки про досліді з ґрунтом Х. Д. Ст. такі:

- 1) Коли обробляємо ґрунт 0,05п. НСІ і насичуємо наважку потім 1 п. BaCl_2 (до витиснення йону Н⁺), то місткість дорівнює первісному станові, коли рН розчину щось із 7, або знижується залежно від підкислення розчину BaCl_2 , використаного до роботи.
- 2) Розчин 0,16 п. CH_3COOH , використаний для попередньої обробки ґрунту, дає менш певні числа і збіги проти місткості по 1п. BaCl_2 , бо тут досить повільно йде витиснення катіону з вбірного комплексу.
- 3) Місткість визначена по 1 п. BaCl_2 і CaCl_2 мало різниться але часом з'являється більша каламуть, коли використовуємо 1 п. CaCl_2 .
- 4) Витискувати увібраний барій або кальцій треба 0,05п. НСІ, а не NaCl , бо останній розчин поволі витискує певну частину увібраних основ.
- 5) Спроба використати для визначення місткості 1п. MgCl_2 закінчилася невдало, через непогодженість контрольних визначень та з'явлення у великій кількості каламуті.
- 6) Попередня обробка наважки ґрунту розч. NaCl і NH_4Cl викликає збільшення показника місткості через зміну стійкості вбірного комплексу та підвищену дисперсність.

7) Визначення місткості по NaCl не дає можливості робити висновки, бо ґрунт адсорбував значну кількість натрію при відношенні 1:10. Витяжка була трохи забарвлена, хоч крейду добавили з перебільшенням з розрахунку на місткість.

8) Місткість, вирахована по сумі катіонів, має знижений показник проти чисел по 1 п. BaCl_2 та 1п. CaCl_2 , бо витискували окремо катіони NH_4Cl , а при визначенні місткості 0,05п. HCl . Сума основ визначених по 0,05п. HCl дає повний збіг із показником місткості.

9) Вивчення впливу води на розщеплення комплексу показує, що треба досить обережно промивати водою до реакції на Cl' , а потім зразу ж витискувати увібрані основи, бо може гідролізуватися частина увібраного барію або кальцію та з'явитися каламуть, що заважає визначенню.

10) Щоб послабити побічні несприятливі умови, як з'явлення каламуті та зменшення гідролізу, треба роботу з промиванням закінчувати в той самий день, коли її розпочато.

VII серія. Деградована чорноземля Біло-Церківської дослідної стації.

Визначаючи місткість вбірного комплексу суглинястої чорноземлі, ми звернули увагу на з'явлення в невеликій кількості каламуті. Особливо це явище ускладнило роботу визначення місткості у деградованій чорноземлі Б.-Церкви, а тому й не дивно, що ми приділили йому велику увагу, шукаючи способів уникнути з'явлення каламуті.

Наші досліді вивчення цього явища можна розбити на такі частини: 1) визначення місткості за допомогою катіонів, що мають здібність скоагулювати колоїди — це Ba^{++} , Ca^{++} і Mg^{++} ; 2) оброблення наважки 1п. BaCl_2 з використанням сильніших коагулянтів, як Fe_2Cl_6 та $(\text{CH}_3\text{COO})_3\text{Al}$; 3) попереднє промивання водою ґрунту, щоб відокремити легко рухливу частину його, а потім вже визначення місткості; 4) оброблення наважки гарячою водою і 5) поруч вивчення впливу оброблення 0,05п. HCl на вбірний комплекс.

Визначаючи місткість по 1п. BaCl_2 , CaCl_2 і MgCl_2 , ми дійшли того висновку, що найкраще було скористатися 1п. BaCl_2 або 2 п. CaCl_2 , але всеж майже після кожного оброблення нейтральними розчинами, з'являлася каламуть. Результати визначення наводимо на таблиці 42 (у % на 100 гр. ґр.).

Одержавши такі числа, ми цілком зрозуміли, що такий спосіб визначати місткість нічого гарного не дасть щодо розв'язування питань місткості вбірного комплексу подібних ґрунтів, бо в окремих контрольних наважках спостерігаємо великі розходження, що досягають часом 38%.

Щождо кількості BaCl_2 , потрібного для витиснення всіх катіонів, то перші 4 досліді дають певні вказівки, що досить промити наважку 500сст. BaCl_2 , щоб визначити показник місткості, бо, зви-

Місткість вбірного комплексу деград. черноз. Б. Церк. Д. Ст.

№.№ дослідів	Оброблення розчином	З'явлення каламуті	Місткість на Са ⁺⁺
1	Промили 1п. BaCl ₂ —H ₂ O до реакц. на Cl' — 0,05 п. HCl . . .	Каламутно	0,368
2	" 500 ссм. BaCl ₂ — " " " " " " " " " " " "	"	0,446
3	" 500 " " —H ₂ O до реакц. на Ва ⁺⁺ — " " " " " " " " " "	"	0,357
4	" 1000 ссм. — до реакції на Cl'	"	0,420
5	" 500 ссм. CaCl ₂ " " " — NaCl	"	0,385
6	" 500 " " " " " " " " " " " " " "	"	0,335
7	" 500 " " " " " " — 0,05п. HCl	"	0,437
8	" 1000 ссм. MgCl ₂ —H ₂ O — 1п. NH ₄ Cl	Вел. калам.	0,323
9	" 1000 " " " " " " " " " " " " " "	"	0,479
10	По розчину NaCl	Каламутно	0,169
11	По сумі катіонів	—	0,372

чайно, коли промивати до реакції на Са⁺⁺, то щоб якісно зникла реакція, треба додатково промити 500—750 ссм. нейтрального розчину. Коли з'явилася каламуть, то гарно була виявлена реакція на Ва⁺⁺ і Са⁺⁺; виконуючи дослід № 3, ми не звертали уваги на каламуть, а промили ще 1500 ссм. H₂O; фільтрат зібрали й проаналізували на Ва⁺⁺, Cl', HCO₃'. Числа наводимо на таблиці 43.

Таблиця 43.

Порції в ссм.	Ссм. 0,01п HCl HCO ₃ '	Cl'	Ва ⁺⁺	Ва на Са ⁺⁺
500	23,0	0,0122	—	—
500	20,0	0,0003	—	—
500	13,4	—	0,0045	0,0013

Дані визначення стверджують гідроліз, що проходить, коли відмивати водою фізично-адсорбований Ва.

Найбільш непевні числа в дослідях 2 та 4, де припинили зразу ж відмивати фізично-адсорбований Ва, щойно з'явилася каламуть.

Визначення місткості по 1п. CaCl₂ дає так само розходження, як і по BaCl₂, а коли використовували розчин NaCl для витиснення Са, то спостерігали і зниження показчика місткості в дослідженні 6, але № 5 число наближалось до ймовірного, бо тут на витискування барію використали розчин NaCl 2000 ссм. Місткість по 1п. MgCl₂ не піддається жодному порівнянню, бо з'явилася велика кількість каламуті; магній цілком заповнив вбірний комплекс, бо аналіза в фільтраті не виявила кальцію.

Щоб запобігти з'явленню каламуті, ми спробували перевести її в

необоротні колоїди, а для цього, згідно з вказівками К. Гедройца (20), А. Тюліна (90) тощо, було використано Fe_2Cl_6 та $(CH_3COOH)_3Al$. Технічно виконали роботу так: наважку ґрунту дослідів 12 та 13 промивали згаданими розчинами в кількості 250 см., потім витискували барієм катіони, що є в ґрунті, й відмивали водою фізично-адсорбований барій, а увібраний барій вимивали 0,05н. HCl , а в дослідях 14, 15 і 16, спочатку промили 1н. $BaCl_2$, а потім вже промили наважки ацетатом алюмінію з попереднім відмиванням водою (№ 15—16)— $BaCl_2$ і без відмивання (№ 14), тобто спочатку ацетат алюмінію, а потім водою до реакції на Cl^- .

Таблиця 44.

Вплив Fe_2Cl_6 та $(CH_3COOH)_3Al$ на місткість.

№№ дослідів			Каламутність	Місткість на Ca
12	Промито 250 см. Fe_2Cl_6	— 1000 см. $BaCl_2-H_2O$ — 0,05 н. HCl	З'явилася	0,264
13	"	"	Сліди	0,350
14	" 250 " $(CH_3COO)_3Al$ —	" " " " " "	"	0,357
15	" 1н. $BaCl_2 + 100$ см. ацет. $Al-H_2O$	" " " " " "	"	0,160
16	" " " + $H_2O + 100$ см."— H_2O	" " " " " "	"	0,199
19	" " " " " "	" 1н. $BaCl_2 - H_2O$ — 0,05н. HCl	"	0,379

Наведені числа показали, що сподіватися на попередню коагуляцію часток розчину Fe_2Cl_6 не можна, а до того і розчин залишається забарвлений, щождо ацетату алюмінію, то треба сказати, що тут справа складніша, а головне те, що всеж є сліди каламуті. Досліди 14, 15 та 16 виконано для того, щоб тільки впевнитись за повну коагуляцію легко-рухливих часток, бо, звичайно, вже а priori можна було чекати про витискування частини барію алюмінієм; так воно й сталося, коли порівнювати із місткістю досліду 19. Щождо покажчика місткості 0,357, то в даному разі значну частину ацетата Al промили при наявності $BaCl_2$.

Непевність попередніх визначень примусила нас далі вишукувати способів, як би звільнитися від з'явлення каламуті. Одною з таких спроб було використання принципу попередньої нашої роботи — це відокремлення легкорухливої частини колоїдально-дисперсних часток, без помітного для аналізу порушення вбірного комплексу. Оскільки так повстало питання, то цілком природно було спробувати раніше відокремити водою згадані частки, а потім вже насичати наважку 1н. $BaCl_2$ або $CaCl_2$. Воду промивали порціями в 500 і 1000 см., аналізували фільтрат на суху остачу, мінеральний лишок, SiO_2 та R_2O_3 , потім промивали наважку нейтральним розчином і визначали місткість. Одержали досить цікавий та погоджений числовий мате-

ріял. Наслідки аналізи наводимо на таблиці 45 і 46 (у %/о на 100 гр. гр.).

Таблиця 45.

Вплив попереднього відокремлення легко-рухливих часток ґрунту на місткість вбірного комплексу.

№№ дослідів	Оброблення розчинами						Каламутність	Місткість на Са ⁺⁺	
17	Промито	500	сст.	H ₂ O	— 1п.	BaCl ₂ — H ₂ O — 0,05п.	HCl . . .	З'явилася	0,362
18	"	500	"	"	"	"	"	каламуть, на Cl' реакції немає.	0,383
19	"	1000	"	"	"	"	"	Каламуті немає. На Cl' немає реакції	0,379
20	"	1000	"	"	"	"	"	має реакції	0,373
21	"	500	"	"	— 1п.	CaCl ₂ — "	"	Багато каламуті. На Cl' і Са ⁺⁺ реакція	0,379
22	"	500	"	"	"	"	"	Каламуті немає.	0,378
21	"	1000	сст.	H ₂ O	— 1п.	CaCl ₂ — H ₂ O — 0,05п.	HCl . . .	Каламуті немає.	0,394
24	"	1000	"	"	"	"	"	має. На Са ⁺⁺ і Cl' реакції немає.	0,394
25	Промито	1п.	BaCl ₂ —	гаряча	вода	— реакція на Cl' — 0,05п.	HCl	—	0,380

Наскільки близькі наведені числа, видно по абсолютних показниках місткості, а для наочності перелічимо їх на % %.

№№	Са ⁺⁺	
	%	Відносно
17—18	0,373	99,1
19—20	0,376	100,1
21—22	0,379	100,6
23—24	0,394	104,6

Помічаємо тільки в 23—24 дослідях підвищення на 4—6%. алеж не на 38%, як це раніше можна було одержати при найакуратнішій роботі. Близькі числа місткості одержали, промиваючи наважку гарячою водою.

Щождо складу каламуті та зміни в кількості увібраного кальцію до і після промивання, то це видно на таблиці 4^а.

Числа аналіз досить красномовно стверджують, що на 500 сст. припадає 13—21 mgr. сухої речовини, що її за складом можна поділити так: 50% органічних та легко летючих сполук (N, P, K тощо), а решта SiO₂, Са, R₂O₃ та Mg. Каламутні частки переходять до розчину поступово, а тому хутко їх відмити важко, треба промити, принаймні, 500—1000 сст. H₂O. Найбільше розчиняється кальцій, крем'янкові сполуки, органічні речовини, півтораокисли і дуже мало

Таблиця 46.

№№ дослідів	Порції в сст.	Суха остача	Утрата від пропікання	Мінеральний лишок	SiO ₂	R ₂ O ₃	Ca	Mg
17	500	0,0132	0,0081	0,0051	0,0018	0,0002	0,0009	Значні сліди
21	500	0,0127	0,0073	0,0054	0,0017	0,0002	0,0003	
20	1000	0,0206	0,0108	0,0098	0,0028	0,0005	0,0024	„
23	1000	0,0204	0,0102	0,0102	0,0030	0,0005	0,0024	„

магнію. Коли порівнювати кількість розчинного кальцію з загально-визначеним показником місткості, то подібна втрата мало відбивається на результатах. За кількість і склад каламуті є ще один приклад—це визначення сухої остачі, мінерального лишку та частково SiO₂ і R₂O₃ в дослідях №№ 3, 26 27.

Таблиця 47.

Кількість легко-рухливих часток каламуті (на 500 сст. розч.).

№№ дослідів	Суха остача	Утрата пропікання	Мінеральний лишок	SiO ₂	R ₂ O ₃
3	0,0479	0,0085	0,0394	0,0039	0,0112
26	0,0052	0,0016	0,0036	—	—
27	0,0049	0,0011	0,0038	—	—
28	0,0027	—	—	—	—

Найбільш каламуті в № 3, де мабуть до складу осаду в значній кількості входив барій, що його вимивала вода—так фізично-адсорбований, як і увібраний.

Взявши на увагу наведені числа гідролізу комплексу, кількість SiO₂, R₂O₃, подивімося, як же фактично це відбивається на показнику місткості. Щоб висвітлити це питання, було окремо визначено увібраний кальцій і магній у зразках перед й після промивання водою. Визначали окремо водяно-розчинні та увібрані кальцій і магній. Наслідки аналізу на таблиці 48.

Дані, наведені на таблиці 48, стверджують тільки деякі переміщення увібраних основ за рахунок збільшення мабуть йона Н⁺, але це на місткість кількісно не впливає. Природно, що частина розчинного кальцію, особливо магнію, переходить в розчин, коли відмиваємо водою, але належність цієї кількості до більш стійкої форми увібраних основ—сумнівна.

Близьким питанням до впливу різних реактивів на вбірний комплекс є вивчення руйнації комплексу розчином 0,05n. HCl; це особливо ваги набирає на деградованих варіаціях чорноземель, де вже природно йде процес сполінення.

Таблиця 48.

Вплив води на кількість увібраних основ (перелік на Са⁺⁺).

№№ дослідів	Коли оброблено зразок	Порції в ссм.	Водяно розчинного Са ⁺⁺	У в і б р а н і				Місткість на Са ⁺⁺	Примітка
				Са ⁺⁺		Mg			
				%	Від-всно	%	Від-всно		
11	Перед промиван.	—	—	0,310	100,00	0,049	100,00	0,369	Число 0,0017 одержали в 2 повтореннях, а 0,0036 у чотирьох.
30	Промито водою .	500	0,0017	0,300	96,72	0,042	86,8	0,373	
31	"	1000	0,0036	0,293	94,6	0,042	86,8	0,384	
32	Промито гарячою водою	—	—	0,295	95,0	—	—	—	

До наслідків впливу 0,05п. НСІ на місткість ще додано результати впливу води й попереднього промивання наважки 1п. NH₄Cl. Наслідки аналізу на таблиці 49.

Таблиця 49.

Оброблення деградованої чорноземлі 1 п. NH₄Cl і 0 05 п. НСІ.

№№ дослідів	Оброблення наважки	З'явлен. каламути	Місткість на Са ⁺⁺
26	Промито 0,05п. НСІ — 1250 ссм. 1п. ВаCl ₂ — Н ₂ О — 0,05п. НСІ	Калам.	0,385
27	"	"	0,373
28	" водою 30" день — "NH ₄ Cl — 1п. ВаCl ₂ — Н ₂ О — 0,05п. НСІ	Значні сліди	0,425
29	" 1п. NH ₄ Cl — 1п. ВаCl ₂ — Н ₂ О — 0,05п. НСІ	Вел. калам.	0,545

Невеличкий числовий матеріал все ж дає можливість ще раз ствердити, що коли нейтральний розчин має рН 7, то на показчик місткості попереднє оброблення 0,05п. НСІ не впливає.

Аналітичний матеріал визначення місткості в ґрунтах Б.-Черкви дає можливість зупинитися на таких основних висновках:

1) Констатували з'явлення в великій кількості каламуті підчас відмивання водою фізично-адсорбованого Ва або Са, а в наслідок одержали розходження між контрольними визначеннями різних наважок того самого ґрунту.

