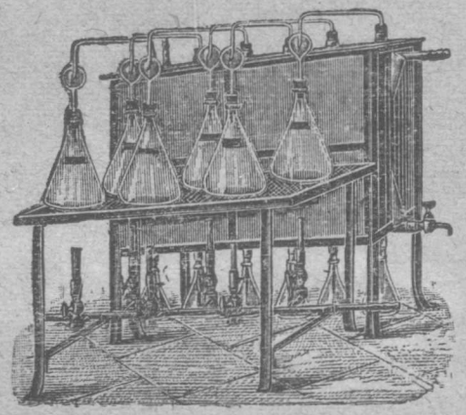
Кн. маг. вид-ва
ГУСМП
цена 6 р.
I 19481
1958

2 руб.

Складъ: Москва, Петровка, домъ Обидиной.
Телефонъ 131-34.

СЕЛЬСКО-ХОЗЯЙСТВЕННЫЙ АНАЛИЗЪ.



Составили: профессоръ Московскаго Сельско-хозяйственнаго Института
Н. Я. ДЕМЬЯНОВЪ
и ассистенты: В. И. ВИНОГРАДОВЪ
и И. В. ЕГОРОВЪ.

Изданіе В. М. Саблина. Москва.—1907.

Николай Николаевичъ
ТРОИЦКІЙ

ПРОВЕРЕНО

I 1948/1958
Николай Николаевичъ
ТРОИЦКІЙ

1937

СЕЛЬСКО-ХОЗЯЙСТВЕННЫЙ АНАЛИЗЪ.

СОСТАВИЛИ:
профессоръ Московскаго Сельско-хозяйственнаго Института
Н. Я. Демьяновъ
и ассистенты
В. И. Виноградовъ и **И. В. Егоровъ.**

Карело-Финская База
Академии Наук СССР
БИБЛИОТЕКА

Петербургскій книжный магазинъ
„УЧИТЕЛЬ".
СПБ., Большой пр., № 4, Пет. ст.
Тел. 602-69.

Изданіе В. М. САБЛИНА.
МОСКВА. 1907 г.

1992 1873 г.

БИБЛИОТЕКА
Петрозаводского
института ЯЛИ
АН СССР

19481
1958

Т-во Типографіи А. И. Мамонтова. Москва, Леонтьевскій пер., д. № 5.

ПОЧВА.

Классификація, составъ и происхожденіе почвъ.

Почвою обыкновенно называютъ поверхностный рыхлый слой земной коры, въ которомъ по преимуществу распространяются корни растеній. Слой этотъ органическими веществами всегда болѣе или менѣе сильно окрашенъ въ темный (или черный) цвѣтъ и болѣе или менѣе рѣзко отличается отъ лежащаго подъ нимъ слоя, называемаго подпочвой[1]).

Почва, или почвенный слой, при такомъ опредѣленіи въ большинствѣ случаевъ будетъ одно и то же, что и растительный слой, т.-е. тотъ слой, который наиболѣе сильно пронизанъ корнями растеній (травянистыхъ). Но иногда почвенный слой бываетъ такой толщины („мощности"), что корни растеній не пронизываютъ его на всю глубину, а распространены бываютъ только въ верхней его части. Въ такихъ случаяхъ „почва" и „растительный слой" будетъ уже не одно и то же.

[1]) Для понятія „почва" существуетъ много опредѣленій. Вотъ нѣкоторыя изъ наиболѣе замысловатыхъ. „Почва есть болѣе или менѣе вывѣтрившаяся часть лежащаго на поверхности геогностическаго слоя" (Берендтъ).

„Почва—это дневные, или близкіе къ нимъ горизонты горныхъ породъ, которыя болѣе или менѣе естественно измѣнились взаимнымъ вліяніемъ воды, воздуха и различнаго рода организмовъ живыхъ и мертвыхъ" (Докучаевъ).

„Почва есть естественно-историческое тѣло, продуктъ окружающей природы, живущее и закономѣрно измѣняющееся подъ вліяніемъ внѣшнихъ условій, въ своемъ распредѣленіи на земномъ шарѣ подчиняющееся общему физикогеографическому закону зональности" (Сибирцевъ).

„Почва—это бывшая твердая порода, которая находится на пути къ превращенію въ новую твердую породу" (Феска).

Граница между почвой и подпочвой обыкновенно бываетъ довольно ясна, ибо подпочва часто по составу, сложенію и окраскѣ отличается отъ почвы. Но иногда почвенный слой, постепенно мѣняя окраску и составъ, незамѣтно переходитъ въ подпочву. Растительный же слой только тогда рѣзко отличается отъ слѣдующаго слоя („грунта“), когда почвенный слой тонокъ, а подпочва плотна, трудно проницаема для корней, или очень бѣдна питательными веществами.

Почвы представляютъ крайне разнообразную смѣсь различныхъ минеральныхъ веществъ съ веществами органическими—„перегноемъ“. Большее или меньшее присутствіе веществъ органическихъ легко узнается по окраскѣ: чѣмъ больше ихъ, тѣмъ темнѣе почва. Послѣ сжиганія ихъ (прокаливанія при полномъ доступѣ воздуха) цвѣтъ минеральнаго остова, смотря по большему или меньшему содержанію окиси желѣза, оказывается то слабо, то сильно окрашеннымъ въ кирпично-красный цвѣтъ. При очень маломъ содержаніи органическихъ веществъ почва можетъ быть почти бѣлой. Но стоитъ только накалить ее безъ доступа воздуха (въ закрытомъ тиглѣ), какъ она почернѣетъ отъ обугливанія органическихъ веществъ, чѣмъ и обнаружится ихъ присутствіе.

По большему или меньшему содержанію органическихъ веществъ, почвы различаются бѣдныя отъ богатыхъ перегноемъ.

Бѣдныя (свѣтлыя, сѣрыя, бурыя, каштановыя и др.) содержатъ 1—2% и менѣе органическихъ веществъ; богатыя—5% и болѣе. Между послѣдними наиболѣе рѣзко выраженными свойствами отличаются:

1) Черноземы, органическое вещество которыхъ („перегной“, „гумусъ“) не имѣетъ никакой структуры, тѣсно соединено съ минеральными веществами,—составляетъ съ ними одно цѣлое. По химическому характеру такія почвы обыкновеннно нейтральны: водная вытяжка изъ нихъ не измѣняетъ синей лакмусовой бумаги; органическое вещество изъ нихъ водою не извлекается.