2) Для коагуляції легко-рухливих частин вбірного комплексу було використано розчинні Fe₂Cl₆ та Al(CH₃COO)₃, але наслідки одержали несприятливі, а тому відкинули цей спосіб.

3) Попереднє відокремлення водою каламуті дало дуже гарні результати, бо в наслідок цих заходів одержали відсутність каламуті

та погодженість контрольних визначень. Найкраще промити 1000 см. H_2O , а потім витискувати основи вбірного комплексу 1п. $BaCl_2$ або $CaCl_2$, промивати водою до реакції на Cl^- і визначати місткість, витискуючи катіони вбірного комплексу 0,05п. HCl .

4) Досить погоджене число місткості комплексу одержали, промиваючи наважку після $BaCl_2$ гарячою водою до реакції на Cl^- . Каламуті немає.

5) Вода в кількості 500—1000 см. мало впливає на зменшення увібраних кальцію й магнію, що й ствердив спеціальний дослід (№ 11, 30, 31).

6) Аналіза каламуті дав нам можливість ствердити, що в розчині переходить помітна кількість SiO_2 , Ca або Ba , часом R_2O_3 та органічні сполуки.

7) Попереднє оброблення наважки 1п. NH_4Cl вплинуло на збільшення місткості та визначалось збільшенням каламуті.

8) Соляна кислота в концентрації 0,05п. не вплинула кількісно на зменшення місткості вбірного комплексу при $BaCl_2$ з рН—7.

VIII серія. Місткість комплексу та увібрані основи карбонатних зразків району плянтацій махортресту та Загорівського розсадника.

Продовжуючи працю щодо визначення місткості в карбонатних ґрунтах, ми вважали за потрібне збільшити числовий матеріал не лише в напрямку деталізації того чи того способу, але й перевірки його на більшій кількості зразків. З досить численної кількості карбонатних зразків, що малися в Центральній Агро-Хемічній лабораторії, було вибрано шість, що в них визначення увібраних Ca , Mg , Na і місткість (цей числовий матеріал наводимо на табл. № 50, графи 3, 4, 5, 7) належать лабораторії.

Лабораторні визначення місткості було виконано за умов, відмінних від наших, бо щоб звільнитися від фізично-адсорбованого барію, промивали наважку ґрунту водою до реакції на Ba^{++} протягом 3 місяців, а тому місткість дуже знижена, а щоб визначити увібрані Ca і Mg , промивали наважку ґрунту 1000 см. $NaCl$, аналізували фільтрат і визначені Ca і Mg вважали за увібрані основи, натрії визначили за допомогою 0,05п. HCl , миючи до реакції на Ca^{++} .

Наші досліди з цими зразками було поширено так: 1) промили наважку ґрунту до реакції на Ca^{++} розчином 0,05п. HCl , потім витиснули йон H розчином 1п. $BaCl_2$ (рН 6, 2—6, 4), промивали водою до реакції на Cl^- і визначили барій у формі $BaSO_4$, 2) промивали наважку 500 см. 1п. $CaCl_2$ і визначили порційно місткість, 3) визначили вдруге увібрані основи Ca , Mg , K , Na і частково NH_4 в шести зразках.

Коли виконували дослід з руйнацією карбонатів, то спостерігали з'явлення каламуті, підчас вимивання водою до реакції на Cl^- . З'яв-

лення каламуті ще раз переконало нас, що спосіб попередньої руйнації треба залишити. Наслідки аналізу фільтрату наводимо на табл. 50.

Таблиця 50.

Вплив 0,05п. НСІ на місткість в карбонатн. ґрунтах.

№№ дослідів	№№ лабораторні	Увібрані основи, перелік на Са			Місткість по сумі катіонів	Місткість на Са	Наші визначення місткості після НСІ
		Са	Mg	Na			
1	594	0,515	0,215	0,021	0,751	0,303	0,420
2	602	0,320	0,031	—	0,351	0,267	0,186
3	618	0,200	0,039	—	0,239	0,351	0,106
4	640	0,339	0,081	—	0,420	0,118	0,237
5	644	0,305	0,037	—	0,342	0,264	0,177
6	650	0,242	0,058	—	0,300	0,117	0,099

Виконані аналізи висвітлюють досить значні розходження між місткістю по сумі катіонів і місткістю, одержаною різними двома способами; детальніше порівняння каже, що там, де більш гуматні зразки, спостерігаємо місткість збільшену, а там, де мінеральні — навпаки — досить різке падіння, коли довго промивали водою (№ 640) або спочатку використовували оброблення 0,05п. НСІ з насиченням BaCl_2 . Попереднє оброблення 0,05п. НСІ виявило, що місткість комплексу в двох випадках дуже знижена, т. б. йон Н не було повністю витиснено, коли зруйнували велику кількість карбонатів у наважці.

Щоб доповнити матеріал, ми ще додатково визначили порційним способом увібрані основи й місткість шести зразків, наслідки чого й наводимо на таблиці № 51 (у ‰ на 100 гр. ґр., числа пересічні 4 визначені).

Таблиця 51.

Визначення увібраних основ.

№№ дослідів	№№ лабораторні	Перелік на Са					Місткість по сумі катіонів	Місткість по In CaCl_2
		Са	Mg	Са	K	NH_4		
7	594	0,502	0,230	0,021	нема	—	0,753	0,661
8	602	0,293	0,028	0,003	—	—	0,325	0,309
9	618	0,206	0,022	0,004	—	—	0,232	0,226
10	640	0,290	0,077	нема	0,012	—	0,379	0,353
11	644	0,242	0,025	0,002	—	—	0,269	0,266
12	650	0,144	0,024	нема	—	0,002	0,170	0,163

Числа наведені на таблиці 51 різняться в деталях, бо тут вжито порційного способу визначати та вилічувати поправку на карбонати. Непогодження окремих визначень місткості по сумі катіонів по In CaCl_2 буде з'ясовано під час розробки фактичного матеріалу аналіз.

Працювали так: спочатку промивали наважку 1п. CaCl_2 рН 6,6 (500 см.), відмивали водою до реакції на Cl^- , витискували увібраній кальцій розчином 1п. NaCl , якого рН 5, 70. Всі визначення шости перелічених дослідів виконали одноразово тим самим розчином, промивали від руки, весь час слідкуючи, щоб ґрунт не підсихав, і аналізували фільтрат.

Таблиця 52.

Дослід 7, № лябор. 594. Визначення місткості (наважка 10 гр. гр.).

Порції в см.	Лугуватість в см. 0,01п. HCl						Перелік см		Визначено		Внесено поправку на	
	Загальна лугуватість		CO_3''		HCO_3'		HCl на Ca''		Ca''		CaC_2O_3 Ca''	
	I	II	I	II	I	II	I	II	I	II	I	II
500	30,4	31,6	—	—	30,4	31,6	0,0059	0,0062	0,0614	0,0620	0,0586	0,0595
500	25,8	25,4	—	—	25,8	25,4	0,0050	0,0049	0,0043	0,0064	0,0015	0,0039
500	19,4	20,8	—	Слід.	19,4	20,8	0,0038	0,0040	0,0035	0,0039	0,0007	0,0014
500	18,0	21,4	—	4	18,0	17,4	0,0035	0,0042	0,0028	0,0025	—	—

До матеріялу на таблиці 52 треба додати, що фільтрат був золотаво-забарвлений, а тому органічні речовини спалили за допомогою HNO_3 , числа визначень помітної різниці не вносять, як це видно на прикладі:

Порції спалено	См KMnO_4	Порції не спалено	См KMnO_4
C/1	12,10	c/1	12,50
C/2	0,85	c/2	0,90
C/3	0,70	c/3	0,70
C/4	0,60	c/4	0,50

Перелік см. HCl на Ca'' , дає перебільшені числа, порівнюючи з дійсно визначеним карбонатним кальцієм у 4 півлітрі, та близький числовий збіг у 2—3 півлітрі. Місткість вилічена по 1 півлітру = 0,614—0,620 на 100 гр. гр., а як пересічне число = 0,608—0,648 гр.; у всякому разі розходження невеликі, коли ж вилічити поправку згідно з см. HCl , то одержимо значно знижені числа.

Місткість вилічена по сумі катіонів (0,753) збільшена проти числа по 1п. CaCl_2 (0,661), бо тут маємо справу з солончаком, де для визначення увібраних основ немає ще жодного методу, в даному ра і легко-розчин кальцій і магній визначено, як увібрані. Дослід № 8 виконано повніше; фільтрат одержали прозорий.

Визначення лугуватості стверджує зменшення загальної кількості лугуватості тощо. Розчинність карбонатного кальцію майже

Таблиця 53.

Дослід 8. № лябор. 602. Наважка в 10 гр.

Порції в сест	Лугуватість в сест 0,01nHCl						Перелік сест		Визначено		Внесено поправку на CaCO ₃	
	Загальна		CO ₃ '		HCO ₃ '		HCl на Са''		на Са''		Са''	
	I	II	I	II	I	II	I	II	I	II	I	II
500	25,2	27,4	8,0	8,0	17,2	19,4	0,0049	0,0053	0,0330	0,0334	0,0290	0,0293
500	23,4	23,8	8,0	8,0	15,4	15,8	0,0045	0,0046	0,0053	0,0059	0,0013	0,0018
500	20,8	19,8	8,0	12,0	12,8	9,8	0,0040	0,0039	0,0044	0,0041	0,0004	—
500	18,8	19,4	8,0	8,0	10,8	11,4	0,0036	0,0038	0,0040	0,0041	—	—

постійна в 3—4 півлітрі; тут досить гарно збігається з визначеним показником і кальцій, одержаний в наслідок зв'язування карбонатів.

Місткість на 100 гр. гр. по СаCl₂ вилічена як пересічне число 0,307—0,311, а в першому півлітрі визначено Са'' 0,290 і 0,293; внесення поправки на карбонати по сест. HCl зменшує значно показчик місткості. Щождо дослідів 9, 10, 11 та 12, то числові дані ми наводимо на загальній таблиці 54, щоб потім окремо розглянути певні конкретні відхилення.

Таблиця 54.

Досліди 9, 10, 11 та 12. Місткість вбірного комплексу.

Порції в сест.	Дослід	№ лябораторні	Лугуватість в сест. 0,01n. HCl						Перелік сест		Визначено		Внесено поправку на CaCO ₃	
			Загальна		CO ₃ '		HCO ₃ '		HCl на Са''		Са''		Са''	
			I	II	I	II	I	II	I	II	I	II	I	II
500	9	618	18,4	23,2	—	10,00	18,4	13,2	0,0036	0,0045	0,0228	0,0236	0,0200	0,0206
500			16,4	18,4	—	4,0	16,4	14,4	0,0032	0,0036	0,0042	0,0057	0,0014	0,0027
500			14,4	16,8	—	Сл.	14,4	16,8	0,0028	0,0033	0,0040	0,0040	0,0012	0,0010
500			12,0	12,4	—	—	12,0	12,4	0,0023	0,0024	0,0028	0,0030	—	—
500	10	640	17,4	17,0	—	—	17,4	17,0	0,0034	0,0033	0,0356	0,0339	0,0331	0,0320
500			18,4	19,8	—	—	18,4	19,8	0,0036	0,0039	0,0046	0,0038	0,0021	0,0019
500			15,8	15,4	—	—	15,8	15,4	0,0031	0,0030	0,0034	0,0025	0,0009	0,0006
500			19,4	13,4	4,0	—	15,4	13,4	0,0038	0,0026	0,0025	0,0019	—	—
500	11	644	28,4	16,4	8,0	—	20,4	16,4	0,0055	0,0032	0,0301	0,0261	0,0278	0,0245
500			24,4	17,2	8,0	—	16,4	17,2	0,0047	0,0033	0,0040	0,0032	0,0007	0,0016
500			21,4	13,2	8,0	—	13,4	13,2	0,0042	0,0026	0,0033	0,0021	0,0010	0,0005
500			18,2	11,4	9,6	—	8,6	11,4	0,0035	0,0022	0,0023	0,0016	—	—
500	12	650	21,4	24,2	4,0	4,0	17,4	20,2	0,0042	0,0047	0,0177	0,0177	0,0150	0,0146
500			21,4	23,2	Сл.	Сл.	21,4	23,2	0,0042	0,0045	0,0038	0,0042	0,0011	0,0011
500			16,4	20,4	„	4,0	16,4	16,4	0,0032	0,0040	0,0028	0,0038	0,0001	0,0007
500			14,0	17,4	„	4,0	14,0	13,4	0,0027	0,0034	0,0027	0,0031	—	—

Числа табл. 54 ілюструють матеріали порційного вивчення увібраних і карбонатних основ з відповідним показником карбонатного кальцію, виліченого по ссм. HCl (неутралізація лугуватости) і увібраного кальцію. Карбонатів в основному мешкає до низу, але часом спостерігаємо відхилення, якто: а) з'явлення нормальних карбонатів та б) збільшення лугуватости в 2 півлітрі або в четвертому. Це виникає через розчинність карбонатів залежно від часу промивання, змін температури, наявности CO₂ в повітрі кімнати тощо. Порівнюючи визначення кальцію в 3 та 4 півлітр., спостерігаємо наближення його до чисел вирахованого Ca по ссм. HCl. Відхилення в досл. 10 та 11 треба шукати в темпі промивання, рН розчину та взаємодіяльності ґрунту з розчином NaCl.

Розчинність карбонатів коливається між 30 — 16 mgr.; виразно виявлено кількісне зменшення кальцію донизу, т. б. зникання увібраної форми. У переліках прийнято, що в останньому півлітрі розчиняється виключно CaCO₃, але для порівняння наводимо декілька варіацій вилічування (табл. 55).

Таблиця 55.

Місткість на 100 гр. гр.

Вилічено на:	Карбонати вилічено	594		602		618		640		644		650	
Пересічне число	Ні	0,608 0,648	0,624	0,307 0,311	0,309	0,226 0,243	0,234	0,361 0,345	0,353	0,305 0,266	0,266	0,162 0,164	0,163
	Вилічено	0,542 0,549	0,545	0,293 0,299	0,296	0,219 0,225	0,222	0,322 0,293	0,307	0,218 0,217	0,217	0,127 0,122	0,124
I півлітр.	Ні	0,614 0,620	0,617	0,290 0,293	0,291	0,228 0,236	0,232	0,350 0,339	0,347	0,261 0,245	0,253	0,177 0,177	0,177
	Вилічено	0,586 0,595	0,590	0,281 0,281	0,281	0,164 0,161	0,162	0,297 0,287	0,292	0,223 0,213	0,218	0,135 0,130	0,132
Містк. по катіонах . . .		0,753	—	0,325	—	0,232	—	0,379	—	0,269	—	0,170	—
" " NaCl		0,348	—	0,192	—	0,131	—	0,228	—	0,178	—	0,107	—

Досить гарні результати визначення місткості по сумі катіонів і пересічному числу для дослідів 640, 650, 644, 618, гірша погодженість — 602 і зовсім випадає солончак — 594.

В основному треба визнати, що внесення поправки, згідно ссм. HCl, що пішли на титрацію, зменшує місткість а тому найкраще користуватися переліком пересічного числа та першого півлітру.

Місткість по NaCl знижена, порівнюючи з рештою показників, що теж зрозуміло, коли взяти на увагу адсорбований натрій та водяну витяжку при відношенні 1:10, але для дослідів 618, 650 та 644 це

зауваження має меншу вагу, бо тут місткість вбірного комплексу невелика. Що тут мали справу з неповним відокремленням натру виявлено з самого початку роботи, коли виготовили вдруге витяжки з тої самої наважки.

Числа на таблиці 55 досить певно вказують на спосіб визначати місткість по $1n. CaCl_2$ і вилічувати то пересічному числу, щодо непогоджень, які маємо між показчиком місткості по $CaCl_2$ і сумі катіонів, то це трапилось тому, що і метод визначати увібраних основи ще досить хибний в карбонатних ґрунтах, особливо щодо магнію і натрію. Детальні числа визначення основ ми і вважаємо тут за потрібне додати, приєднавши частково визначення увібраних основ у зразку темно-сірого черноземельного ґрунту із I серії, поскільки він має чималу кількість магнію. На таблиці 56 наведено матеріал про солончаки (594) і темно-сірий солонець (у ‰ на 10 гр. гр.).

Таблиця 56.

Порційне визначення увібраних основ.

№№ зразків та назва ґрунту	Порції в см	pH	Лугуватість в см. 0,01n. HCl.			Перелік см HCl на Ca	Визн. й перелічено на Ca		Попр. на $CaCO_3$	Увібран. Ca
			Загальна	CO_3''	HCO_3'		Ca	Mg		
Темно сірий солонець	250	7,61	18,75	—	18,75	0,0037	0,0217	0,0175	+ 0,0180	0,0197
	250	>7,7	14,25	7,50	6,75	0,0028	0,0035	0,0007	+ 0,0007	0,0015
	250	..	14,37	8,24	6,13	0,0028	0,0025	0,0007	— 0,0003	0,0005
	250	..	12,50	10,00	2,50	0,0024	0,0020	0,0007	— 0,0004	—
594 МТ.	500	6,65	35,50	—	35,5	0,0069	0,0517	0,0247	+ 0,0448	0,0467
	500	>7,7	23,70	10,00	13,70	0,0046	0,0075	0,0017	+ 0,0029	0,0025
Солончак	500	..	27,50	2,75	24,75	0,0054	0,0060	Следи	+ 0,0006	0,0010
	500	..	23,75	5,00	18,75	0,0046	0,0050	Немає	+ 0,0004	—

Наведені числа стверджують близький збіг кальцію визначеного та виліченого по см. HCl для т. с. солонцю і перебільшення, т. б. наявність некарбонатних форм для № 594 навіть за умов, коли поправку вводимо лише на карбонат кальцію, бо в дійсності тут визначали ще магній увібраний і карбонатний.

Конкретно за показчик увібраних основ всеж доводиться брати пересічне число та перший півлітр, так для № 594, як і для т. с. солонцю, оскільки розчинність карбонатів у 3—4 півлітрі або 3—4 порції 250 см. залишається постійною.

Зменшення порцій промивання до 250 см. дає можливість одержати певніші, більш погоджені аналітичні дані та гарно виявлену розчинність магнію. Лугуватість розчину так само вирівняно в досліді солонцю, бо менші порції, хутче промивається $1n. NaCl$, не так бучавіють колоїди та титрується своєчасно фільтрат.

Подібний аналітичний матеріал ми ще одержали для зразків 612,

618, 640, 644 і 650, що теж наводимо у зведеній таблиці № 57 (у %/о/с на 10 гр. гр.).

Таблиця 57.

Порційне визначення увібраних основ.

№ зразків	Порції в ссм.	Лугуватість в ссм. 0,01 н. НСІ.			Перелік НСІ на ссм Са ⁺⁺	Перелік на Са ⁺⁺			Увібран. Са (порційно)
		Загальна	СО ₃ ^{''}	НСО ₃ [']		Са	Mg	Без СаСО ₃	
602	500	32,50	2,50	30,00	0,0063	0,0307	0,0028	+ 0,0244	0,0274
	500	22,50	5,00	17,50	0,0044	0,0055	Слиди	+ 0,0011	0,0012
	500	18,70	7,50	11,20	0,0036	0,0040	Немає	+ 0,0004	0,0007
	500	16,20	7,50	8,70	0,0031	0,0033	„	+ 0,0002	—
618	500	35,20	7,40	27,80	0,0069	0,0232	0,0022	+ 0,0163	0,0185
	500	30,00	20,00	10,00	0,0058	0,0055	Немає	- 0,0003	0,0008
	500	30,00	15,00	15,00	0,0058	0,0060	„	+ 0,0002	0,0013
	500	26,20	15,00	11,20	0,0051	0,0047	„	- 0,0004	—
640	500	40,75	2,50	38,25	0,0079	0,0290	0,0077	+ 0,0211	0,0253
	500	21,25	7,50	13,75	0,0041	0,0051	0,0004	+ 0,0010	0,0014
	500	20,00	7,50	12,50	0,0039	0,0045	Немає	+ 0,0006	0,0008
	500	17,50	7,50	10,00	0,0034	0,0037	„	+ 0,0003	—
644	500	31,20	5,00	26,20	0,0061	0,0275	0,0025	+ 0,0214	0,0230
	500	23,50	5,75	17,75	0,0046	0,0051	Немає	+ 0,0005	0,0006
	500	18,00	6,50	11,50	0,0035	0,0051	„	+ 0,0016	0,0006
	500	19,95	5,00	14,95	0,0039	0,0045	„	+ 0,0006	—
650	500	29,20	7,50	21,70	0,0057	0,0172	0,0024	+ 0,0115	0,0135
	500	15,50	11,00	4,50	0,0030	0,0046	Незнач. слли	+ 0,0016	0,0009
	500	17,50	7,50	10,00	0,0034	0,0037	Немає	+ 0,0003	—
	500	17,50	5,00	12,50	0,0034	0,0037	„	+ 0,0003	—

Послідовно розглядаючи числа визначення, звернемо спочатку увагу на зміни лугуватости: вона збільшена там, де трапилася невелика затримка в промиванні й тому часом лугуватість не зменшується донизу, а виявляє хитання, як наприклад дослід № 650; подібне явище ще могло трапитися і через те, що розчин 1н. NaCl хуткіше просякав до колби, а від цього розчинність кальцію в таких випадках помітно зменшується. З'явлення нормальних карбонатів стверджує те, що витиснення увібраного кальцію проходить у підлученому середовищі в дуже карбонатних зразках, а тому це питання теж набирає ваги, у зв'язку з змінами стану вбірного комплексу.

Перелік ссм. НСІ на кальцій ми наводимо тільки для певного контролю, порівняння; що правда, коли б карбонати зв'язуватитільки з одним кальцієм, то можна вважати що з 2—3 півлітр. розчиняється майже виключно СаСО₃, що всеж таки не зовсім вірно. Щождо розгляду чисел кількості увібраних основ, то їх раніше зведено на табл. 58 з певними підрахунками та заведенням поправки на карбонати (у %/о/с на 100 гр. гр.).

Спосіб вилічування увібраних основ.

	Карбо- нати виліч.	Т. С. соло- пець	594	602	618	640	644	650
Пересічне число	Ні	0,217	0,502	0,393	0,206	0,290	0,242	0,144
„ „	Виліч.	0,180	0,487	0,261	0,158	0,230	0,239	0,139
1 півлітр.	Ні	0,217	0,517	0,307	0,232	0,275	0,275	0,172
„ „	Виліч.	0,180	0,448	0,244	0,163	0,211	0,214	0,115

Наведені переліки цікаві тим, що з 7 дослідів 5 дали зближення результатів увібраних основ, коли вилічувати пересічним способом та брати за показчик 1 півлітр, без поправки на карбонати, а в 2 випадках одержали числа 1-го півлітру підвищені, а близькі зате показники пересічного числа та поправка до нього на карбонати. Коли брати на увагу попередні визначення місткості, то наведені числа певніше кажуть про наближення до розв'язання справи, бо розходження, порівнюючи, невеликі.

З окремих зауважень треба буде трохи зосередити увагу на окремих визначеннях кальцію та магнію. Справа в тому, що ще 1926 р. було визначено увібрані основи в тому самому зразку, що його числа наводимо на таблиці 56 та 58, але кількісно помітно різниці, які цілком з'ясовує зміна порційності та рН розчину NaCl, як це видно з порівняння:

Сем.	Ca	Сем.	Ca	Умовний перелік на 500 сем.
500	0,0199	250	0,0217	—
500	0,0055	250	0,0035	0,0070
500	0,0048	250	0,0025	0,0050
500	0,0047	250	0,0020	0,0040

Розходження помічаємо між числами першого і другого півлітру, щождо з та 4 півлітру, то тут „умовний“ перелік кальцію порцій 250 сем. на 500 сем. стверджує майже однакову розчинність карбонатного кальцію.

Визначаючи кальцій і магній в № 594, ми частково визначали й легкорозчинні солі згаданих катіонів, а тому доводиться умовно вважати ці числа; щождо кількості амонію, то його визначали в перших 500 сем. по 1л. NaCl, але треба сказати, що в лабораторних зразках це визначення має так само відносну вартість, бо майже всі числа коливалися коло 2—10 мгр. на 100 гр. гр. Натрій визначено після того, як відмито водою ґрунт до реакції на Cl'. Розчинність кальцію 2—3—4 півлітру виділяється серед решти дослідів: тут

неначе 6 затримка витиснення увібраного кальцію, оскільки гумозний зразок, а в №№ 618, 644, 650, 640 неначе 6 хуткше він відокремлюється. Пересічна кількість розчинного кальцію в 3—4 півлітрі досягає 33—60 mgr. на 500 см., що залежить від середовища, яке оточує карбонат. В описаних дослідах 594, 602, 640, 644 і 650 спостерігаємо в 4 півлітрі в невеликій кількості начебто увібраний „новоутворений“ кальцій, що поступово переходить до вбірного комплексу, коли розчиняється CaCO_3 . Віднести ці 0,31—1 mgr. на недовитиснений 1n NaCl увібраний кальцій, звичайно, можна, але це суті процесу не міняє, що хоч і хутко, в присутності великої кількості NaCl, бо впливає на реакцію.

Визначення увібраного магнію і тут залишилось під сумнівом, бо є підстави, що частина наших зразків має його в значній кількості у вбірному комплексі, а в т. с. солонці спостерігаємо і постійність розчинення його в 2—3—4 півлітрі.

Як додаток до серії 8 за визначення увібраних основ і місткості вбірного комплексу, наведемо коротенькі відомості за ґрунти М. Загорівського Розсадника. Порівняльний матеріал одержали підчас виконання для звіту визначень ненасичености та місткості комплексу.

Аналітичний матеріал наводимо на табл. 59, 60 і 61 (у % на 100 гр. ґр).

Таблиця 59.

Яма 29	Гумус	Увібрані основи, перелічено на Са			Місткість на Са			
		Са	Mg	Н	По сумі катіон.	BaCl ₂	CaCl ₂	NaCl
0—15 см.	2,48	0,170	0,025	0,0012	0,195	0,232	0,230	—
30—40 "	1,96	0,197	0,015	0,0006	0,212	0,255	—	—
90—100 "	1,10	0,159	0,019	0,0006	0,178	0,207	0,210	0,196
160—170 "	0,65	0,202	0,043	—	0,245	—	0,181	0,127
210—220 "	0,10	0,194	0,027	—	0,221	—	0,145	—

Наведені числа тим важливі, що місткість визначаємо по поземах зв'язаних з певною ґрунтовою поволокою, що її механічний склад збагачений на піскові частини; тут ґрунт досить вилугуваний. Розходження досить помітні, якщо порівнювати показники місткості по сумі катіонів та BaCl₂ і CaCl₂. Місткість для вилугуваних поземів по CaCl₂ і BaCl₂ має близький збіг; для карбонатних поземів виконано визначення тільки по CaCl₂. Збільшення місткості по сумі катіонів проти CaCl₂ легко з'ясувати тим, що увібрані основи визначали так: наважку ґрунту в 10 г. промивали 1000 см NaCl, визначали в фільтраті Са і Mg і вважали їх за „увібрані“. Місткість по NaCl дорівнює показникові по CaCl₂ для позему 90—100 см. і чимало різниться для 160—170 см.; згадані розходження виникли через неповне відокремлення натрію, як це ствердили числа і для позему 90—100 см.:

У першу водяну витяжку перейшло натрію . . . 0,170
У другу „ „ „ „ „ „ . . . 0,026 } 0,196

У фільтраті, коли витискували увібраний кальцій, визначали ще HCO_3 , бо нормальні карбонати відсутні; тут є такі числа:

Порції в 500 см	Яма 29		Яма 34	Яма 23		
	160 — 170	210 — 220	210 — 220	0 — 15	160 — 170	210 — 220
0,01 п. НСІ при метиль-оранжі	27,0	18,0	23,0	11,4	24,0	19,0

Числа титрування свідчать про те, що визначення місткості виконували не при однаковій реакції середовища, а вона коливалася від розчинності CaCO_3 .

За визначення місткості по 1п. BaCl_2 і CaCl_2 ще є в нас дослід із зразком ями № 23, що наводимо на таблиці 60.

Таблиця 60.

Яма 23. Порівняння місткості по сумі катіонів CaCl_2 .

Позем	Гумус	Місткість на Са			Примітка
		Сума катіонів	По CaCl_2	NaCl	
0 — 15	3,60	0,296	0,323	—	Ґрунт поверхнево — карбонатний числа визначень належать Ц. А. Х. Л.
30 — 40	2,79	0,423	0,446	—	
90 — 100	0,91	0,250	0,2-2	—	
160 — 170	0,14	0,223	0,140	0,127	
210 — 220	0,12	0,259	0,181	—	

Покажчики місткості на таблиці 60 стверджують збільшення чисел по нейтральних розчинах для гумозних і некарбонатних поземів і зменшення для карбонатних, де розчинність CaCO_3 за умов лабораторного виконання праці, накладає певні нев'язки.

Визначаючи місткість для карбонатних поземів і, частково, для вилугуваних, було видно, що й тут місткість, вилічена по катіонах, не дає певного збігу з місткістю по нейтральних розчинах; так само це виявилось і на споліьнених варіяціях чорноземельних пісків, як видно на таблиці 61.

Нев'язки покажчиків місткості ями 34 значніші, ніж № 8; це пояснюється гумозністю їх, темпом витискування увібраних основ та впливом на визначення рН нейтральних розчинів. Для пісків збіг можна вважати за достатній до позему 210 — 220 см.

З окремих зауважень за наведені числа треба додати, що в М. Загорівських супіскових і піскових чорноземлях найбільше увібраних основ на глибині 30 — 40 см., і зокрема кальцію.

Порівняння місткості по сумі катіонів по $BaCl_2$

Перетин 34	Гумус	Увібрані основи на Ca^{++}			Місткість на Ca^{++}			Перетин 8	Увібрані основи перелік на Ca^{++}			Місткість	
		H	Ca	Mg	Сума катіонів	$BaCl_2$	$CaCl_2$		Гумус	Ca	Mg	H	Сума на іонів
0 15	1,73	0,0040	0,151	0,025	0,180	0,162	—	0,62	0,025	0,012	0,0052	0,042	0,044
30 40	1,29	0,0015	0,178	0,029	0,208	0,197	—	0 26	0,016	0,009	0,0011	0,026	0,025
90—100	0,77	0,0006	0,168	0,019	0,187	0 147	—	0,14	0,025	—	0,0012	0,026	0,027
160—170	0,20	0,0006	0,171	0,027	0,178	0,156	—	0,15	0,088	0,021	0,0032	0,112	0,107
210—220	0,10	—	0,169	0,058	0,227	—	0,159	0,10	0,076	0,018	0,0040	0,098	0,075

Закінчивши опис матеріалу серії дослідів VIII, підіб'ємо основні коротенькі висновки.

1. Руйнація карбонатів $0.05n.HCl$ в зразків ґрунтів з району плянтації Махортресту ствердила, що цей спосіб остаточно треба залишити використовувати, бо в наслідок роботи одержали з'явлення каламуті та знижені показчики місткості при $BaCl_2$ з рН 6,2.

2. Місткість визначена по 1 п. $BaCl_2$ і виконана за умовою відмивання фізично-адсорбованого катіону до реакції на Ba^{++} ; знижена проти показчика по нейтральному розчину на 30—50%, а в зразку 644 залишилася без змін, можливо, через сприятливу залежність між гумусом (1%) і карбонатами (CO_2 — 4,63%). Промивання наважки водою продовжувалось три місяці за звичайних лябораторних умов.

3. Показчик місткості, визначений по нейтральному розчину $CaCl_2$ (рН — 6,24 — 6,4), дає відносно близькі числа з показчиком, виліченим по сумі катіонів, (з 6 випадків — 4); та визначення провадиться до сить хутко. Відхилення місткості в № 544 (табл. 51, 52 і 56) пояснюється невірним визначенням увібраних основ, оскільки це солончковий ґрунт.

4. Спосіб вилічування місткості полягає в порційному визначенні. Береться число Ca у 4 півлітрі за показчик карбонатного кальцію і так знаходимо пересічне визначення чотирьох аналіз, або для масових аналіз можна скорочено брати показчик першого півлітру за увібрані основи, бо вносити поправку на карбонати ще не вважаємо за можливе, оскільки тоді одержуємо знижені числа проти визначення по сумі катіонів.

5. Місткість, вирахована по $NaCl$ для шести зразків М Т. та трьох Загорівського розсадника, знижена і лише в двох випадках, порівнюючи, наближається до визначень по $CaCl_2$, а в одному зразку майже немає розходжень.

6. Порівняння місткості ґрунтів Мало-Загорівського Розсадника дає значні розходження по нейтральному розчину й сумі катіонів для гумозних, верхніх поземів, щождо збільшення в карбонатних по-

земах місткості по катіонах, то воно залежить від розчинності CaCO_3 . Місткість по BaCl_2 і CaCl_2 для двох вилугуваних зразків досить погоджена.

7. Щоб контролювати правильність визначати місткість вбірною комплексу, було використано порівняння показчика її з сумою катіонів, що їх визначали для цього порційним способом, аналізуючи 4 порції по 500 см. з визначенням лугуваності. Наслідки 5-х випадків з 6-ти цілком ствердили прийнятність цього способу за однакових, одночасових умов роботи і можливість користуватися числом увібраних основ, коли воно пересічне 4 визначень в окремих порціях; менш погоджені числа одержуємо, коли за показчики увібраного кальцію беремо число і півлітру. Введення поправки на CaCO_3 скрізь впливає на значне зменшення кальцію, належного до увібраного комплексу.