2) Торфяныя почвы на ряду съ чернымъ аморфнымъ веществомъ содержатъ много не вполнѣ перегнившихъ и даже не потерявшихъ еще своей структуры остатковъ болотныхъ растеній: мховъ, осокъ и другихъ. Въ нихъ весьма часто попадаются мелкія раковины, панцыри корненожекъ, остатки другихъ водныхъ

животныхъ. И здѣсь, какъ и въ черноземахъ, часть органическихъ веществъ (гуминовыхъ кислотъ) соединена съ основаніями, но другая часть находится въ свободномъ видѣ и придаетъ такимъ почвамъ кислый характеръ: водная вытяжка изъ нихъ синюю лакмусовую бумагу окрашиваетъ въ красный цвѣтъ; чистая вода извлекаетъ изъ нихъ много органическихъ веществъ, отчего принимаетъ бурый цвѣтъ *); известковыя (жесткія) воды даютъ бурый осадокъ.

Минеральная часть почвъ представляетъ не менѣе сложную смѣсь различныхъ веществъ. При помощи ситъ и отмучиванія ихъ болѣе или менѣе легко раздѣлить на двѣ части:

1) Скелетъ, состоящій въ громадномъ большинствѣ почвъ изъ зеренъ кварца (различной крупности), къ которымъ примѣшивается большее или меньшее количество обломковъ горныхъ породъ (гранита, гнейса, діорита, сланцевъ и пр.) и различныхъ минераловъ (кремня, бураго и магнитнаго желѣзняка, полевого шпата, известняка, слюды и др.).

2) Иловатая часть, состоящая, главнымъ образомъ, изъ глины всегда съ значительною примѣсью весьма мелкихъ частичекъ кварца, слюды, аморфной кремневой кислоты, водной окиси желѣза, марганца, глинозема, нерастворимыхъ въ водѣ углекислыхъ, фосфорнокислыхъ, а равно и гуминовокислыхъ солей извести, магнезіи и др., и водныхъ силикатовъ (цеолитовъ).

Наконецъ, въ ничтожномъ количествѣ въ почвахъ содержатся и растворимыя въ водѣ сѣрнокислыя, хлористыя и азотнокислыя соли кальція, магнія, амміака, калія, натрія и нѣкоторыхъ другихъ металловъ.

Почвы съ значительнымъ преобладаніемъ кварцоваго скелета (80% и болѣе) рыхлы, даже въ сыромъ состояніи не обладаютъ связностью, легко проницаемы для воды, не задерживаютъ влаги, легко и скоро высыхаютъ; въ сухомъ состояніи сыпучи, легко разносятся (выдуваются) вѣтромъ и размываются водою. Такія почвы называются песчаными. Онѣ мало пригодны для культуры не только по малому содержанію питательныхъ для растеній

*) Для опредѣленія, имѣетъ ли почва кислый характеръ, щепотку ея кладутъ на кусочекъ синей лакмусовой бумаги и смачиваютъ нѣсколькими каплями дистиллированной воды. Въ случаѣ кислаго характера подъ почвой появляется красное пятно съ красными, концентрически расходящимися кругами.

веществъ и воды, но еще по легкой и сильной нагрѣваемости солнцемъ и быстрой охлаждаемости, по неспособности задерживать въ себѣ вносимыя удобренія.

Почвы, содержащія много тонкихъ частицъ (глины), называются глинистыми. Онѣ отличаются свойствами противоположными: вязкостью, малою проницаемостью для воды и воздуха, большою способностью поглощать и задерживать влагу, газы и нѣкоторыя растворимыя соли; медленно нагрѣваются (холодныя почвы) и медленно высыхаютъ. По большому содержанію питательныхъ веществъ должны бы быть наиболѣе плодородными, но для культуры далеко не всегда удобны, такъ какъ трудно обрабатываются, особенно въ высохшемъ состояніи; при высыханіи трескаются и порываютъ корни растеній; растенія на такихъ почвахъ легко подвергаются вымораживанію и вымочкамъ, особенно на низкихъ мѣстахъ; къ удобреніямъ, особенно навозному, весьма отзывчивы.

Промежуточныя между песчаными и глинистыми почвами называются супесчаными (если приближаются къ песчанымъ) и суглинистыми (если приближаются къ глинистымъ); по составу и свойствамъ приближаются то къ тѣмъ, то къ другимъ. Во всякомъ случаѣ, не имѣя рѣзко выраженныхъ свойствъ, присущихъ какъ глинистымъ, такъ и песчанымъ почвамъ, для культуръ онѣ оказываются наиболѣе пригодными.

Къ особымъ почвамъ относятся:

Известковыя и мергелистыя, богатыя углекислою известью (иногда до 75%) съ различнымъ содержаніемъ песка и глины, при чемъ въ почвахъ известковыхъ углекислая известь бываетъ въ видѣ кусковъ и кусочковъ различной величины (обломковъ известняковъ или мѣла); въ мергелистыхъ углекислая известь (до 15%) мелкораздробленная, въ тѣсномъ смѣшеніи съ глиною.

Иловатыя—глинистыя почвы съ различнымъ, иногда очень большимъ содержаніемъ тонкозернистаго песка.

Лёссовыя—глинистыя почвы съ очень тонко перетертыми кварцемъ, полевымъ шпатомъ и углекислою известью; по предположенію—нанесены вѣтромъ (эоловаго происхожденія).

Подзолистыя—мелкоземистыя, богатыя аморфной кремнекислотой почвы, находящіяся наичаще на мѣстѣ болотъ; обыкновенно свѣтло-сѣраго цвѣта; при маломъ содержаніи глинистыхъ

частицъ, послѣ дождей способны весьма сильно уплотняться; въ разрыхленномъ состояніи легко уносятся вѣтромъ. Произошли, какъ думаютъ, чрезъ вымываніе окиси желѣза, извести и пр. водою съ органическими перегнойными кислотами.

Солонцеватыя (Солонцы)—мелкоземистыя почвы, богатыя растворимыми солями, обыкновенно поваренной солью, гораздо рѣже—содой, сѣрнокислою магнезіею и др. Наичаще вблизи морскихъ береговъ (на мѣстѣ лимановъ), рѣже внутри материковъ (низменности въ богатыхъ солью мѣстностяхъ).

Латериты—почвы яркокраснаго цвѣта отъ большого содержанія (25—35% и болѣе) окиси желѣза (по M. Bauer'у водной), преимущественно въ субтропическихъ странахъ; произошли изъ бѣдныхъ кварцемъ роговообманковыхъ горныхъ породъ: трахитовъ, діоритовъ, діабазовъ и др. По Земятченскому, причина накопленія окиси желѣза въ томъ, что, благодаря жаркому и сухому климату, здѣсь не происходитъ образованія гуминовыхъ кислотъ, которыя въ другихъ климатахъ способствуютъ вымыванію окиси желѣза.

Между указанными, болѣе или менѣе легко распознаваемыми, типичными почвами существуетъ безконечное число всевозможныхъ промежуточныхъ и переходныхъ въ зависимости, какъ отъ ихъ происхожденія, такъ и отъ дальнѣйшихъ измѣненій ихъ на мѣстѣ подъ вліяніемъ воды, воздуха, растеній и проч., такъ что точная и строгая классификація почвъ является почти невозможной *).

Составъ и свойства почвъ опредѣляются прежде всего происхожденіемъ ихъ изъ тѣхъ или другихъ горныхъ породъ, а затѣмъ уже дальнѣйшимъ ихъ измѣненіемъ подъ вліяніемъ атмосферныхъ и текучихъ водъ, подъ вліяніемъ воздуха (вѣтровъ), подъ вліяніемъ растеній и, наконецъ—культуры.

Почвы, какъ и вообще всѣ рыхлыя породы, произошли чрезъ постепенное разрушеніе и измельченіе какъ первоначальной земной коры (первозданныя огненнаго происхожденія кристаллическія горныя породы: граниты, сіениты, трахиты и пр.), такъ и позднѣйшихъ метаморфическихъ (гнейсы), изверженныхъ (базальты, лавы) и осадочныхъ (известняки, шиферы, песчаники), при чемъ продукты разрушенія или оставались на мѣстѣ ихъ образованія (мѣстныя почвы), или, гораздо чаще, уносились водою, льдами,

*) См., напр., классификацію Докучаева. Сибирцева.

вѣтромъ на болѣе или менѣе далекія разстоянія. Для однѣхъ и тѣхъ же частичекъ данной почвы переносъ съ мѣста на мѣсто могъ совершиться много разъ, при чемъ должно было происходить постоянное измѣненіе состава смѣси. Наконецъ, отложившись на данномъ мѣстѣ, составъ почвы долженъ былъ постоянно измѣняться подъ вліяніемъ атмосферныхъ водъ, которыя, падая на нее и просачиваясь чрезъ нее, извлекали болѣе или менѣе легко растворимыя вещества, напр. углекислую известь, а стекая по поверхности, извлекали и уносили, кромѣ того, болѣе мелкія (глинистыя) частицы. То же самое и подъ вліяніемъ вѣтра. Поселившіяся растенія и животныя измѣняли почву — растенія тѣмъ, что извлекали изъ глубины нѣкоторыя вещества (питательныя—корнями) на поверхность, а сгнивая, снабжали ее органическимъ веществомъ; животныя—тѣмъ, что роя въ ней норы и ходы, измѣняли составъ ея механически, а съѣдая растенія и отлагая въ изверженіяхъ минеральныя и органическія вещества, измѣняли ее и химически.

Процессъ разрушенія твердыхъ горныхъ породъ и превращеніе ихъ въ рыхлыя массы производился и производится совокупнымъ дѣйствіемъ многихъ природныхъ дѣятелей: воды, атмосферныхъ газовъ, перемѣнами температуръ, при дѣятельномъ участіи какъ низшихъ, такъ и высшихъ растительныхъ и животныхъ организмовъ. Процессъ этотъ называютъ **выв**ѣ**триваніемъ**; причины, дѣятели и ходъ измѣненій горныхъ породъ въ главныхъ чертахъ таковы:

Большинство породъ не однородны, т.-е. состоятъ изъ различныхъ минераловъ разнаго химическаго состава и разныхъ физическихъ свойствъ. Можно сказать, что первая и наиболѣе важная причина нарушенія цѣльности твердыхъ горныхъ породъ, причина разрушенія ихъ — неодинаковость расширенія и сжатія составляющихъ ихъ минераловъ при измѣненіяхъ температуры: при нагрѣваніяхъ теплотою солнца и при охлажденіяхъ разные минералы, составляющіе ту или другую горную породу, расширяются и сжимаются неодинаково, вслѣдствіе чего между ними должны появляться трещины, хотя бы и не видимыя невооруженному глазу, но достаточно большія для того, чтобы въ нихъ,— внутрь породы проникала вода и атмосферные газы. Вода, замерзая въ этихъ трещинахъ и расширяясь при этомъ, производитъ

еще большее раздвиганіе минераловъ другъ отъ друга, способствуетъ быстрому распаденію горной породы на минералогическія отдѣльности. Это особенно имѣетъ мѣсто въ холодныхъ и умѣренныхъ климатахъ, гдѣ лежащія на поверхности горныя породы въ теченіе года не разъ подвергаются болѣе или менѣе рѣзкимъ переходамъ отъ нагрѣтаго состоянія къ замораживанію. Въ Финляндіи, напр., часто можно встрѣтить глыбы крупно-зернистаго гранита (раппа киви), которыя даже отъ легкаго удара разсыпаются цѣликомъ или съ поверхности въ гравій: связь между отдѣльными кусками минераловъ (кварца и полевого шпата) была здѣсь уже давно нарушена, оттого они и легко отдѣлились другъ отъ друга при ударѣ.

Разсматривая кристаллы полевого шпата изъ разрушившагося гранита, нетрудно замѣтить, что поверхность нѣкоторыхъ изъ нихъ измѣнилась: побурѣла, потеряла блескъ и сдѣлалась болѣе рыхлой, не столь прочной и твердой, какъ у другихъ. Это измѣненіе принадлежитъ уже химическому воздѣйствію воды и атмосферныхъ газовъ: въ полевыхъ шпатахъ почти всегда присутствуетъ хотя небольшое количество закиси желѣза, которая кислородомъ воздуха въ присутствіи воды переводится въ водную окись; отсюда и измѣненіе въ цвѣтѣ, измѣненіе и въ твердости. Раскалывая такіе кристаллы, можно видѣть, что измѣненіе не ограничивается поверхностью, а идетъ болѣе или менѣе далеко внутрь его, и не ограничивается одною закисью желѣза, а простирается и на все вещество кристилла, какъ то подробно разъяснено дальше.