8. Визначення увібраних основ не пересічно-порційним способом, а промиванням наважки, напр. 1000 см. 1п. NaCl без поправки на карбонати, призводить вже до помітніших похибок, як це видно з такого порівняння:

№ №	Ca	Ca
	Ц. А. Л.	Наші визнач.
594	0,515	0,502
602	0,320	0,293
618	0,200	0,206
640	0,339	0,290
644	0,305	0,0242
650	0,242	0,0144

9. Коли промиваємо наважку розчином 1 п. NaCl , то одержуємо лугувату реакцію, рН якої коливається між 6,58 (1 півлітр) і 7,15 (четверт.), при визначенні місткості та 6,65 — 7,61 і $> 8,4$ при визначенні увібраних основ у карбонатних ґрунтах.

10. Виконані досліди за визначення місткості і увібраних основ стверджують можливість одержати порівнюючи вірні числа за умов порційного визначення, але на перешкоді стоїть досить значна непрактичність способу.

IX серія. Порівняння способів визначати місткість вбірною комплексу та вплив неутральних розчинів, солів карбонатів і соляної кислоти на зміни в ньому.

Закінчивши, в основному, досліди VIII серій і розглянувши результати, перед нами повстали два основні запитання: 1) доповнити одержаний матеріал даними методологічного характеру про вплив різних реактивів, використаних при в значенні місткості та 2) вико-

ристати спосіб настоювання (40,96) прикладаючи принцип не тільки для визначення увібраних основ, але й місткості.

В серії IX буде розглянуто перше запитання поруч з порівнянням наслідків визначення місткості настоюванням із Шмук'ом і його співробітником Неговело.

Першу досить поширену схему було виконано із зразком Одеської Досл. Станції, описаним в серії III. Процес роботи й наслідки аналізу наводимо на таблицях 62 і 63 (у % % на 100 гр. гр).

Таблиця 62.

Одеса. Порівняння місткості за різних умов визначення.

№№ дослідів	Оброблення наважки	Місткість на Ca	
		і півлітр	по NaCl
16	1п. BaCl ₂ 500 см. нестр. NH ₃ (рН 6,43) — H ₂ O до Cl 1 п. NaCl	0,475	0,330
17	1п. BaCl ₂ , 500 см. нестр. Ba (OH) ₂ (рН 6,15) — 1п. NaCl	0,517	0,306
18	Промивали 1п. CaCl ₂ , відмили H ₂ O до реакції на Cl ⁻ } Збовтували 2,5 гр. 250 см. і 2,5 гр. 500 см. 1 п. NaCl	0,448	—
19		0,428	—
20			
21			
22	1п. CaCl ₂ холодна без CO ₂ —H ₂ O до Cl ⁻ —NaCl	0,550	0,292
23	1, „ „ гаряча „ „ „ „ „ „ „ „	0,555	0,297
24	Промито водою 500 см., 1п. CaCl ₂ —H ₂ O „ „	0,537	0,294
25	Грунт + 0,1 гр. Na ₂ CO ₃ , CaCl ₂ —H ₂ O—NaCl	0,570	0,285
26	„ „ 0,1 „ „ „ „ „ „ „ „	0,540	0,300
27	Промито 500 см. NaCl „ „ „ „ „ „ „ „	0,359	—
28	„ „ 500 „ NaCl (рН 5,34) + CaCl ₂ —H ₂ O—NaCl	0,540	0,342
29	„ „ 500 „ 1п. NH ₄ Cl (рН 5,36)—CaCl ₂ , H ₂ O—NaCl	0,530	0,285
30	Промито 500 см. 1п. BaCl ₂ —CaCl ₂ —H ₂ O—NaCl	0,505	0,322
31	„ „ 500 „ 0,05п HCl—CaCl ₂ „ „ „ „	0,468	0,248

Розгляд чисел на таблиці свідчить про одноманітність даних дослідів — 22, 23, 24, 25, 26, 28, про помітніше зниження в межах похибки № 28 та гостріше зниження в №№ 16, 18 — 19, 20 — 21, 30 і 31. На з'ясованні цих коливань і зупинимо тепер свою увагу.

Здебільшого числа місткості одержали в наслідок визначення тільки кальцію або барію в першому півлітрі; частину показчиків одержали порційним способом, відмивали гарячою водою до реакції на Cl⁻ (№№ 16, 17, 27, 28, 29, 30 та 31), а потім витискували увібраний кальцій NaCl. Наслідки аналізу на таблиці 63.

Числа визначення рН в першому півлітрі коливаються від 5,02 (після оброблення наважки 0,05п. HCl і насичення наважки CaCl₂) до 5,5 — 5,6 і до 6 — 7, коли добавили соди до ґрунту та насичали його 1п. BaCl₂. Порційно рН міняється поступово, набираючи лужного характеру, бо бікарбонату меншає, а до розчину переходить CaCO₃, а після BaCl₂—BaCO₃ і CaCO₃, коли рН 7,7, то ми його не визначали кількі-

Порційне визначення місткості.

Таблиця 63.

№№ дослід	Порцій в ссм.	рН	Лугуватість в ссм. 0,1 н. НСІ			Перелік НСІ на Са ⁺⁺	Перелік на Са ⁺⁺		Примітка
			Загальна	СО ₃ ^{''}	НСО ₃ [']		Визначено	Внесено поправку на СаСО ₃	
16	500	—	25,0	Немає.	25	0,0048	0,0475	0,0509	1. Відокремлено після Ва — Са ⁺⁺ 0,0082 гр. 2. 500 ссм 0,0082 500 ссм 0,0035
17	500	7,70	40,0	12,0	28,0	0,0078	0,0517	0,0514	
17	500	7,70	38,0	12,0	26,0	0,0074	0,0057	— 0,0017	
22	500	5,55	29,4	Немає.	29,4	0,0057	0,0550	0,0493	
23	500	5,60	28,0	"	28,0	0,0054	0,0555	0,0501	
23	500	6,11	24,0	"	24,0	0,0047	—	—	
25	500	6,51	29,0	"	29,0	0,0056	0,0570	0,0514	
25	500	7,24	26,0	"	26,0	0,0051	0,0033	— 0,0018	
25	250	7,33	10,0	"	10,0	0,0019	0,0013	— 0,0006	
26	500	6,26	26,0	"	26,0	0,0051	0,0540	0,0489	
28	500	—	14,0	"	14,0	0,0027	0,0540	0,0513	
28	500	—	15,0	"	15,0	0,0029	0,0029	± 0	
29	500	—	14,0	"	14,0	0,0027	0,0530	0,0503	
29	500	—	16,0	"	16,0	0,0031	0,0027	— 0,0004	
30	500	6,38	21,0	"	21,0	0,0041	0,0505	0,0464	
31	500	5,02	8,0	"	8,0	0,0015	0,0468	0,0453	
31	500	5,65	9,0	"	9,0	0,0017	0,0014	— 0,0003	
31	250	5,84	4,0	"	4,0	0,0007	0,0004	— 0,0003	
31	250	5,97	4,0	"	4,0	0,0007	0,0003	— 0,0004	

сно, а тільки наводимо ссм. титрування при фенол-фталеїні та метиль оранжі.

Загальна лугуватість мало мінлива в дослідях: 16, 17, 22, 23, 25 26, але значно знижена, як і рН там, де використано для попереднього промивання наважки розчин. NaCl і NH₄Cl та особливо 0,05н. НСІ.

Для №№ 16 та 17 визначали барій у формі ВаCrO₄ з довизначенням окремо кальцію, бо частину барію витиснув кальцій.

Кальцій визначали порційно для № 25 і 31, де в 3—4 півлітрах аналіза цілком ствердила постійність розчинення СаСО₃, а в № 31 після оброблення 0,05н. НСІ значно поменшилось карбонатів, що й позначилося на розчинності їхній в 1л NaCl.

У 9 графі додатково наводимо показники місткості з поправкою на карбонати, що її враховано по ссм. НСІ. Тут виразно показано недостачу визначеного кальцію, щоб зв'язати карбонати з СаСО₃ або Са(НСО₃)₂.

Як буде мінятися місткість ґрунту залежно від оброблення і вилічування, видно з такого прикладу:

Таблиця 64.

№№ дослідів	Вилічено з внесенням поправки на СаСО ₃	17	22	23	25	26	28	29	30	31
		1 півлітр.	Ні	0,517	0,550	0,555	0,570	0,540	0,540	0,530
"	Вилічено	0,514	0,493	0,501	0,514	0,489	0,489	0,503	0,464	0,453
Пересічне число		0,460	—	—	0,577	—	0,511	0,497	—	0,476

Від розгляду чисел на таблиці 64 складається вражіння, що для порівняння ліпше користуватися покажчиком і півлітру та пересічним числом без вилічування поправки на CaCO_3 .

Зниження місткості досліду № 31 трапилось через те, що наважку раніше оброблено 0,05n. HCl , а потім вже витиснено йон водня Ca розчину CaCl_2 з рН 6,04. Як впливає HCl на кількість увібраного кальцію, дає уявлення таблиця 65.

Спосіб визначати тут був такий: наважку на лійці промивали 250 см. розчину 0,05n. HCl , потім промили водою до звільнення лишків HCl і нарешті промили порційно розчином 1n. NaCl . Розчин одержали прозорий, але для визначення Mg виконали всі операції, зв'язані з відокремленням SiO_2 та R_2O_3 .

Таблиця 65.

Дослід 32. Часткова руйнація карбонатів 0,05n. HCl та визначення увібраного кальцію.

Порції	Розчин	рН	Лугуватість в см. 0,01n. HCl			Перелік см. HCl на Ca	Перелік на Ca	
			Загальна	CO_3''	HCO_3'		Ca	Mg
250	0,05n. HCl	2,05	—	—	—	0,1535	0,0305	
250	NaCl . . .	4,20	—	—	—	0,0495	0,0049	
250	„ . . .	5,61	3,75	—	3,75	0,0036	Сліди	
250	„ . . .	6,07	3,75	—	3,75	0,0016	Немає	
250	„ . . .	6,27	2,12	—	2,12	0,0007	„	

Увібраного кальцію витиснено в перших 250 см. стільки, скільки визначено його після насичення ґрунту 1n. CaCl_2 , але певного зв'язку тут немає, бо в досліді 32 реакція розчину кисла, а тому поруч з увібраним кальцієм розчинився і CaCO_3 , якого кількість донизу збільшена в 2—4 рази проти чисел, одержаних при попередній, повнішій руйнації карбонатів (дослід 31). Наведені числа досить яскраво стверджують неможливість використовувати попередню руйнацію карбонатів, щоб визначати увібрані основи. Треба підкреслити, що місткість № 17 дорівнює 0,517, т. б. збільшена проти попередніх визначень; це пояснюється швидким відмиванням BaCl_2 гарячою водою. Невтралізацію розчину $\text{BaCl}_2 - \text{NH}_3$ не треба припускати, бо частково знижена місткість.

Наслідки порівняння методів порційного визначення місткості за Шмук'ом наводимо на табл. 62 і 66 за № 18, 19, 20 і 21.

Відношення між ґрунтом і розчином було як 1:100, наважки збовтували, лавали постояти ніч, відфільтровували й визначали кальцій.

У наслідок визначення реакції стверджується коливання рН в одному випадку від 5,90 до 6,11, а в другому — від 6,14 до 6,18, т. б. розчин контрольних визначень має різне рН та розходження в лугуватості й розчинності карбонатів, а це вже ускладняє порівняння чи-

Одеса. Визначення місткості й увібраних основ за Шмук'ом.

№№ аналіз	Оброблення		сст.	рН	Лугуватість в сст. 0,01н. НСІ			Перелік на Са ⁺	
					За-галь-на	СО ₃ ^{''}	НСО ₃ [']	Са	Mg
18	Попереду насичає грунт 1п. СаCl ₂	Збовтували	250	5,90	13,75	Нема	13,75	0,0147	—
19		2,5 гр. в 250	500	6,11	30,0	"	30,00	0,0182	—
20	і 500 сст.		250	6,14	13,12	"	13,12	0,0147	—
21			500	6,18	27,50	"	27,50	0,0187	—
33	Збовтування наважки з 1п. NaCl		250	>7,7	18,75	10,0	8,75	0,0085	0,0085
34			500	>7,7	39,75	26,0	13,75	0,0127	0,0071

сел і між визначеннями для того самого зразка. Місткість вилічена згідно з рівнянням Шмука дає знижені показники, що видно на таблиці 62.

Визначення увібраних основ так само ускладняється вже тому, що дуже лугувате середовище й числа мало близькі з попередніми що видно з доданого прикладу (на 100 гр.) за формулою $x = 2A - B$.

	Ca	Mg
За Шмук'ом	0,172	0,069
За Hissink'ом	0,220	0,244

Всякі коментарії щодо розходження зайві, особливо це стосується до магнію; щождо зменшення увібраного кальцію, то ми пояснюємо це непропорційним розчиненням карбонатів при відношенні 1:100 і 1:200, т. б. збільшена розчинність СаСО₃ у 2 півлітрі знецінює показчик увібраних основ.

Розгляд чисел інших дослідів, як от: 1) промивання водою до реакції на СІ на холоді й гарячою водою, 2) попереднє відмивання водою, 3) добавка Na₂CO₃ до наважки в кількості 0,1 гр. не вносить різницею в показчик місткості карбонатних ґрунтів. Добавка соди не відбилася на збільшенні місткості, а також і розчинності карбонатів, що видно по числах 1, 2 півлітрів та 3 порції, але зате тут чітко відбулося збільшення лугуватості й нев'язка визначеного й переліченого кальцію за рахунок переходу Na в розчин.

Попередня добавка до ґрунту розчинів NaCl, NH₄Cl, BaCl₂ і 0,05 н. НСІ відбилася на показчику місткості так: 1) впливу NaCl не помітно зовсім, 2) NH₄Cl позначився невеликим зменшенням місткості, 3) по BaCl₂ місткість зменшилася, тут, можливо, сталося так через те, що рН BaCl₂ = 5,16, 4) і найбільший вплив на зменшення місткості одержали в наслідок часткової руйнації карбонатів 0,05н. НСІ а разом і вбірного комплексу. Місткість по NaCl знижена, тут неповне відокремлення увібраного натрію при виготовленні водяної ви-

тяжки як 1:10, але, порівнюючи між собою числа, можна спостерігати певну закономірність у зміні показчика місткості, як от № 31, 29, 16 і 17, так, що певний зв'язок між визначенням місткості по NaCl і станом увібраних основ є; повного збігу з розчином CaCl₂ не можна й чекати, оскільки розчин NaCl мав рН 5,34.

Щоб порівняти й упевнитись у висновках, одержаних в наслідок дослідів з ґрунтом Одеськ. Досл. Стац., було виконано за аналогічною схемою аналізу з зразком Загорівського Розсадника (перетин 29), позем 90 — 100. Наслідок визначення наводимо на таблиці 67 (у ‰ на 100 гр. ґр.).

Таблиця 67.

Яма 29. Місткість вбірного комплексу за різних умов оброблення і визначення.

№№ аналіз	Оброблення наважки розчинами	З'явлення каламуті	Місткість на Са ⁺⁺
35	500 ссм. CaCl ₂ —H ₂ O до реакц. на Cl ⁻ на холоді, 0,05 н. HCl	Калам.	0,207
36	500 ссм. 1п. CaCl ₂ —H ₂ O до реакц. гаряча — 0,05н. HCl	Немає	0,212
37	Попереду відмили водою 1 п. CaCl ₂ —H ₂ O—гаряча—0,05н. HCl	..	0,205
38	Попереду від. 500 ссм. NaCl—500 ссм. CaCl ₂ —H ₂ O—гаряча—0,05н. HCl	Сліди	0,223
39	Попереду 500 ссм. NH ₄ Cl—1000 ссм. CaCl ₂ —H ₂ O—гаряча—0,05н. HCl	..	0,185
40	Попереду відмили 500 ссм. BaCl ₂ —500 ссм. CaCl ₂ —H ₂ O—гаряча—0,05н. HCl	..	0,220
50	Попереду відм. 500 ссм. 0,05н. HCl—1000 ссм. CaCl ₂ —H ₂ O—гаряча—0,05н. HCl	..	0,147
51	По NaCl, а принципом Гедройца	Калам.	0,196
52	1п. BaCl ₂ —H ₂ O—холодна—0,05н. HCl	..	0,197
53	10 гр. ґр. + 0,1 гр. Na ₂ CO ₃ —CaCl ₂ —H ₂ O—гаряча—0,05 н. HCl	Нема	0,555
54	10 гр. ґр. + 0,1 гр. Na ₂ CO ₃ —CaCl ₂ —H ₂ O гаряч—NaCl	..	0,224
55	10 гр. ґр. + 0,1 гр. Na ₂ CO ₃ + 0,1 гр. CaCO ₃ 1п. CaCl ₂ —H ₂ O гаряч.—NaCl	..	0,198
56	10 гр. ґр. + 0,1 гр. CaCO ₃ —CaCl ₂ —H ₂ O гаряч.—NaCl	..	0,214
57	Настоювання з розчином CaCl ₂ у відношенні 1:100, потім витиснули Са ⁺⁺ 0,05н. HCl за Шмук'ом	..	0,227

Спочатку витискували увібрані основи розчином 1п. CaCl₂, потім відмирили гарячою водою до реакції на Cl⁻, бо коли промивати на холоді, то з'являється в значній кількості каламуті, а в тих зразках, де промили NaCl, NH₄Cl, HCl, не вживаючи гарячої води, або попереднього відокремлення каламуті, працювати зовсім не можна. Стже, ще раз зазначили потребу спочатку звільнити наважку від каламуті, або промивати її гарячою водою, що в такому стані коагулює колоїдальні частки (вплив температури). Про те, що гаряча вода не впливає помітно на вбірний комплекс, засвідчено й числами Одеського зразка (табл. 62).