Это химическое измѣненіе кристалловъ должно помогать механическому разрушенію горной породы: при окисленіи закиси желѣза увеличивается объёмъ кристалла, что способствуетъ раздвиганію ихъ, нарушенію цѣльности горной породы. Само-собою разумѣется, что вліяніе кислорода на разрушеніе горной породы тѣмъ больше и тѣмъ быстрѣе, чѣмъ больше содержащихъ закись желѣза минераловъ входитъ въ эту породу, и чѣмъ легче минералы эти измѣняются. Такъ, напр., изъ гранитовъ легче и быстрѣе разрушаются тѣ, которые содержатъ легче измѣняющуюся черную слюду и полевой шпатъ съ большею примѣсью закиси желѣза. Примѣсь къ породѣ сѣрнаго колчедана весьма способствуетъ разрушенію ея, какъ вслѣдствіе увеличенія объема про-

дуктовъ окисленія его, такъ и вслѣдствіе образованія сѣрной кислоты, дѣйствующей потомъ на силикаты.

Точно такое же вліяніе на разрушеніе горныхъ породъ производитъ и углекислый газъ, когда въ составъ породы входятъ минералы, содержащіе щелочи, а особенно — известь и магнезію (олигоклазъ, оливинъ, роговая обманка и др.): окиси, превращаясь въ углекислыя соли, служатъ причиною увеличенія объема минераловъ и нарушенія цѣльности горной породы.

Само-собою разумѣется, что горныя породы крупнозернистыя и состоящія изъ различныхъ минераловъ (сложныя) легче и быстрѣе разрушаются отъ механическихъ и химическихъ дѣятелей вывѣтриванія, чѣмъ породы мелко-зернистыя, слоистыя или однородныя. Такъ крупно зернистые (красные) граниты легче разрушаются, чѣмъ мелко-зернистые (бѣлые, напр., сердобольскій гранитъ); граниты, гнейсы, сіениты разрушаются легче и быстрѣе, чѣмъ мелафиры, кварцевые порфиры, діориты и др.

Разрушенію горныхъ породъ немало способствуютъ и поселяющіяся на нихъ растенія. На поверхности даже отвѣсныхъ скалъ и очень твердыхъ породъ постоянно можно найти зеленоватыя, желтоватыя или темныя пятна; это—прилѣпившіяся здѣсь простѣйшія растенія, обыкновенно лишайники (parmelia, verrucaria, lecanora и др.), которыя накопленіемъ и сохраненіемъ подъ собою влаги, а также своими кислыми выдѣленіями, способствуютъ разрушенію поверхности горныхъ породъ,—являются, такъ сказать, первыми піонерами въ образованіи почвы. За ними слѣдомъ являются мхи, а тамъ (въ углубленіяхъ и впадинахъ), гдѣ чрезъ разрушеніе самой ли горной породы, или чрезъ наносъ мелкихъ частицъ водою или вѣтромъ, образовался хотя бы очень тонкій слой рыхлой земли, поселяются и высшія не только травянистыя, но и деревянистыя растенія. Растенія эти глубоко внѣдряются своими корнями въ имѣющіяся уже трещины и щели; корни же, увеличиваясь и утолщаясь при ростѣ, еще болѣе раздвигаютъ и расширяютъ эти щели и трещины, еще болѣе разрушаютъ породу. Въ то же время кислыми выдѣленіями своими способствуютъ и химическому измѣненію составляющихъ породу минераловъ.

Воздѣйствіе корней на горныя породы съ очевидностью можно наблюдать въ горныхъ мѣстностяхъ, напр. въ Финляндіи: приподнимая тонкіе слои растительной земли, залегающіе нерѣдко прямо

на гранитной поверхности (въ углубленіяхъ и впадинкахъ), можно разсмотрѣть на каменной поверхности слѣды корней въ видѣ развѣтвленныхъ бороздокъ.

Наконецъ, опытами Дитриха вполнѣ доказана способность различныхъ растеній добывать необходимыя имъ питательныя вещества изъ неизмѣненныхъ, не вывѣтрившихся горныхъ породъ, т.-е. способность измѣнять, разрушать ихъ химически. Наибольшую способность въ этомъ отношеніи проявляютъ бобовыя, особенно лупины, которыя за это не даромъ называютъ „камнеломками“ (опыты Тюмена).

О вліяніи высшихъ животныхъ на разрушеніе горныхъ породъ едва ли стоитъ говорить; но вліяніе микроорганизмовъ, особенно нитрифицирующихъ, можно считать вполнѣ доказаннымъ (Мюнцъ) и весьма важнымъ. Вліяніе это проявляется въ химическомъ воздѣйствіи на горную породу тѣхъ веществъ, особенно азотной кислоты, амміака и углекислаго газа, которыя образуются изъ органическихъ веществъ подъ вліяніемъ жизнедѣятельности низшихъ организмовъ.

Разрушенная горная порода подвергается дальнѣйшему и притомъ — болѣе быстрому измѣненію какъ механическому, такъ и химическому. Механическое измѣненіе будетъ состоять въ распаденіи болѣе крупныхъ обломковъ на болѣе мелкіе подъ вліяніемъ тѣхъ же дѣятелей, что и прежде, да сверхъ того—въ механическомъ измельчаніи, перетираніи и раздавливаніи при переносѣ частицъ съ одного мѣста на другое, такъ какъ въ рѣдкихъ только случаяхъ продукты разрушенія горной породы остаются на мѣстѣ своего образованія; несравненно же чаще движущимся льдомъ (въ ледникахъ и глетчерахъ), текучею водою (дождевою, снѣговою, рѣчною и пр.) и, наконецъ, вѣтромъ переносятся съ мѣста на мѣсто на болѣе или менѣе далекія разстоянія, при чемъ чрезъ взаимное треніе измельчаются, истираются.

Изъ минераловъ, входящихъ въ составъ горныхъ породъ, одни, какъ кварцъ, претерпѣваютъ при вывѣтриваніи только механическое измѣненіе, (химическому не подлежатъ); другіе измѣняются какъ механически, такъ и химически.

Дальнѣйшее химическое измѣненіе продуктовъ разрушенія горной породы будетъ состоять, какъ и прежде, въ окисленіи кислородомъ воздуха закисныхъ соединеній желѣза, а равно —

сѣрнаго колчедана; главнымъ же образомъ — въ растворенiи и извлеченiи водою однихъ веществъ преимущественно предъ другими. Растворенiю подвергаются не только такiя вещества, какъ хлористый и сѣрнокислый натрiй, сѣрнокислый кальцiй и другiя растворимыя соли, встрѣчающiяся въ нѣкоторыхъ горныхъ породахъ, но даже и нерастворимыя въ ней углекислая и фосфорнокислая известь, апатитъ и др. Растворенiе подобныхъ солей совершается благодаря присутствiю въ атмосферныхъ водахъ углекислаго газа. Но наиболѣе важно и интересно дѣйствiе углекислой воды на минералы кремнекислые (силикаты), изъ которыхъ главнымъ образомъ состоятъ кристаллическiя горныя породы. Изъ силикатовъ же наиболѣе важные будутъ такъ-называемые полевые шпаты.

Полевыми шпатами называются двойныя безводныя соли кремнекислаго алюминiя съ кремнекислыми же солями калiя, натрiя или кальцiя, всегда съ большею или меньшею примѣсью закиси и окиси желѣза, магнезiи и другихъ основанiй. Полевые шпаты будутъ слѣдующiе:

Калiевые полевые шпаты или ортоклазы одноклиномѣрной системы; изъ нихъ наиболѣе чистый — адуляръ состава $K_2O.Al_2O_3.6SiO_2$, безцвѣтный и прозрачный съ перламутровымъ блескомъ, иногда синеватый.

Обыкновенный ортоклазъ—такого же приблизительно состава, бѣлаго или, чаще, красноватаго, иногда желтаго и даже зеленаго цвѣта (амазонскiй камень); содержитъ всегда примѣсь натроваго полевого шпата, а также примѣсь извести, магнезiи, закиси и окиси желѣза. Ортоклазъ съ стекляннымъ блескомъ называется санидиномъ.

Натровый полевой шпатъ, альбитъ: $Na_2O.Al_2O_3.6SiO_2$, бѣлаго цвѣта, рѣже окрашенный въ желтый, красный или зеленоватый цвѣтъ; системы триклиномѣрной, содержитъ примѣсь: K_2O, MgO, Fe_2O_3.

Известковый полевой шпатъ, анортитъ: $CaO.Al_2O_3.2SiO_2$ триклиномѣрной системы.

Смѣшанные натрово-известковые (съ перемѣннымъ содержанiемъ натра и извести) полевые шпаты триклиномѣрной системы:

1) Олигоклазъ состава $2(Na_2OCaO)2Al_2O_3.9SiO_2$ (преобладаетъ Na_2O; извести до 10%), цвѣта бѣлаго, иногда краснова-таго или зеленоватаго.

2) Лабрадоръ состава $Na_2O.CaO.2Al_2O_36SiO_2$ (преобладаетъ известь: 13% и болѣе) цвѣта зеленовато-темнаго съ красивымъ голубымъ или синимъ отливомъ.

Дѣйствiе углекислой воды на силикаты состоитъ въ томъ, что основанiя, соединенныя въ минералѣ съ кремнекислотою, превращаются въ углесоли и по большей части растворяются, вымываются водою; освободившаяся кремнекислота въ видѣ гидрата также въ большей или меньшей степени растворяется; отъ силиката въ концѣ-концовъ остается только то, что раствориться не можетъ, а именно: водный кремнекислый глиноземъ и водная окись желѣза съ нѣкоторымъ количествомъ не успѣвшихъ раствориться углекислыхъ солей, а также фосфорнокислая известь и фтористый кальцiй, если въ минералѣ, какъ это бываетъ нерѣдко, содержалась примѣсь апатита. Къ этимъ продуктамъ химическаго измѣненiя минераловъ всегда примѣшивается большее или меньшее количество тѣхъ же минераловъ еще не разложившихся, или разложившихся не вполнѣ, а также все количество минераловъ, не разлагаемыхъ углекислою водою (кварцъ).

Такимъ образомъ, вывѣтриванiе полевого шпата, напр. ортоклаза, можно выразить такимъ уравненiемъ:

$$K_2O.Al_2O_3.6SiO_2 + CO_2 + 10H_2O = \underbrace{Al_2O_3.2SiO_2.2H_2O}_{\text{остается}} + \underbrace{K_2CO_3 + 4Si(OH)_4}_{\text{растворяется.}}$$

Но какъ показали опыты Дидриха, ортоклазъ измельченный можетъ разлагаться и чистою водою, при чемъ въ продуктахъ будетъ, какъ и выше, съ одной стороны нерастворимый кремнекислый глиноземъ, а съ другой — растворимый кремнекислый (двукислый) калiй:

$$K_2O.Al_2O_3.6SiO_2 + 3H_2O = Al_2O_3.2SiO_2.2H_2O + 2KHSiO_3.SiO_2.$$

Конечно, при разныхъ условiяхъ разложенiе ортоклаза можетъ совершаться различно: то по одной схемѣ, то по другой, то одновременно по обѣимъ; растворяться и вымываться будетъ то углекислый, то кремнекислый калiй; въ остаткѣ можетъ остаться не только кремнекислый глиноземъ, но и часть кремнекислоты.

По тѣмъ же схемамъ можетъ совершаться разложеніе и другихъ полевыхъ шпатовъ.

Наиболѣе чистымъ продуктомъ вывѣтриванія полевыхъ шпатовъ и полевошпатовыхъ горныхъ породъ (по извлеченіи водою основаній и кремнекислоты) являются каолины—вещества, обладающія извѣстными пластическими свойствами; основнымъ веществомъ каолиновъ и будетъ кремнекислый глиноземъ. Если къ этому веществу примѣшивается значительное количество окиси желѣза, кварца, слюды, а также—продуктовъ разрушенія другихъ минераловъ (особенно при переносѣ съ мѣста на мѣсто), то получится обыкновенная глина. Наконецъ, если при разложеніи известковаго полевого шпата ($CaO.Al_2O_3.4SiO_2$) не будетъ вымыта вся углекислая известь, то получится мергель, мергелистая глина, лессъ и т. п.