Вплив попереднього промивання наважок NaCl, NH₄Cl, BaCl₂ та 0,05н. HCl виявлено тут залежно від рН розчину. Помітне зниження місткості від NH₄Cl та HCl.

Порційне визначення місткості в сумішках супіск. чорнозем. та Na_2CO_3 і CaCO_3 .

№№ аналізів	Порції в сст.	Лугуватість в сст. 0,01n HCl			Перелік сст. HCl на Са	Са		
		Загальна	CO_3	HCO_3		Визначенно	Внесено поправку на CaCO_3	Увібраний
54	500	12,50	Нема	12,0	0,0024	0,0232	+ 0,0208	0,0214
	500	11,75	Сл	11,75	0,0023	0,0026	+ 0,0003	0,0008
	500	11,75	6,00	5,75	0,0023	0,0018	- 0,0005	—
55	500	11,25	Сл.	11,25	0,0022	0,0212	0,0190	0,0192
	500	13,75	2,50	11,25	0,0027	0,0026	- 0,0001	0,0006
	500	12,50	1,00	7,50	0,0024	0,0020	- 0,0004	—
56	500	12,50	Нема	12,50	0,0024	0,0222	+ 0,0198	0,0205
	500	13,75	2,50	11,25	0,0027	0,0026	- 0,0001	0,0009
	500	10,00	Сл.	10,00	0,0019	0,0017	- 0,0002	—

Показники місткості у зразку Загорівського Розсалника досить близькі і дають відносно гарний збіг; трохи збільшені дані №№ 38, 40, 57 залежать від того, що в перших двох з'явилися сліди каламуті й можливо затримався CaCl_2 , а № 57 визначено за методом Шмука, т. б. збовтували наважку з розчином CaCl_2 , відмивали на лійці до реакції на Cl' , а потім знову настоювали з 0,05n. HCl і визначали Са. Місткість по BaCl_2 , проти CaCl_2 трохи знижена; у великій кількості з'явилася каламуть. Досить близьке значення місткості одержали й по NaCl.

Щодо дослідів з Na_2CO_3 і CaCO_3 , то тут треба зупинитися на таких основних питаннях: 1) чи дійсно в ґрунті при наявності соди (напр. солонці, солонцюв. чорноземлі) є можливість утворення додатково карбонату кальцію, коли насичаємо наважку ґрунту 1n. CaCl_2 , і чи не впливає це на результат дослідження, 2) наскільки є можливість експериментально спостерігати вплив соди на поправку на карбонати, підчас визначення місткості або увібраних основ в карбонатн. ґрунтах.

На перше питання досліди з карбонатним ґрунтом Одеської Досл. Станції дають негативну відповідь — ніякого підвищення чи зниження показника місткості не спостерігали, але лугуватість трохи підвищена; а для некарбонатного зразка відповідь зразу одержали позитивну — утворюється в значній кількості карбонат кальцію, як це видно з числа 0,555 досліду 53, так і порційного визначення кальцію в № 54, 55 і 56, де добавляли Na_2CO_3 , $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{CaCO}_3$ та CaCO_3 .

Наважки з домішкою карбонатів промивали і n. CaCl_2 (500 сст.), відмивали гарячою водою до реакції на Cl' і витискували Са розчином 1n. NaCl. Промивні води мали майже нейтральну реакцію, так № 56 мав рН 6,65, а № 55 рН 6,77; без добавки карбонатів фільтрат був підкислений (рН 5,8.) Витискуючи увібраний Са 1n. NaCl у філь-

траті визначали рН, що коливався від 6,51 до 6,79. Лугуватість трохи збільшена у зразках, де добавляли карбонат кальцію.

Кількість кальцію, визначеного як увібраний, коливається мало, що видно з такого прикладу:

Са			
№№	Пересічне число	Перший півлітр	Внесено поправку на СаСО ₃
54	0,222	0,232	0,211
55	0,198	0,212	0,190
56	0,214	0,222	0,198

Який би ми не взяли показчик для порівняння, то бачимо, що збільшена місткість там, де добавлено Na₂CO₃ й менша, — де добавлено одно СаСО₃. З'ясувати це можна тим, що в досліді 55 збільшена розчинність карбонатів в 3 півлітрі. Досить чітко виявлено розходження між переліченим і визначеним кальцієм; туг, безперечно, маємо справу з лугуватістю, що залежить і від Na. Внесення поправки на СаСО₃ викликає зменшення місткості в №№ 55 і 56.

Щоб детальніше з'ясувати вплив СаСО₃ на показчик місткості вбірного комплексу, було виконано ще дослід з солончаком за такою схемою:

Таблиця 69.

№№ аналізів	Оброблення наважки і порядок добавки СаСО ₃	Місткість на Са	Примітка
57	10 гр. гр. промито СаСl ₂ — Н ₂ О — до Сl' — NaCl .	0,592	Раніше виконані досл. дн. Містк. по 1 півлітр 0,617 Пересічне число 0,624.
58	10 гр. гр. + промито СаСl ₂ — Н ₂ О + 0,1 гр. СаСО ₃ — NaCl	0,617	
59	10 гр. гр. + промито СаСl ₂ + 0,1 гр. СаСО ₃ — Н ₂ О — NaCl	0,617	

Техніка виконання полягає в тому, що першу наважку тільки насичали на лійці 1п. СаСl₂, а другу промили 1п. СаСl₂, промили водою на реакції на Сl' і добавили 0,1 гр. СаСО₃, визначаючи далі кальцій, а третю наважку промили СаСl₂, добавили СаСО₃ і тоді вже промили Н₂О до реакції на Сl'. Визначення місткості дає гарний збіг для №№ 58, 59 і зниження для № 57, числа, вилічені як пересічні та з поправкою на карбонати, коливаються менше, ніж числа по першому півлітру.

Лугуватість гостро збільшена там, де добавляли СаСО₃ до промивання водою, особливо третій півлітр, нормальних карбонатів небагато, перевага за бікарбонатом. Визначений та карбонатний кальцій і умовно-вилічений по сст. НСl досить різняться, це свідчить про те, що утворення лугуватості зв'язане не тільки з кальцієм, але й іншими лугуватими і лугувато-земельними основами та органічними й крем'янковими сполуками. На півлітр визначеного каль-

цію 65 — 90 мгр. — це досить збільшене число, проти попередніх визначень місткості й увібраних основ у цьому ґрунті, і пояснюється воно виключно рН 1п. NaCl та затримкою промивання.

Таблиця 70.

№ 594. Визначення місткості в солончаку з сумішкою CaCO₃ ґрунту.

№№ аналізів	Порції в сеп.	Лугуватість в сеп 0,01n HCl			Перелік сеп HCl на Ca	Перелік на Ca			Місткість на 100 гр. ґрунту
		Заг.	CO ₃	HCO ₃		Визнач.	Внесено попр. на CaCO ₃	Увібран.	
57	500	15,50	—	15,50	0,0030	0,0592	0,0562	0,0519	Пересічне число 0,527 1 півлітр. 0,592 Попр. на CaCO ₃ . . 0,626
	500	13,75	Сл.	13,75	0,0027	0,0073	0,0046	0,0008	
	500	24,25	5,00	19,25	0,0047	0,0065	0,0018	—	
58	500	24,95	2,50	22,45	0,0048	0,0617	0,0569	0,0521	Пересічне число 0,521 1 півлітр. 0,617 Попр. на CaCO ₃ . . 0,660
	500	26,25	7,50	18,75	0,0052	0,0096	0,0041	—	
	500	35,15	5,50	29,65	0,0069	0,0096	0,0027	—	
59	500	21,25	2,50	18,75	0,0042	0,0617	0,0575	0,0515	Пересічне число 0,563 1 півлітр. 0,617 Попр. на CaCO ₃ . . 0,657
	500	19,95	7,50	12,45	0,0039	0,0090	0,0051	0,0018	
	500	26,25	2,50	23,75	0,0051	0,0072	0,0021	—	

Показники місткості у графі приміток свідчать за те, що всі вони, в основному, близькі, але що добавка CaCO₃ трохи вплинула на збільшення показника місткості.

Закінчивши опис дослідів, перейдемо до коротенького їх обговорення.

1. Основна мета дослідів серії IX, тобто вивчення впливу різних реактивів на показник місткості, привела до таких висновків:

1) можна використовувати гарячу воду (темп. 80 — 100°) на промивання наважок ґрунту, коли звільняємо її від фізично-адсорбованого кальцію або барію цей спосіб допомагає хутче добитися звільнення хлоридів, а головне неутралізує з'явлення каламуті;

2) для цієї самої мети можна використати попереднє відмивання водою легко рухливих колоїдальних часток, що мало або зовсім не зв'язані з увібраними основами, досліді попередні й IX-ої серії цілком стверджують ці заходи;

3) попереднє промивання наважок розчинами 1п. NaCl, NH₄Cl, BaCl₂ і 0,05п. HCl призводить до того, що й карбонатні ґрунти реагують у бік зменшення місткості від NH₄Cl, а особливо від 0,05п. HCl (досліді про вплив HCl на місткість). Поруч із цим ще додатково ствердили і неможливість використати HCl для часткового руйнування карбонатів, коли визначаємо увібрані Ca і Mg;

4) добавка соди до карбонатного зразка не впливає на показник місткості, але збільшує лугуватість та дає помітні розходження між визначеним кальцієм і переліченим по сеп. HCl;

5) добавка соди до вилугуваної супіскової чорноземлі дала значне утворення карбонатного кальцію, коли промивали наважку 1 п. CaCl_2 ;

6) добавка соди і крейди до вилугуваної чорноземлі мало вплинула на зміни показчика місткості.

II. Щоб порівняти способи визначати місткість, було використано принципи Шмука, але в наслідок досліду одержали знижені числа для карбонатного зразка і майже без розходжень для вилугуваної чорноземлі. Лугуватість розчину, рН і визначення кальцію у двох паралельно виконаних дослідах дає помітні розходження, що, звичайно, трохи знецінює спосіб так визначати, особливо беручи до уваги часті зміни рН при виготовленні нормальних розчинів, вплив температури, спосіб збовтування і настоювання, бо тут ціла низка дрібних, але досить важливих моментів, що часом рішуче змінюють висновки. Так само й визначення увібраних основ за способом Шмука дає знижені числа, проти методу Hissink'a. А основне зауваження це те, що середовище дуже лугувате, а тому колиб надалі спробували скористатися таким способом визначати, то обов'язково треба зменшити час настоювання з розчином NaCl .

III. Визначення місткості по NaCl для карбонатного ґрунту дає близькі числа, що цілком відбили зміни в комплексі, але кількісно знижені, проти інших визначень. Для супіскової чорноземлі наслідки сприятливі, бо місткість комплексу абсолютно низька.

IV. З окремих зауважень звертає увагу зменшення місткості по BaCl_2 і в цій серії, хоч аналізу було виконано без перерви в обробленні; промивали хутко водою до реакції на Cl' , щоб менше розчинялося карбонатного кальцію; аналіза фільтрату після відокремлення барію ствердила наявність кальцію в достатній кількості.

V. Для порівняння місткості дослідів, ми брали за показчик: 1) число першого півлітру, 2) і пересічно та умовно вносили поправ на розчини CaCO_3 по sem HCl .

X серія. Визначення увібраних основ і місткості вбірного комплексу способом збовтування.

Підбивши підсумки дослідів 9 серій, порівнявши числовий їх матеріал, ми мусимо переконатися, що зроблено ще мало, бо залишається ще глибше вивчити складне середовище карбонатних ґрунтів, де переплітається багато побічних явищ. А тому, використавши спосіб настоювання, що його радять Hissink (40,41), Scholenberger (65) та Шмук (96,97), ми вважали за потрібне порівняти його з збовтуванням, як це робив Іванов (51), коли вивчав карбонатні ґрунти. Збовтується ще ґрунт і при визначенні кислотности за способом Hutchinson'a і Mac Lenhan'a (12).

Отже, користуючись літературними вказівками і раніш одержаним числовим матеріалом ми приступили до дослідів з збовтуванням наважок ґрунту, міняючи відношення між ґрунтом і розчином InNaCl ,

та часом, що йде на зботування. Зупинилися ми на InNaCl , бо з більш ко нцентрованими гірш працювати, коли осаджувати Mg , випаровувати розчини тощо. Д. Іванов радив брати ZnNaCl , зботуючи 4 години при відношенні 1:20 ґрунту до розчину. Наслідки на дослідів наводимо на декількох таблицях.

Таблиця 71.

Дослід I. Ґрунт № 650 М. Т. Зботування та визначення увібраних основ.

№№ аналіз.	Наважка	InNaCl в сст	Віднош. розчину до ґрунту.	Час на зботування	Ca^{++} на 100 гр.	Порційно визначили, перелік на Ca^{++}
1	5 гр.	100 сст NaCl	1:20	5 хвилин	0,130	Пересічне 0,144
2	"	"	"	10 "	0,128	1 півлітр . 0,172
3	"	"	"	15 "	0,138	1 " без CaCO_3 . . 0,115
4	"	"	"	30 "	0,130	За Шмуком 0,118
5	"	"	"	45 "	0,140	
6	"	"	"	60 "	0,144	
7	Настоявали	"	"	60 "	0,140	

Для дуже карбонатного зразка час зботування до 30 хвилин мало впливає і тільки довший стик розчину NaCl з ґрунтом підвищує кількість Ca на 7,4% себ-то хуткість обміну катіонів вбірного комплексу карбонатних ґрунтів на основи нейтральних солів подібна хуткості для некарбонатних ґрунтів які вивчав Гедройц (19,22). Раніше виконані аналізи за увібрані основи наближаються до чисел кальцію, що переходить до розчину за 45—60 хвилин при відношенні 1:20, бо коли визначали порційно, то відношення було 1:50 (півлітрові показчики з 4 порцій, наважка 10 гр. ґр.). Число увібраного кальцію за способом Шмука знижене; його одержали так:

Таблиця 72.

№№ аналіз	Наважка	InNaCl в сст	Визначення Ca^{++}	Увібраний Ca^{++}	На 100 гр. ґр. на Ca^{++}
8	2,5	250	0,0038		
9	"	500	0,0048	0,0028	0,116

Коли порівнювати наші попередні визначення і за Шмуком, то в збіг тоді, коли від кальцію першого півлітру вилічуємо карбонат Ca^{++} по сст 0,01п. HCl .

Дані першого дослідю певної відповіді про спосіб визначення ще

не дають, а тільки констатують дуже хуткий темп обміну Ca^{++} на Na^{+} та постійність кальцію при відношенні 1:20.

Наступний дослід виконано з № 602, де вивчали зміни в числах визначення, коли змінювали відношення як 1:10, 1:20, 1:50 при 5 та частково 30 хвилинному збовтуванні.

Таблиця 73.

Дослід 2. Грунт 602 М. Т.

№№ аналіза	На-нажка	InNaCl в ссм	Віднош. ґрунту до розчину	Час на збовтування	HCO_3 в ссм 0,01п, HCl	Перелік ссм HCl на Ca^{++}	Визнач. Ca^{++}	На 100 гр. гр. Ca^{++}		
								Без поправки	З по-пр. на CaCO_3	Порційно
10	5 гр.	5	1:10	5 хвил.	Не визначали	—	0,0099	0,198	—	0,293
11	"	100	1:20	5 "	7,0	0,0013	0,0120	0,240	0,214	0,307
12	"	"	1:20	30 "	7,0	0,0013	0,0120	0,240	0,214	0,244
13	"	250	1:50	5 "	15,0	0,0029	0,0142	0,285	0,226	—

Коли змінюємо визначення як 1:10, 1:50 і збовтуємо 5 хвилин, то наслідки визначення різняться на 28—87 mgr., а при відношенні 1:20 та 1:50 різниця досягає 12—45 mgr. Досліди виконано в 2 повтореннях; збіг повний.

Відокремивши кальцій після першого збовтування, було виконано повторне визначення кальцію в цій самій наважці. Наслідки такі:

№№	Ca^{++}		Відносно	
	I визн.	II визн.	I	II
11	0,0120	0,0083	100	27,5
12	0,0120	0,0031	100	26,6

Визначено кальцію значно більше, ніж припадає на CaCO_3 , коли збовтували перший раз при відношенні 1:20; різниця між 13—31 mgr. припадає на підвищену розчинність карбонатів та перехід лишків увібраного кальцію в розчин.

Третій дослід виконано з № 618 з ґрунтом теж з району діяльності Махортресту (М. Т.); взяли відношення 1:10, 1:20 та 1:50, а збовтували 5 хвилин.