Такъ какъ разные полевые шпаты являются главною составною частью большинства кристаллическихъ горныхъ породъ: трахитовъ (санидинъ + олигоклазъ), гранитовъ, гнейсовъ (ортоклазъ + кварцъ + слюда), сіенитовъ (ортоклазъ + роговая обманка), діоритовъ (олигоклазъ + роговая обманка) порфировъ и порфиритовъ (ортоклазъ + кварцъ), мелафировъ (олигоклазъ + авгитъ), базальтовъ, діабазовъ (лабрадоръ + авгитъ) и другихъ горныхъ породъ болѣе сложнаго или измѣнчиваго состава, то въ продуктахъ вывѣтриванія всѣхъ этихъ горныхъ породъ въ большемъ или меньшемъ количествѣ всегда долженъ присутствовать кремнекислый глиноземъ (основное вещество глины), или, говоря иначе, однимъ изъ главныхъ продуктовъ вывѣтриванія этихъ горныхъ породъ является глина.

И нѣкоторые другіе кремнеглиноземные минералы, сходные по составу съ полевыми шпатами, напр.—лейцитъ ($K_2O.Al_2O_3.4SiO_2$) и нефелинъ ($K_2O.3Na_2O.4Al_2O_3.9SiO_2$), входящіе въ составъ базальтовъ и лавъ, при вывѣтриваніи разлагаются углекислою водою подобно полевымъ шпатамъ и даютъ сходные продукты, т.-е. опять-таки кремнекислый глиноземъ съ различными примѣсями.

Гораздо труднѣе разлагаются слюды — минералы, входящіе почти какъ непремѣнная составная часть въ граниты, гнейсы, особенно—въ слюдистые сланцы и, какъ примѣсь, во многія другія горныя породы: трахиты, діориты, мелафиры и др. Изъ слюдъ

наилегче разлагается черная магнезіальная (біотитъ), главнымъ образомъ благодаря присутствію въ составѣ ея закиси желѣза*); по вымываніи водою образующихся углекислыхъ и кремнекислыхъ солей калія и магнія въ остаткѣ отъ вывѣтриванія такой слюды остается вязкое и мазкое вещество, сильно окрашенное въ бурый цвѣтъ окисью желѣза, всегда съ примѣсью значительнаго количества мелкихъ листочковъ еще неразложившагося минерала.

Другія слюды: бѣлая каліевая (мусковитъ, примѣрнаго состава $K_2O.Al_2O_3.2SiO_2$) и золотистожелтая литинистая (лепидолитъ, кошачье золото; примѣрно — $Li_2O_3.Al_2.O_3.3SiO_2$), химическому измѣненію подвергаются крайне трудно, и если разрушаются, то исключительно механически, распадаясь на очень мелкіе листочки. Замѣчательно, что распаденіе, измѣненіе слюдъ начинается не снаружи, а совнутри, благодаря забирающейся между листочками водѣ.

Изъ кремнекислыхъ минераловъ, несодержащихъ или мало содержащихъ глинозема, въ составъ горныхъ породъ входятъ: оливинъ, авгитъ, роговая обманка, рѣже хлоритъ, талькъ, серпентинъ и др.

Оливинъ ($2MgO.SiO_2$ съ большею или меньшею примѣсью $2FeO.SiO_2$) входитъ въ составъ мелафировъ и базальтовъ; разлагается тѣмъ легче, чѣмъ больше закиси желѣза содержитъ; продукты вывѣтриванія буроокрашены, пылеваты въ сухомъ состояніи и мазки во влажномъ.

Роговая обманка входитъ въ составъ діоритовъ (съ олигоклазомъ), сіенитовъ (съ ортоклазомъ), андезитовъ (съ олигоклазомъ и авгитомъ) и какъ примѣсь въ нѣкоторыя другія горныя породы: базальты, граниты, гнейсы, шиферы.

Авгитъ является главною составною частью діабазовъ и долеритовъ (съ лабрадоромъ), базальтовъ (съ магнитнымъ желѣзнякомъ, нефелиномъ, лейцитомъ и др.), а также въ составѣ андезитовъ (съ роговою обманкою и олигоклазомъ) и др.

Авгитъ и роговая обманка имѣютъ сложный и измѣнчивый составъ; состоятъ главнымъ образомъ изъ кремнекислыхъ каль-

*) Составъ ея примѣрно: $K_2Si0_4.MgSi0_4.Al_2(Si0_4)_3$, при чемъ большая или меньшая часть магнезіи замѣнена закисью желѣза, часть глинозема — окисью желѣза, и часть кали—окисью литія.

ція, магнія и закиси желѣза съ примѣсью кремнекислыхъ щелочей и глинозема. Вывѣтриваются не одинаково легко и быстро, смотря по содержанію закиси желѣза и извести, и даютъ, какъ окончательные продукты, углекислыя соли извести и магнезіи и богатый окисью желѣза илъ.

Еще труднѣе вывѣтривается хлоритъ ($8MgO.Al_2O_3.5SiO_2.7H_2O$), входящій въ составъ хлоритовыхъ сланцевъ и нѣкоторыхъ другихъ горныхъ породъ (гиперита).

Наконецъ талькъ ($3MgO.4SiO_2.H_2O$) и серпентинъ ($3MgO.2SiO_2 2H_2O + 3FeO.2SiO_2.H_2O$), входящіе въ составъ шиферовъ и сланцевъ, почти не измѣняются химически, а только измельчаются.

Почвы, образовавшіяся изъ горныхъ породъ, богатыхъ магнезіальными силикатами, обыкновенно неплодородны, такъ какъ магнезіальныя соли, даже углекислый магній, въ большихъ количествахъ вредны для растеній.

Быстрота разложенія различныхъ минераловъ зависитъ, какъ видно, главнымъ образомъ отъ ихъ состава, но также и отъ многихъ другихъ условій: отъ крупности зерна, степени измельченія, присутствія или отсутствія въ породѣ, или дѣйствующей водѣ тѣхъ или другихъ веществъ. Вообще можно сказать, что при одинаковой степени измельченія и при одинаковыхъ прочихъ условіяхъ легче измѣняются, легче вывѣтриваются натровые силикаты, напр. натровый полевой шпатъ (альбитъ); натрово-калійные полевые шпаты вывѣтриваются легче, чѣмъ калійные (ортоклазъ, санидинъ); богатые известью шпаты (анортитъ, олигоклазъ) вывѣтриваются быстрѣе бѣдныхъ известью. Кислые силикаты, содержащіе много кремневой кислоты, вывѣтриваются труднѣе бѣдныхъ ею основныхъ силикатовъ. Наиболѣе трудно разлагаются силикаты магнезіальные, даже водные, исключая черную магнезіальную слюду (біотитъ), которая вывѣтривается довольно быстро.