Дослід № 3 ствердив збільшення розчинності CaCO_3 від поширення відношення між ґрунтом і розчином та близький збіг чисел всіх трьох визначень, одержаних підчас вилічування з загально-визначеного кальцію— CaCO_3 . Числа порційного визначення, вилічені як пересічне, збігаються при відношенні 1:50, а з поправкою на CaCO_3 аналогічно з числами при відношенні 1:20. При відношенні 1:10 помічаємо неповне відокремлення увібраних основ, бо частина кальцію

Таблиця 74.

Дослід 3. Грунт 618 М. Т.

№№ аналіз	Наважка	1 п. NaCl в сеп	Відношен-ня	Час на збовтуван-ня	HCO ₃ в сеп 0,01п HCl	Перелік сеп HCl на Са ^{..}	Визнач. Са ^{..}	На 100 гр. гр. Са ^{..}		Порційно
								Без по-правки	З по-прав. на СаСО ₃	
14	5 гр.	50	1:10	5 хвилин	Не визн.	—	0,0067	0,134	—	Пересічне число 0,206, з поправкою 0,158, 1 півл. 0,232, з поправкою 0,163
15	„	100	1:20	5 „	6,0	0,0012	0,0080	0,160	0,136	
16	„	250	1:50	5 „	13,2	0,0026	0,0100	0,200	0,148	

залишається адсорбованою ґрунтом, а тому виникає потреба в додаткових даних щодо цього питання.

Дослід № 4 вже повніше освітлює питання, порушені вище. Збовтували так само на ротаторі, відфільтровували якихось 5-10 хвилин, визначали Са^{..}.

Таблиця 75.

Дослід 4. Грунт М. Т.

№№ аналіз	Наважка	1п. NaCl в сеп	Відношен-ня ґрунту до розчину	Час на збовтуван-ня	HCO ₃ в сеп 0,01п HCl	Перелік сеп HCl на Са ^{..}	Визнач. Са ^{..}	На 100 гр. гр. Са ^{..}		Порційний спосіб
								Без по-правки	З по-прав. на СаСО ₃	
17	5 гр.	100	1:20	5 хвилин	5,0	0,0010	0,0102	0,205	0,184	Пересічне число 0,242, з поправкою 0,239, 1 півл. 0,275, з поправкою 0,214.
18	„	250	1:50	5 „	12,0	0,0023	0,0130	0,260	0,214	
19	„	100	1:20	10 „	5,0	0,0010	0,0105	0,210	0,190	
20	„	250	1:50	10 „	12,0	0,0023	0,0132	0,265	0,218	
21	„	100	1:20	15 „	5,5	0,0011	0,0102	0,205	0,182	
22	„	250	1:50	15 „	15,0	0,0029	0,0132	0,265	0,206	
23	„	100	1:20	30 „	6,5	0,0013	0,0115	0,210	0,204	
24	„	250	1:50	30 „	15,0	0,0029	0,0132	0,265	0,218	

Порівняння чисел визначеного й переліченого кальцію стверджує збільшення карбонатів, коли збільшуємо час на збовтування, але визначаючи лугуватість, можна внести поправку на Са і одержувати близькі числа при відношенні 1:50, збовтуючи 5 хвилин. Наведені числа цілком стверджують неповне відокремлення увібраних основ коли брати відношення 1:10 або 1:20 і збовтувати 5-15 хвилин. Виконані переліки з поправкою на СаСО₃ всеж ризиковані при наявності MgCO₃ та Na₂CO₃.

Числа визначень порційною методою наближають тільки по першому півлітру, коли вносимо поправку на СаСО₃. Опі й попередні порівняння всеж переконують нас, що цей спосіб кількісно невірний, бо частина увібраного кальцію залишається в ґрунті, т. б. повністю не вимивається підчас фільтрування.

Наступний дослід з збовтуванням виконали з ясно-сірим солонцем; техніка роботи без змін, фільтрували 15 хвилин.

Таблиця 76.

Ясно-сірий солонець								Примітка
№№ аналізів	Наважка	Іп. NaCl в сеп	Відношення розчину до ґрунту	Час на збовтування	Са ⁺⁺	Різниця між 2 порціями	Са ⁺⁺ на 100 гр.	
25	5 гр.	25	1:5	5 хвилин	0,0004	—	0,008	Порційно визначали 0,032 ⁰ /о.
26		50	1:10	5 „	0,0007	0,0003	0,014	
27		100	1:20	5 „	0,0015	0,0008	0,030	
28		250	1:50	5 „	0,0026	0,0011	0,053	

Перед нами цікавий дослід тим, що тут майже зовсім немає увібраного Са; що стверджено і визначенням, згідно з принципом Шмука.

Щоб з'ясувати наскільки виявлена адсорбція — затримка увібраного кальцію в наважці підчас фільтрації відокремлення розчину, було виконано додатково низку визначень з різними зразками, про що й наводимо дані на таблиці 77.

Таблиця 77.

Порівняння визначень увібраних основ за способом збовтування та порційности

Назва або звідкіль	Перетин та поземи	№№ аналізів	Наважка	Відношення розчину до ґрунту	Час на збовтування	НСО ₃	Са ⁺⁺ по сеп	Визначено Са ⁺⁺	на 100 гр. гр. Са ⁺⁺		
									Визначено	Внесено поправ. на СаСО ₃	Визначено порційно
чернозем. ХДС	—	29	5 гр.	1:20	30 хв.	10	0,0019	0,0241	0,482	0,444	0,648
		30		1:50	30 „	12,5	0,0024	0,0257	0,515	0,466	„
Загорівський Розсадник	34 210—220	31	„	1:20	30 „	6,0	0,0012	0,0052	0,105	0,080	0,151
		29		1:20	30 „	6,5	0,0013	0,0042	0,085	0,058	0,194
„	210—220	32	„	1:20	30 „	7,5	0,0014	0,0065	0,130	0,102	0,202
		29		1:20	30 „	7,5	0,0014	0,0065	0,130	0,102	0,202
„	160—170	33	„	1:20	30 „	7,5	0,0014	0,0065	0,130	0,102	0,202
		23		1:20	5 „	6,5	0,0013	0,0055	0,110	0,084	0,212
„ Одеса	—	35	„	1:20	15 „	6,5	0,0013	0,0055	0,110	0,084	„
		36		1:20	30 „	6,5	0,0013	0,0055	0,110	0,084	„
		37		1:20	30 „	11,0	0,0021	0,0103	0,207	0,164	0,220

Виконання дослідів з зразком суглинястої черноземлі Х Д. С. виразно показало, що коли багато увібраного кальцію, то значна частина його (коло ¼) залишається в ґрунті і при відношенні 1:50. Т. б. справа з способом визначати кількість увібраних основ збовтуванням не зовсім вірна, якщо не знати приблизно кількості увібраних основ.

Порівняння визначень увібраних основ у зразках Загорівського Розсадника з раніш виконаними аналізами не витримує критики, бо коли промивати наважку ґрунту 1000 ссм, то значна кількість переходить у розчин CaCO_3 , приблизно на L 60-70 mgr., а коли порівнювати з даними збобтування, то й більше. Розчинність карбонатів, як вже декілька разів зазначали, залежить ще й від реакції NaCl .

Увібраний кальцій для Одеського карбонатного лесу, за способом збобтування без поправки на CaCO_3 і порційним, дає близький збіг. Лугуватість розчину мало коливається, а тому коли вносити по них поправку на CaCO_3 , то числа кальцію значно знизяться.

Наслідки дослідів із збобтуванням такі: 1) запровадження способу збобтування до практики щоденного визначення в лабораторіях дасть можливість збільшити кількість аналіз карбонатних ґрунтів, але якісно не завжди будуть певні наслідки, бо зменшуючи відношення між ґрунтом і розчином, ми збільшуємо концентрацію розчину і тим самим не досягаємо повного відокремлення увібраного кальцію, а тому результати одержимо знижені, поширити відношення не можна, бо збільшується розчинність CaCO_3 ; 2) обережно зважуючи наслідки визначень, приходимо до того переконання, що треба буде прийняти відношення 1:20 як найвідповідніше дійсному стану; коли визначаємо кальцій, треба збобтувати з InNaCl 5 хвилин і фільтрувати, визначаючи в розчині кальцій і магній; збільшувати час збобтування немає раці, а коли ґрунт збагачений на увібрані основи, то відношення брати ширше, але враховуючи карбонати в фільтраті згідно з ссм HCl , що пішла на нейтралізацію розчину; 3) порівняння способу порційного визначення з збобтуванням приводить до висновку, що числа по першому півлітру з поправкою на CaCO_3 наближаються або зближаються з кальцієм фільтрату при відношенні 1:20, пересічне число підвищене й наближається до відношення 1:50, і цим самим не-наче б стверджується неповнота визначення кальцію, коли зменшуємо відношення;

4) розгляд визначень кальцію ясно-сірого солонцю стверджує, що коли кальцію мало, то пересічне число за способом Hissink'a наближається до кальцію при відношенні 1:20, іншими словами треба в таких випадках зменшувати відношення між ґрунтом і розчином

5) визначення увібраного кальцію порційно в літрі без поправки на CaCO_3 призводить до значних розходжень і нев'язки в роботі, особливо це стосується до ґрунтів з невеликою кількістю кальцію;

6) метод Шмука для карбонатних ґрунтів, порівнюючи із збобтуванням і порційним дає знижені числа, що цілком ув'язується з даними на сьогоднішній день про те, що в присутності CaCl_2 зменшується розчинність CaCO_3 ;

7) паралельні визначення при збобтуванні дають повну схожість чисел, коли використовуємо розчин одного рН. У противному разі доводиться користуватися умовним покажчиком, як і було в порційному способі, коли ґрунт не мав MgCO_3 .

Обговорення наслідків дослідів.

Підводячи підсумки в основному матеріалів щодо визначення місткості вб'рного комплексу в карбонатних ґрунтах, треба буде нагадати такі твердження: 1) треба відкинути для цієї мети розчин In BaCl_2 , оскільки він сприяє утворенню BaCO_3 , неповно витискує увібрані основи і цим ускладняє середовище. Ці твердження, коли порівняти їх з висновками, що є в літературі на сьогоднішній день, цілком безсумнівні й не викликають заперечень. Окремі моменти, що їх тут вивчали, це: гідроліз комплексу, та коагуляція каламуті барієм.

а) Користуючись барієм для визначення місткості спостерігаємо з'явлення каламуті, як і при CaCl_2 , та поступове відщиплювання барію, в наслідок чого на його місце вступає кальцій з розчину: при довгому промиванні можлива руйнація комплексу, якщо карбонати цілком вилучувати, б) коли витискували йон H^+ , то тільки при рН 7 і більше є можливість досягти первісного показчика місткості, але треба контролювати насичення, точно встановлюючи електрометрично рН розчину. Особливо це треба мати на оці, коли вивчаємо вплив 0,05 n-HCl на комплекс. Звичайно, за лабораторних умов, коли працювати при наявності CO_2 , повного збігу розчину і фільтрату не можна буде спостерігати, але різниця може бути менша, коли рН нейтрального розчину — 6,8 — 7.

Деталізуючи вивчення гідролізу, ми визначали розчинність барію, а також констатували в карбонатних ґрунтах відщиплювання SiO_2 і далеко менш R_2O_3 , а для деградованої чорноземлі Б. Ц. мали досить значне з'явлення і SiO_2 і R_2O_3 .

Визначати місткість по CaCl_2 ми вважаємо за найкраще, оскільки тут не добавляємо нових компонентів, але, звичайно, треба мати на оці утворення мало розчинних сполук під впливом обробки та тих переміщень, що відбуваються в ґрунті, про що підкреслювали свого часу О. Соколовський і М. Єгоров.

Технічно виконувати визначення по CaCl_2 треба так: наважку ґрунту промити 500 смм CCl_2 (або залишити настоюватись годин на 2—3), відмити фізично-адсорбований Ca до реакції на Cl' , використавши холодну або гарячу воду, а потім вже витискувати In . NaCl увібраний кальцій, визначати його порційним способом або збовтувати 5—10 хвилин з розчином теж In . NaCl , але брати відношення між ґрунтом та розчином як 1:10, 1:20 або 1:50, кожен раз конкретно зупиняючись залежно від кількості основ у комплексі; щождо карбонатів, що утворюються в процесі збовтування, то коли немає магнію, можна лічити поправку на CaCO_3 .

Порційно визначати кальцій і магній треба так: промити 4 порції по 500 смм NaCl , протитрувати фільтрат та визначити рН. Вилічування виконують так: а) беруть пересічне 4 півлітрів, вважаючи, що в 4, або коли близькі числа, то в 3—4 півлітрах, розчиняється виключно карбонат кальцію, б) коли взяти на увагу, що в першому

півлітрі зменшена розчинність CaCO_3 в присутності CaCl_2 , то неначе б відпадає подібна поправка, але визначення лугуватости стверджує наявність тут чималої кількості карбонатів, що зрозуміло, оскільки з першими порціями витискується максимальна кількість увібраних основ, а потім поступово розчиняється вже і в першому півлітрі карбонат. Тут ще помітно впливає бікарбонат кальцію, що утворюється після промивання водою; це спостереження виявлено в показниках рН та розподілі карбонатів CO'' та HCO'_3 . Утворення водяно-розчинних карбонатів ще можливе і за рахунок увібраних основ (35).

Щоб вивчити вплив 0,05п. HCl , 0,16п. CH_3COOH та спробувати визначати місткість в карбонатних ґрунтах після руйнації карбонатів, ми виконали низку дослідів, які ствердили непридатність цього принципу, що його свого часу радив Є. Бобко, бо внаслідок такої обробки ґрунту з'являється каламуть, коли промивати наважку водою до реакції на Cl' , та зниження місткості комплексу при рН неутральних розчинів 5,2—6,2 і тільки при рН 7 досягаємо первісного стану. Для солонців, що їх комплекс насичений Na , HCl в концентрації 0,05 п. для визначення Na непридатна.

Вивчаючи вплив нейтральних солей на місткість, ми тільки змогли констатувати зменшення місткості від NH_4Cl для карбонатних ґрунтів, коли рН нейтрального розчину — 6, а вразі підлучення його реакції місткість збільшена (Б. Ц., ХДС) та спостерігаємо підвищену дисперсність (з'явлення каламуті). Хлорид барію змін не вніс.

Щоб уникнути з'явлення каламуті, ми використали попереднє її відокремлення водою (промили 500-1000 смт, воду брали гарячу при температурі 90-100°); наслідки визначення цілком виправдали заходи. Зовсім невдало закінчилась спроба коагуляції колоїдів солями Al Fe та карбонатами Ca , Mg та Ba .

Поруч із дослідями вивчення складу та з'явлення каламуті стверджено й гідроліз комплексу, в наслідок чого одержали цілком конкретний числовий матеріал за перехід в розчин SiO_2 , R_2O_3 , Ca або Ba , залежно від того, яким розчином насичали наважку ґрунту, те й визначали в промивних водах. Отже промивати водою ґрунт довго не можна, а треба зупинитись на реакції на Cl' , маючи, правда, на увазі один, досить цікавий, момент, що певна частина увібраного кальцію або барію не так міцно зв'язана з комплексом — вона рухливіша; це є неначе б „новоутворення“ в процесі оброблення наважки солевим розчином, й тому легко руйнується водою та NaCl . Це явище спонукує далі трохи більше приділити йому уваги, ув'язуючи з станом алюмосилікатного комплексу та структурою колоїдів.

Порівнюючи методи визначати увібрані основи, ми зупинилися на принципах Ниссінк'а, Гедройца та Шмука. Метод Шмука дає знижене число, оскільки неолнакова розчинність карбонатів в I та II порції, помітна різниця в рН, а тому радити використовувати його — ще немає цілком обґрунтованих підстав, подібні закиди стосуються так само й до методу Гедройца та Ниссінк'а, оскільки перший невірний

(руйнація карбонатів HCl), а другий вимагає багато часу, а тому ми зупинилися на принципі збовтування з In. NaCl і в наслідок аналіз ствердили, що цей спосіб досить прискорив виконання праці, але має один досить помітний дефект — неповне відокремлення адсорбованих основ, хоч рішуче кажучи, порівняти їх нема з чим, бо в процесі порційного визначення кальцію можливе утворення увібраної форми за рахунок розчинного CaCO_3 . Тут доведеться використати для відокремлення увібраних основ спиртові розчини, як це радить Gehring та Іванов.

Визначати увібрані Na та K ще досить важко, оскільки для цього остаточно не прийнято жодного способу; визначати Na по $0,05\text{n. HCl}$ для карбонатних ґрунтів невірно, щождо визначення Na по лугуватості, то ми використали цей принцип для місткості, але одержали незовсім погоджені наслідки, оскільки взяли відношення ґрунту до розчину як 1:10. Тут цілком можливе неповне відокремлення основ, як і за способом збовтування певну роль відіграє тут ще і pH розчину NaCl , що ствердили різні дослідники.

Ув'язку з цим може поставити й інший наш висновок: що підкислений розчин NaCl впливає на зменшення показчика місткості та збільшення розчинності карбонатів. Отже вказівки про відносність показчика місткості від pH нейтрального розчину тут треба взяти до певного виконання.