Присутствіе въ минералахъ закиси желѣза (напр. въ полевыхъ шпатахъ, въ черной слюдѣ) весьма облегчаетъ измѣненіе минерала, способствуетъ его вывѣтриванію, но не всегда: примѣръ—серпентинъ.

Присутствіе въ горной породѣ колчедана весьма ускоряетъ разложеніе минераловъ, потому что образующаяся при окисленіи его сѣрная кислота дѣйствуетъ не только на основанія, но и на

глиноземъ, при чемъ изъ ортоклаза, напримѣръ, могутъ образоваться квасцы.

На ходъ и быстроту разложенія большое вліяніе оказываетъ присутствіе или отсутствіе въ водѣ тѣхъ или другихъ веществъ въ растворѣ. Напримѣръ, присутствіе хлористаго натрія, сѣрнокислаго натрія и другихъ растворимыхъ солей весьма облегчаетъ измѣненіе известковыхъ и магнезіальныхъ силикатовъ вслѣдствіе реакцій обмѣна; наоборотъ—присутствіе въ водѣ большихъ количествъ углекислой извести замедляетъ вывѣтриваніе ихъ. Точно такъ же присутствіе въ водѣ органическихъ веществъ оказываетъ весьма значительное вліяніе на быстроту вывѣтриванія, такъ какъ органическія вещества обусловливаютъ переходъ въ растворъ окиси желѣза и глинозема.

Наконецъ, содержаніе въ водѣ нѣкотораго количества углекислыхъ щелочей весьма благопріятствуютъ измѣненію кислыхъ силикатовъ; наоборотъ—воды съ содержаніемъ кислотъ, напр., сѣрной, болѣе сильно дѣйствуютъ на силикаты основные.

Дальнѣйшая судьба продуктовъ вывѣтриванія бываетъ различная. Обыкновенно легко растворимые продукты вывѣтриванія, каковы углекислыя и кремнекислыя щелочи изъ полевыхъ шпатовъ, растворяются и уносятся водою; уносится съ ними и перешедшая въ растворъ кремнекислота, остается нерастворимый кремнекислый глиноземъ съ окисью желѣза и съ трудно растворимыми примѣсями, напр. апатитомъ, фосфорно-кислою известью и т. п. Если въ составъ минерала входили въ большомъ количествѣ известь, магнезія, закись желѣза и т. п., то большая или меньшая часть ихъ можетъ остаться на мѣстѣ, но при продолжительномъ промываніи атмосферною водою (съ углекислымъ газомъ) и онѣ могутъ быть извлечены до конца. Такимъ образомъ, вообще продукты вывѣтриванія всегда бываютъ гораздо бѣднѣе основаніями, чѣмъ давшіе имъ начало минералы.

Но при подходящихъ условіяхъ и растворимые продукты вывѣтриванія могутъ остаться на мѣстѣ и вступить, какъ между собою, такъ и съ нерастворимыми продуктами и неразложившимися еще минералами въ реакціи обмѣна или въ реакціи соединенія, результатомъ чего окажутся иныя вещества, новые минералы — вторичные. Напримѣръ: образовавшійся изъ полевыхъ шпатовъ кремнекислый глиноземъ, вступая въ соединеніе съ раст-

Карело-Финская База Академии Наук СССР БИБЛИОТЕКА

воренными въ водѣ кремнекислыми щелочами и щелочными землями, можетъ дать водные силикаты, называемые цеолитами: $Al_2O_3.2SiO_2.2H_2O + Na_2O.SiO_2 = Na_2O.Al_2O_3.3SiO_2.2H_2O$=натролитъ, или: $Al_2O_3.2SiO_2.2H_2O + CaO.SiO_2 = CaO.Al_2O_3.3SiO_2.H_2O$=сколецитъ.

Подобные же минералы могутъ произойти и прямо изъ полевыхъ шпатовъ чрезъ обмѣнъ части кали или натра на известь при дѣйствіи воды, богатой углекислою известью въ растворѣ, при чемъ одновременно присоединяется вода. Такимъ образомъ ортоклазъ можетъ превратиться въ шабазитъ или эпидотъ:

ортоклазъ. $K_2O.Al_2O_3.6SiO_2$ { $K_2O.2CaO.3Al_2O_3.10SiO_2.16H_2O$=шабазитъ
$CaO.3Al_2O_3.6SiO_2.H_2O$=эпидотъ.

Подобнымъ же образомъ лейцитъ при дѣйствіи воды, содержащей въ растворѣ поваренную соль, соду или кремнекислый натрій, чрезъ обмѣнъ кали на натръ и съ присоединеніемъ воды можетъ превратиться въ натровый цеолитъ—анальцимъ:

$K_2O.Al_2O_3.4SiO_2$ — лейцитъ. $Na_2O.Al_2O_3.4SiO_2.2H_2O$ — анальцимъ.

Наконецъ, вода можетъ прямо присоединяться къ безводнымъ силикатамъ и дать начало силикатамъ воднымъ съ большею или меньшею потерею основаній и кремнекислоты, съ большею или меньшею замѣною глинозема на окись желѣза, однихъ основаній, напр., щелочныхъ, на другія, напр., на известь или магнезію. Такія превращенія могутъ быть разнообразны.

Само собою разумѣется, что эти вторичные минералы въ свою очередь могутъ подвергаться дальнѣйшимъ измѣненіямъ и превращеніямъ, могутъ, какъ и первичные, вывѣтриваться, и въ большинствѣ случаевъ гораздо легче первичныхъ, такъ какъ водные силикаты вообще подвижнѣе, измѣнчивѣе, легче вступаютъ въ реакціи обмѣна, легче разлагаются кислотами, чѣмъ силикаты безводные.

Очевидно, различныя горныя породы, разрушаясь, дадутъ различные продукты вывѣтриванія и образуютъ почвы различнаго, какъ механическаго, такъ и химическаго состава, съ различными физическими и химическими свойствами.