Виконуючи ту чи ту операцію при визначенні місткості, треба слідкувати, щоб працю закінчувалось швидше, не давати підсихати наважці та затримуватись фільтруванню й обов'язково контролювати pH розчину протягом виконання робіт.

Кінчаючи, вважаю за свій обов'язок висловити шире подяку тій частині колективу співробітників Центральної Агрохімічної Лабораторії НКСЗ, що весь час ставилася прихильно до роботи та, зокрема, дуже вдячний за різні поради Керівникові Секції Угноєнь Н. Д. Катедри Рілляництва проф. О. Дусечкіну.

Выводы.

В результате выполненной экспериментальной работы по изучению определения емкости поглощающего комплекса и частично поглощенных оснований, можно сделать определенные выводы по целому ряду вопросов.

I. Целый ряд аналитических определений говорит о необходимости пользоваться для вытеснения поглощенных оснований в карбонатной почве нейтральным раствором 1п. CaCl_2 , а не BaCl_2 по таким соображениям: 1) при наличии в почве карбонатов, в процессе промывания почвы 1п. BaCl_2 образуется карбонатный барий, который, растворяясь в 1п. NaCl , увеличивает общее количество бария, а при порционном промывании ступшевывает результаты определения; 2) когда промываем водой навеску почвы, после обработки BaCl_2 , то часть бария вытесняется кальцием из поглощающегося комплекса, а в результате — неполное определение показателя емкости; 3) попутно с карбонатным барием в 1п. NaCl растворяется и CaCO_3 , что не дает никакой возможности на право внесения поправки на BaCO_3 согласно определяемой щелочности; 4) раствором 1п. BaCl_2 , мы не достигаем полного вытеснения поглощенных оснований; 5) техническое исполнение определений требует особой тщательности при небольших количествах бария в 3—4 полулитре, когда емкость определяем порционно; 6) определение бария обязательно нужно производить в форме BaCrO_4 .

II. Определение емкости поглощающего комплекса по 1п. CaCl_2 , потому правильно, что не вносится новый катион, а обрабатывается уже находящимся в преобладающем количестве в почве и имеющий огромное значение при изучении проблемы урожайности, повышения структурности ит. д. Техническое исполнение таково: промывается навеска почвы 500 см. CaCl_2 , промывается холодной или, лучше, горячей водой до реакции на Cl^- и порционно определяется кальций, считая за показатель емкости количество катиона в первом литре для массовых определений) с поправкой на карбонаты или беря среднюю арифметическую цифру при научно-исследовательских работах, принимая, что в четвертом, или в случае близкого показателя, в 3—4 полулитре растворяется исключительно карбонатный кальций. Если пользуемся способом взбалтывания, то необходимо раньше промыть навеску раствором CaCl_2 , отмыть CaCl_2 , и только за-

тем уже переносить почву для взбалтывания в колбу, беря в зависимости от количества оснований отношение как 1:20 или 1:50, ибо сужение отношения чаще всего может повести к уменьшению показателя емкости. В большинстве случаев емкость комплекса, определенная по 1 п. CaCl_2 , дает близкое сходство с суммой катионов для карбонатных почв.

III. Использовали предварительное разрушение карбонатов соляной кислотой в концентрации 0,05н. HCl и 0,16н. CH_3COOH и в результате получили вполне определенный вывод, что этот способ не сулит никаких возможностей правильно определять емкость, ибо в результате такой обработки почвы повышается подвижность коллоидальных фракций и появляется муть, во время удаления излишков хлоридов, и показатель емкости меняется в зависимости от pH раствора: так при pH 5,2—6,2 получаем понижение результатов, а при pH 6,8—7 первоначальная емкость восстанавливается, если доводить до конца вытеснение йона H, контролируя определение pH электрометрически. Для светло-серого солонца, где поглощающий комплекс почти полностью насыщен Na, предварительная обработка почвы 0,05н. HCl закончилась неудачно—появилось органическое вещество.

IV. В результате изучения влияния предварительной обработки почвы раствором 1п. NaCl , NH_4Cl и BaCl_2 на емкость комплекса, получили такой ответ: NaCl , NH_4Cl влияют на подвижность коллоидов, ибо увеличивается появление мути при промывании навески водой, а емкость частично повышается для черноземов ХОСХОС и Б. Ц. и повышается для карбонатного лесса из Одессы и супесчаного чернозема М. Загоровского Рассадника. Такое различие поясняется тем, что в первом случае pH раствора 6,8—7, а во втором—6,2—6,4, что особенно важно для раствора NH_4Cl . Хлористый барий особенного изменения не внес.

V. Если почва деградированная и ее поглощающий комплекс распыленный, то после обработки растворами BaCl_2 , CaCl_2 , а особенно MgCl_2 , появляется в большом количестве муть, мешающая правильно вести определение. Встретив подобное затруднение в работе, мы исполнили ряд опытов для устранения появления мути и пришли к таким результатам: 1) предварительно промывая почву водой без CO_2 можно удалить легко-подвижные, мало связанные с поглощенными основаниями высоко-дисперсно-коллоидальные частицы и только после этого насыщать навеску почвы 1п. CaCl_2 или 1п. BaCl_2 ; 2) для устранения и предупреждения мути была использована еще промывка почвы до реакции на Cl^- горячей водой при температуре 90—100°.

Этот способ устраняет возможность появления мути при определении емкости поглощающегося комплекса для черноземов из Б.-Церкви и М. Загоровского Рассадника. Коагуляция и перевод коллоидов почвы в необратимое состояние солями Al и Fe закон-

чилось неудачно; те же результаты получили, введя в почву карбонат Са, Mg и Ва.

VI. Наличие гидролиза в почве, особенно во время отмывания водой хлоридов кальция и бария, побудило нас глубже затронуть этот вопрос, в результате чего мы получили данные о постепенном вытеснении поглощенного бария и кальция во время этой операции и замещение их кальцием (когда почва насыщена $BaCl_2$) или водородом. Во избежание этого, необходимо навеску почвы при определении емкости промывать до реакции на Cl^- . В процессе гидролиза отщепляются алюмо-силикатные соединения комплекса, что наглядно показано анализом промывных вод.

VII. Сравнивая методы определения поглощенных оснований и емкости по Шмуку и Hissink'у, мы пришли к тем результатам, что метод Шмука дает пониженные результаты, расхождение между параллельными определениями, различие рН в настоях одного и того же соотношения.

VIII. Изучение способа взбалтывания навески почвы с раствором 1 п. NaCl дает возможность остановить на нем в дальнейшем внимание и считать его наиболее быстрым, в сравнении с принципом настаивания. Наиболее слабое место в этом определении — это неполнота отделения поглощенных оснований, что хорошо показано на примере сравнения результатов анализов с порционным определением, если не считать возможным образование поглощенного кальция в процессе промывания. Наиболее вероятно такое соотношение между почвой и раствором, как 1:10 (бедные почвы на пог. основ.) 1:20 (среднее содержание) и 1:40, 1:50, если почва богата на поглощенные основания.

В большинстве случаев на практике имеем дело со средним содержанием поглощенных оснований в карбонатных породах, исключая верхние, гуматные горизонты. Для полноты вытеснения поглощенного кальция достаточно взбалтывать 5 минут.

IX. Определение емкости поглощающего комплекса по NaCl (по принципу К. Гедройца) не дает еще полного ответа за или против, ибо при взятом нами соотношении водной вытяжки 1:10 возможно что значительная часть натрия оставалась в почве; во всяком случае неполнота определения оснований тут имеет такое же значение, как при взбалтывании.

X. Подкисление нейтральных растворов влияет на уменьшение показателя емкости и увеличение растворимости карбонатов.

XI. Важно все операции с определением емкости, отмывкой хлоридов, заканчивать в тот же день и этим избегнуть таких осложнений, как гидролиз, появление мути и задержка промывания.

XII. Необходимо контролировать рН нейтральных растворов во время исполнения опыта, во избежание ошибки в вопросе о влиянии рН на емкость.

Zusammenfassung.

Als Fazit der vorgenommenen experimentellen Bearbeitung der Frage nach der Adsorptionskapazität des adsorbierenden Bodenkompleses und im Speziellen — der adsorbierten Basen lassen sich nachstehende Schlussfolgerungen ziehen.

I. Durch eine Reihe analytischer Bestimmungen ist die Notwendigkeit der Benutzung neutraler Lösungen von 1n. CaCl_2 und nicht BaCl_2 zur Verdrängung der adsorbierten Basen in Karbonatböden erwiesen und zwar auf Grund folgender Überlegungen. 1. Beim Vorhandensein von Karbonaten im Boden, entsteht während der Auswaschung des letzteren mit 1n. BaCl_2 , — Baryumkarbonat und dieser wird in 1n. NaCl aufgelöst, vermehrt die Gesamtmenge an Baryum und verwischt bei portionsweiser Auswaschung die Ergebnisse der Bestimmung. 2. Wäscht man nach Bearbeitung mit BaCl_2 die Bodeneinwaage mit Wasser aus, so wird ein Teil des Baryums durch Kalzium aus dem adsorbierenden Komplex verdrängt und es ergibt sich als Resultat eine unvollständige Bestimmung des Adsorptionskapazitätskoeffizienten. 3. Mit dem Baryumkarbonat wird auch CaCO_2 in 1n. NaCl aufgelöst, wodurch die Anwendung der Korrektur mit BaCO_3 , — entsprechend der ermittelten Alkalität, — ausgeschlossen wird. 4. Mit 1n. BaCl_2 Lösung wird überhaupt keine vollständige Verdrängung der adsorbierten Basen erreicht. 5. Technisch erfordert die Ausführung der Bestimmungen eine besondere Sorgsamkeit bei geringen Baryummengen im 3. — 4. Halbliter, wenn die Adsorptionskapazität an einzelnen Portionen bestimmt wird. 6. Die Baryumbestimmung ist durchaus in der Form BaCrO_4 vorzunehmen.

II. Die Bestimmung der Adsorptionskapazität des adsorbierenden Komplexes mit 1n. CaCl_2 ist deshalb richtig, weil kein neuer Kation eingeführt wird, sondern der schon im Boden, in überwiegender Menge, vorhandene bearbeitet wird, was von hervorragender Bedeutung für die Beforschung der Ernteertragsfrage und des Problems einer Steigerung des Strukturgefüges des Bodens usw. ist. In technischer Hinsicht gestaltet sich die Ausführung folgendermassen. Eine Bodeneinwaage wird mit 500 ccm CaCl_2 , sodann mit kaltem, oder noch besser mit heissem Wasser bis zur Reaktion auf Cl , ausgewaschen und portionsweise das Kalzium bis zum Verschwinden der Reaktion auf Cl' bestimmt; als Adsorptionskapazitätzahl wird da-

bei die Kationenmenge im ersten Liter angenommen (für Massenbestimmungen) mit einer Korrektur für Karbonate; oder man nimmt das arithmetische Mittel, indem man voraussetzt, dass im vierten, oder im Falle eines nahen Koeffizienten, im 3.—4. Halbliter ausschliesslich Kalziumkarbonat aufgelöst wird. Wird das Schüttelverfahren angewendet, so muss die Einwage vorher mit CaCl_2 Lösung ausgewaschen werden, das CaCl_2 gewaschen und erst dann der Boden zum Umschütten in den Kolben gebracht werden, wobei je nach der Basenmenge das Verhältnis 1:2 oder dasjenige von 1:50 genommen wird, da eine Verringerung der Lösung recht häufig zu Verringerung der Adsorptionskapazitätzahl führen kann. In den meisten Fällen bietet die mit 1n. CaCl_2 ermittelte Adsorptionskapazität eine grosse Ähnlichkeit mit der Summe der Kationen für Karbonatböden.

III. Unter Benutzung einer vorhergehenden Zerstörung der Karbonate durch Salzsäure in einer Konzentration von 0,05n. HCl und 0,16n. CH_3COOH ergab sich der sehr bestimmte Schluss, dass von diesem Verfahren durchaus nicht die Möglichkeit einer richtigen Bestimmung der Adsorptionskapazität sich erwarten lässt. Das Resultat einer solchen Bodenbearbeitung ist Beweglichkeit der kolloidalen Fraktionen und das Auftreten einer Trübung während des Entfernens des Überschusses an Chloriden; die Adsorptionskapazitätzahl ändert sich nach Massgabe des pH der Lösung so erhält man bei pH 5,2—6,2 herabgesetzte Resultate, bei pH 6,8—7 wird die ursprüngliche Adsorptionskapazität wiederhergestellt, wenn die Verdrängung des Ions H^+ bis zu Ende geführt wird — unter gleichzeitiger elektrometrischer Kontrolle der Bestimmung des pH. Hinsichtlich eines hellgrauen Solonetzbodens (Salzboden), wo der adsorbierende Komplex nahezu völlig mit Na^+ gesättigt ist, hatte die vorhergehende Bodenbearbeitung mit 0,05n. HCl keinen Erfolg; stellte sich organische Substanzen.

IV. Die Beforschung des Einflusses einer vorhergehenden Bearbeitung des Bodens mit 1n. NaCl , NH_4Cl und BaCl_2 auf die Adsorptionskapazität des Komplexes ergab nachstehendes: NaCl und NH_4Cl wirken auf die Beweglichkeit der Kolloide ein, denn die Trübung wird grösser beim Auswaschen des Bodens mit Wasser und die Adsorptionskapazität ist z. T. gesteigert bei den Böden der Charkower landwirtschaftlichen Versuchsstation und denen von Belaja-Zerkow und ist herabgesetzt beim Odessaer Karbonatlöss und dem sandig—lehmigen Tschernosem der Pflanzschule Malaja Sagorowka. Diese Unterschiede lassen sich dadurch erklären, dass im ersteren Falle das pH 6,8—7 beträgt und in letzterem es 6,2—6,4 ist. Das Chlorbaryum verursachte keine besonderen Änderungen.

V. Wenn der Boden degradiert und der adsorbierende Komplex pulverförmig ist, dann tritt nach der Bearbeitung mit BaCl_2 und CaCl_2 und besonders MgCl_2 in grossem Umfang Trübung ein, welche richtige Bestimmungen verhindert. Zur Beseitigung dieser Schwierigkeit wurde von uns eine Reihe von Versuchen angestellt — mit folgendem Ergebnis.

1. Die leicht beweglichen, wenig an die adsorbierten Basen gebundenen in hohem Masse disperskolloidalen Teilchen lassen sich nach vorübergehendem Auswaschen des Bodens mit Wasser ohne CO_2 entfernen und erst darauf wird die Bodeneinwage mit 1n. CaCl_2 oder 1n. BaCl_2 gesättigt. 2. Behufs Entfernung bzw. Verhütung der Trübung wurde noch das Auswaschen des Bodens bis zum Verschwinden der Reaktion auf Cl' mit heissem Wasser, bei $90-100^\circ$ angewendet. Dieses Verfahren verhindert die Möglichkeit eines Auftretens von Trübung bei der Bestimmung der Adsorptionskapazität des adsorbierenden Komplexes hinsichtlich der Tschornoseme aus Belaja-Zerkow, und der Malaja-Sagorowkaschen Pflanzschule. Koagulation und Umsetzung der Bodenkolloide in einen nicht umkehrbaren (irreversiblen) Zustand durch Al'' u. Fe''' Salze fielen ungünstig aus; ebendieselben Resultate ergaben, sich bei Einführung von Ca'' , Mg'' und Ba'' Karbonaten in den Boden.

VI. Die im Boden vorsichgehende Hydrolyse, besonders beim Auswaschen der Chloride des Kalziums und Baryums mit Wasser veranlasste uns, dieser Frage näher zu treten, woraufhin sich ergab, dass das adsorbierte Baryum und Kalzium allmählich während dieser Operation verdrängt und durch Kalzium ersetzt wird, wenn der Boden mit BaCl_2 oder Wasserstoff gesättigt ist. Um dies zu vermeiden, muss die Bodeneinwage, bei Bestimmung der Adsorptionskapazität, bis zum Verschwinden der Reaktion auf Cl' ausgewaschen werden. Im Prozess der Hydrolyse werden Aluminiumsilikatverbindungen des Komplexes abgespaltet, was anschaulich aus der Analyse der Abwässer zu ersehen ist.

VII. Ein Vergleich der Methoden Schmuck und Hissink für die Bestimmung der adsorbierten Basen und der Adsorptionskapazität lässt uns zum Schluss gelangen, dass die Methode Schmuck herabgesetzte Resultate der parallelen Bestimmungen und Unterschiede des pH in den Aufgüssen eines und desselben Verhältnisses ergibt.

VIII. Ein näheres Eingehen auf das Verfahren der Ausschüttelung der Einwage mit 1n. NaCl Lösung lässt dasselbe als schneller erkennen, als das Prinzip des Aufgusses. Was am wenigsten einwandfrei an dieser Bestimmung ist, das ist die unvollständige Absonderung der adsorbierten Basen. Dieses lässt sich z. B. gut ersehen aus dem Vergleich der Resultate der Analysen mit portionsweiser Bestimmung, — es sei denn, dass man das Entstehen von adsorbiertem Kalzium im Auswaschungsprozess für möglich hält. Am wahrscheinlichsten ist ein Verhältnis des Bodens zur Lösung, wie das von 1:10 (an adsorbierten Basen arme Böden) 1:20 (Durchschnittsgehalt) und 1:40, 1:50, wenn der Boden reich an adsorbierten Basen ist.

In der Praxis hat man es meistens mit einem Durchschnittsgehalt an adsorbierten Basen in den Karbonatuntergründen zu tun, abgesehen von den oberen Humathorizonten. Zur völligen Verdrängung des adsorbierten Kalziums genügt ein Umschütteln im Laufe von 5 Minuten.

IX. Die Frage der Bestimmung der Adsorptionskapazität des ad-

sorbierenden Komplexes mit NaCl (nach dem K. Gedroizschen Prinzip) kann kategorisch weder bejahend, noch verneinend beantwortet werden, da bei dem von uns angenommenen Verhältnis des wässrigen Auszuges 1:10 es immerhin möglich ist, dass ein bedeutender Teil des Natriums im Boden zurückblieb; jedenfalls hat die Unvollständigkeit der Basenbestimmung hier dieselbe Bedeutung, wie bei der Ausschüttelung.

X. Das Ansäuern der neutralen Lösungen bewirkt eine Verringerung des Adsorptionskapazitätskoeffizienten und eine Vermehrung der Löslichkeit der Karbonate.

XI. Von Wichtigkeit ist es, alle Operationen betreffend die Adsorptionskapazitätsbestimmung; das Auswaschen der Chloride, an ein und demselben Tage zu Ende zu führen, um auf diese Weise solche Komplikationen zu vermeiden, wie: Hydrolyse, Trübung, Verzögerung der Auswaschung.

XII. Während der Vornahme des Versuchs ist es notwendig, das pH neutraler Lösungen zu kontrollieren behufs Vermeidung von Fehlern hinsichtlich des Einwirkens des pH auf die Adsorptionskapazität.

Л И Т Е Р А Т У Р А.

1. Aarnio В. Die Einwirkung von Electrolyten auf die Adsorptionslösungen des Wasserstoffions. Mitt. Intern. Bod. Gesel. Bd. II, № 1, 1926.
2. Aarnio В. Influence of Adsorbed Ions on Soil Reaction. Bul. of the Agrogeological Inst. of Finland № 22.1927.
3. Aarnio В. Die Veränderung des Aziditätsgrades durch Trocknen der Bodenproben. По реферату Mitteilungen d. Int. Bod. Gesel. Bd. IV № 1. 1929.
4. Аскинази Д. Л. Формы кислотности и емкость поглощения почв, в связи с их известкованием и фосфоритованием. Тр. Н. Ин по Удобр., вып. 38, 1926 г.
5. Аскинази Д. Л. и Ярусов С. С. К учету кислотности почв. Тр. НИУ вып. 48, 1927 г.
6. Бобко Е. В. и Аскинази Д. Л. Об определении емкости поглощения и ненасыщенности почв. Тр. НИУ. вып. 25, 1925 г.
7. Бобко Е. В. и Маслова А. Л. Доступность фосфорита растениям, в зависимости от свойств почв. Тр. НИУ, вып. 39, 1926.
8. Барбер и Кольтгоф. Новый метод непосредственного определения поглощенного Na в почве. По реферату X. Мириманова в „Бюллетене Почвовед“, № № 1—3, 1929.
9. V. Bemmelen. I. M. Die Absorption. A. Über die Natur der Kolloide und ihren Wassergehalt. B. Die Absorptionsverbindungen und das Absorptionsvermögen, der Ackererde. Dresden. 1910.
10. Бутовский В. О поглощенных основаниях и ненасыщенности. Труды Полеской С.-Х. Опытн. Станции т. II, вып. 32, 1928.
11. Брокерт П. К методике определения аммиачного азота в почве. Работы Агрохимического Отд. Одесской С.-Х. Обл. Оп. Станц., вып. I, 1926.
12. Brioux. Ch. et Pien I. Le besoin en chaux des sols acides. Annales Science Agron. № 1. 1927.
13. Винокуров М. В. Динамика поглощенных Саи Mg в черноземе. Изд. зап. Сиб. Обл. С.-Х. Оп. Станц., вып. 14, 1927 г.
14. Винокуров М. В. Материалы к изучению динамики почвенного поглощающего комплекса. Изд. Зап. Сиб. Обл. С.-Х. Оп. Станц. Вып. 20, 1928.
15. Wiegner G. Dispersität und Basenaustausch. По реферату Ив. Антипова-Караева в Бюл. Почвовед № 3—7, 1928.
16. Гедройц К. К. Коллоидальная химия и почвоведение. Ж. О. А. 1908. стр. 272—293.
17. Гедройц К. К. На каких почвах действует фосфорит. Почвы, насыщенные и ненасыщенные основаниями. Ж. О. А. 1911, стр. 529—546.
18. Гедройц К. К. Осолодение почв вып. 44. Изд. Н. С.-Х. Ст. 1926.
19. Гедройц К. К. Коллоидальная химия в вопросах почвоведения. II. Скорость обменных реакций в почве. Коллоид почв, насыщенных различными основаниями и красочный метод определения коллоидов в почве. Сообщение XV, 1913.
20. Гедройц К. К. Действие электролитов на илестые суспензии. Сообщ. XXIV, 1915.
21. Гедройц К. К. К методике определения цеолитных оснований в почве. Сообщение 1 из химической Лаборатории Лесного Отд. С.-Х. У. Комитета. 1918.

22. Гедройц К. К. Материалы к познанию поглотительной способности почв. (скорость поглощения, емкость поглощения и энергия поглощения и вытеснения). Ж. О. А. Т. XIX, 1918.
23. Гедройц К. К. Почвы, ненасыщенные основаниями. Методика определения в почвах водородного йона, находящегося в поглощенном состоянии. Потребность почвы в извести, как нейтрализаторе ненасыщенности. Ж. О. А. 1921—1923.
24. Гедройц К. К. Ультрамеханический состав почвы и зависимость его от рода катиона, находящегося в почве в поглощенном состоянии. Известкование, как мера улучшения ультрамеханического состава почвы.
25. Гедройц К. К. Солянокислый метод определения в почве катионов, находящихся в поглощенном состоянии.
26. Гедройц К. К. Химический анализ почв. 1923 г. Изд. „Новая Деревня“.
27. Гедройц К. К. Почвенный поглощенный комплекс и почв. поглощ. катионы как основа генетической почвенной классификации. Вып. 38. Носовск. С.-Х. Опытн. Станц., 1925.
28. Гедройц К. К. Подвижность почвенных соединений и влияние на нее кальция. Н. С.-Х. Оп. Ст., вып. 43, 1926.
29. Гедройц К. К. Учение о поглотительной способности почв. 1929.
30. Горшенин К. П. Материалы к познанию солончух черноземной полосы Зап. Сибири. Почвоведение, № 3, 1927.
31. Годлин М. М. До механічної аналізи ґрунтів та адсорбованого натрія. Доповідь на I Всеукраїнському З'їзді Ґрунтознавців. 1929 р.
32. Голубев В. А. и Иванова Л. И. Причина отзывчивости почвы на фосфоритование. Из результатов вегетац. опыт. и лабор. р. т. XIV, изд. 31 (1926).
33. Голубев В. А. К методике определения кислотности и емкости поглощения почвы.
34. Gehring A., Peggau A. und Wehrmann O. Über die Methode zur Bestimmung des Kalkbedürfnisses des Bodens unter Benutzung des Sättigungszustands an Kalk. Z. f. Pflanz. u. Düng. Bd. VIII H. A. 1927.
35. Gehring A. und Wehrmann O. Weitere Untersuchungen zur Erkennung der Kalibedürftigkeit des Bodens. Z. f. Pflanz. u. Düng. Bd. XIII H. 1/2, 1929.
36. Gehring A. Über den Kalk- und Kali-Sättigungsgrad des Bodens. Ibid.
37. Геммерлинг В. В. Сравнение методов определения поглощенных оснований в почве по Гедройцу и Hissink'у. Доклад на VI Съезде Почвоведов в Ленинграде. 1927.
38. Harada M. On the Exchangeable Bases in Soils. По реферату Mit. Intern. Bod. Gesellschaft. Bd. IV, № 2, 1929.
39. Gericke S. Vergleichende Untersuchungen über Bestimmungsmethoden des Sättigungszustandes des Bodens. Z. f. Pflanz. u. Düng. Bd. IX. H. 1. 1927.
40. Hissink D. J. Beitrag zur Kenntnis der Adsorptionsvorgänge im Ackerboden. Intr. Mittel. f. Bodenkunde. 1922.
41. Hissink D. J. Beiträge zur Frage der Bodenadsorption. Bodenkundliche Forschungen. V. 1. № 1, 1928.
42. Hillkovitz W. Adsorptionerscheinungen bei sauren Böden. Z. f. Pflanz. Düng. u. Bod. Bd. XI H. 4/5. 1928.
43. Душечкин О. I. та Денисівський В. С. Короткий огляд роботи Відділу Агрохемії Київ. Кр. С.-Г. Досл. Станц., вип. 19, 1929.
44. Домонтович М. К. Определение концентрации водородных ионов. 1926.
45. Дружинин Д. В. Действие извести и фосфорита на почву и урожай растений. Тр. Н. И. У. 1927.
46. Егоров М. А. Коэффициент дисперсности почвы при различных условиях. 1926.
47. Егоров М. А. О факторах, влияющих на величину коэффициента дисперсности. Вып. 17, 1927.
48. Егоров М. А. Условия применения и действия фосфатов на черноземе. Почвоведение № 3—4, 1928.

49. Эренберг П. Исследование коллоидов в отношении к агрономической химии. Почвоведение, № 3. 1909.
50. Иванов Д. В. Дисперсность органического вещества. Н. А. Ж. № 7—8. 1926.
51. Иванов Д. В. Растворимость твердой фазы почвенной массы в солевых растворах и новый метод определения адсорбированных оснований в почвах. Азербейдж. Ц. С.-Х. Оп. Ст., вып. I. 1928.
52. Ioffe I. S. and Mac Lean H. C. Colloidal Behavior of Soils and Soil Fertility. II. The Soil Complex Capable of Base Exchange and Soil Acidity. Soil Science. V. XXI, № 3, 1926.
53. Ioffe I. S. and Mac Lean H. C. Colloidal Behavior of Soils and Fertility: III. Cation Replacement and Saturation of Soil with Ca. Soil Science. V XXIII, № 2. 1927.
54. Кучинский П. Опыты сравнения методов определения степени насыщенности почв основаниями. „Бюл. Почвовед.“ № 3—7, 1928.
55. Карпинский Н. П. и Бурштейн Х. Х. Подвижность коллоидальной части почвы, в зависимости от насыщенности ее основаниями. Доклад на VI Съезде Почвоведов. 1927.
56. Конев Д. А. О методах определения аммиака в почве. Н. А. Ж. № 2. 1919.
57. Канівець І. Матеріали до вивчення методів хемічно-механічної аналізи карбон. ґрунтів. Вид. Центр Агро-Хем. Лябор., вип. I, 1928.
58. Канівець І. До питання визначення увібраних основ у карбонатних ґрунтах.
59. Канівець І. Вплив води на вбірний комплекс ґрунтів.
60. Канівець І. Матеріали дослідження ґрунтів у межах Згурівського району, Прилуцької Округи, Вид. Центр. Агро-Хем. Ляб. вип. II, 1928
61. Kelley W. P. and Brown S. M. Base Exchange in Relation to Soil Acidity. Soil Science. V. XX № 6, 1925.
62. Kelley W. P. and Brown S. M. Ion Exchange in Relation to Soil Acidity. Soil Science. V. XXI, № 4, 1927.
63. Ламбин А. З. Изменение емкости поглощения гуминовой кислоты и пермутита, в зависимости от концентрации в растворе водородного иона (pH). Н. А. Ж. № 4, 1929.
64. Mattson S. The Action of Neutral Salts on Acid Soils with Reference to Aluminum and Iron. Soil Science, V. XXV, № 5, 1928.
65. Martin I. C. Effect of Crop Growth on the Replaceable Bases in Some Californian Soils. Soil Science. V. XXVII, № 2 1929.
66. Михаэлис. Практикум по физической химии. 1925.
67. Menchikowsky F. and Rawikowich S. The Influence of the Replaceable Bases of the Soil Solution Formation in Mineralized Soils. Soil Science. V. XXVII.
68. Metzger W. H. The Effect of Moisture Content and Cropping on Exchangeable Calcium and Magnesium with Particular Reference to Rice Soil. Soil Science V. XXVII, № 4, 1929.
69. Окатов А. П. Коллоидальная кремнекислота и ее адсорбционные свойства. Журн. Прик. Хим. т. II, вып. I, 1929.
70. Отчет о деятельности опытных учреждений области Среднего Поволжья за 1925/26 и 1926/27 г.
71. Роде А. А. Действие углекислого кальция на почву. Отд. отд. изд. И. Л. Лен. И. в. XXXIV, 1927.
72. Розов Л. П. Материалы к характеристике солонцеватости почв, орошаемых районов. Госуд. Инст. С.-Х. Мелиорац. 1928.
73. Рабинович А. И. и Дофман В. А. О коагуляции коллоидов электролитами. Труды Хим. Инст. им. Карпова, вып. 8, 1928.
74. Рабинович А. И. и Каргин В. А. О применении хлоридного электрода при электрохимическом титровании.
75. Соколовский А. Н. Из области явлений поглощения в почве. Ж. О. А. 7 т. XV, 1914 г.

76. Соколовский А. Н. Из области явлений, связанных с коллоидальной частью почвы. Извест. Петр. С.-Х. Академ. за 1919 г. 1921.
77. Соколовський О. Проблеми врожаю та природні фактори його, в зв'язку з питанням про „хлібні фабрики“ в південній Україні. Окрем. відбиток з „Вісника С.-Г. Науки та Досл. Справи на Укр.“, 1928.
78. Симмаков В. Н. О взаимодействии солей гидрата окиси железа, гидрата окиси алюминия, кре некислоты и перекиси марганца. Г. И. О. А., в. 3, 1928.
79. Соколов Н. И. Обменная способность гуматной и минеральной части почв. Отд. Земледелия Г. И. О. А., вып. 20, 1929.
80. Соколов А. Поглощающий алюминий в почве. Н. А. Ж. № 5—6, 1924.
81. Соболев Ф. С. и Драчев С. М. Влияние обработки и удобрения на динамику почвенного раствора и поглощ. основ. почв. Н. А. Ж. № 2, 1926.
82. Соболев Ф. С. Наблюдения над изменением дисперсности. Н. А. Ж. кн. 2, 1927.
83. Stephenson R. E. Replaceable bases in Some Oregon Soil. Science Soil. V XXIV, № 1, 1927.
84. Schollenberger C. J. Manganese as an Active Base in the Soil. Science V. XXV, № 5, 1928.
85. Таранов К. Н. Опыт электролиза почвы; окремі відбиток з Укр. Х. Ж. т. III, кн. 2. 1928.
86. Тюрин И. В. К методике определения в почве поглощенных оснований. „Бюллетень Почвоведца“ № 2—4, 1926.
87. Тюрин И. В. К вопросу определения поглощенных кальция и магния в карбонатных почвах. Почвоведение, № 1, 1927.
88. Тюрин И. В. Первый Международный Конгресс в Вашингтоне — из работ 2-й комиссии.
89. Тюлин А. Ф. Разложение органического вещества и изменение в нитрификации и емкости поглощения в подзолистых почвах. НИУ, в. 33, 1926.
90. Тюлин А. Ф. Материалы к познанию состава поглощенного почвенного комплекса трех главных почв. типов Уральск. Области. П. С. Х. О. Ст. в. 1, 1927.
91. Тюлин А. Ф. Вопросы почвенной структуры. Пред. Об. С.-Х. Оп. Ст., в. 2, 1928.
92. Тредвель Ф. Курс аналитической химии т. I, II, к. I, II, 1927.
93. Thomas M. D. Replaceable Bases in Some Soils from Arid and Humid Regions. Soil Science V. XXV, № 5, 1928.
94. Харчиков В. Н. Изменение степени дисперсности почвы при различных условиях. Отд. отт. из Ж. О. А. Юго-Востока. 1928.
95. Флеров К. Исследование поглощающегося комплекса Одесской Опытной Станции вып. I, 1926.
96. Неговелов С. Метод настаивания при определении поглощенных кальция и магния и определение емкости поглощения по кальцию. Центр. И. Оп. Табаководства. 1927.
97. Шмук А. Некоторые исследования по вопросам методики анализа почв. Изд. Куб. С.-Х. И. Отд. оттиск. 1928.
98. Шилов Н. А. и Чепелевецкий М. Л. К вопросу о растворимости и адсорбции электролитов. Жур. Русс. Физ.-Хим. Общ. т. VIII, вып. 9, 1926.