Горныя породы дѣлятъ на группы по происхожденію, сложенію и составу. По происхожденію онѣ дѣлятся на плутоническія (древнія и новыя) и осадочныя; по сложенію на кристаллическія—массивныя и кристаллическія—слоистыя; по составу на простыя и

сложныя, на кислыя (богатыя кварцемъ и кислыми силикатами—полевыми шпатами) и основныя.

Массивно-кристаллическія, огненнаго происхожденія породы:

древнія: гранитъ, сіенитъ, діоритъ, діабазъ;

среднія: кварцевый порфиръ, порфиритъ, мелафиръ;

новыя: трахитъ, базальтъ, андезитъ; вулканическія—лавы: трахитовая, базальтовая, андезитовая.

Слоисто-кристаллическія (метаморфическія) горныя породы:

гнейсъ, гранулитъ, сланцы—шиферы: слюдистый, роговообманковый, хлоритовый, глинистый.

Осадочныя горныя породы:

глины, мергели, известняки, песчаники, брекчіи.

Для познанія химическаго состава почвъ важно знаніе состава давшихъ имъ начало горныхъ породъ и состава входящихъ въ нихъ минераловъ.

Слѣдующія таблички показываютъ минералогическій составъ горныхъ породъ и химическій составъ входящихъ въ нихъ минераловъ.

Составъ % главнѣйшихъ минераловъ, входящихъ въ горныя породы.

%	Ортоклазъ. Санидинъ.	Олигоклазъ.	Лабрадоръ.	Слюды. Каліевая.	Слюды. Магнезіальн.	Авгитъ.	Роговая обманка.
SiO_2	65—67	62—64	52—54	47.8	43	47—52	40—44
Al_2O_3	16—21	21—24	27—29	32.4	6.1	0.4—8	9—16.4
Fe_2O_3	0.9—1.6	0—2.5	1.8—3.5	3,06	10.59	0.—5.8	
FeO						7.8—21 3	15.3—21.8
CaO	0.1—1.5	1—3.5	8.6—13		0.8	3—20	12—14
MgO	0.2—0.9	0.6—0.8	0.4—0.9	1.3	24.3	12.8—21	11.7—13.4
K_2O	7.9—12.8	1.2—4.3	0.6—1.5	10.25	13.15		
Na_2O	2.—4.6	6—9.5	1.4—5	1.55	0.36		

Минералогическій составъ горныхъ породъ.

Въ %	Ортоклаза.	Олигоклаза.	Кварца.	Слюды.	Лабрадора.	Авгита.	Роговой обманки.	Примѣси.
1) Кремнеземно-глиноземно-щелочныя породы.								
Гранитъ	60—80		10—30	5—10				гранат., роговая обманка, апатит. и др.
Гнейсъ	50—70		20—30	10—20				
Порфиръ	30—35		65—70					
Трахитъ (основн.	санидинъ масса.)			измѣн.			измѣн.	олигоклазъ
Андезитъ		Измѣнч.				измѣн	чив.	кварцъ.
Сл. сланц.			Перем.	колич.				ортоклазъ. гранатъ и др.
Гранулит.	Измѣнч.	Примѣс.	Измѣн.					гранаты.
2) Кремне-желѣзисто-известковыя породы.								
Сіенитъ	60—70						30—40	кварцъ, слюда, магнитный желѣз.
Діоритъ		измѣнч.					измѣн.	кварц., слюда, колчед.
Діабазъ					перемѣн. кол.			
Долеритъ					40—60	40—60		магнитн. желѣзнякъ.
Базальтъ					50—60	35—45	прим.	оливинъ, гранатъ, колч.
Мелафиръ		75—85	прим.	прим.		15—20		желѣзнякъ, апатитъ.

Хотя при вывѣтриваніи большая часть основаній, бывшихъ въ горной породѣ, извлекается и уносится водой, но далеко не сполна, благодаря задерживательной способности глины. Поэтому составъ горной породы весьма сильно долженъ отразиться на составѣ почвы даже въ содержаніи такихъ легко растворимыхъ соединеній, какъ кали или натръ.

Изъ массивныхъ горныхъ породъ наиболѣе распространены граниты не только въ горныхъ кряжахъ, но нерѣдко въ плоскогоріяхъ и даже долинахъ подъ болѣе или менѣе толстыми слоями рыхлой земли. Въ Россіи граниты въ громадныхъ массахъ находятся въ Финляндіи, на Уралѣ, въ губерніяхъ: Олонецкой, Архангельской, Кіевской, Волынской, Херсонской. Громадныя пространства занимаютъ въ западной Европѣ (Альпы, Пиринеи, Карпаты, въ Саксоніи) и другихъ частяхъ свѣта. Граниты представляютъ смѣсь кварца, полевого шпата (наичаще ортоклаза) со слюдою, то калійною (бѣлою), то черною — магнезіальною. Нерѣдки включенія другихъ минераловъ: апатита, плавиковаго шпата, сѣрнаго колчедана и др., а слюда иногда замѣняется роговою обманкой, талькомъ и др. Вывѣтриваются различные граниты далеко не одинаково быстро: крупнозернистые, содержащіе олигоклазъ и черную слюду, вывѣтриваются быстрѣе мелкозернистыхъ съ бѣлою слюдою и полевымъ шпатомъ калійнымъ. Окончательными продуктами вывѣтриванія будутъ кварцъ и глина.

Точно такіе же продукты вывѣтриванія даютъ кварцевый порфиръ, порфиритъ и гранулитъ; но такъ какъ они обыкновенно не содержатъ слюды и значительно богаче кварцемъ, чѣмъ граниты, то въ продуктахъ будетъ больше кварца, а глина будетъ наиболѣе чистый каолинъ. Вывѣтриваются они гораздо труднѣе гранитовъ и распространены гораздо меньше (въ Тиролѣ, Каринтіи и др.; гранулитъ въ Саксоніи и Шлезвигѣ).

Гнейсы, будучи по составу одинаковыми съ гранитами (ортоклазъ, кварцъ и слюда, иногда вмѣсто ортоклаза—олигоклазъ, а вмѣсто слюды—роговая обманка, хлоритъ и др.), отличаются значительно большимъ содержаніемъ слюды и параллельностью въ расположеніи ея частичекъ. Вывѣтриваются вообще быстрѣе гранитовъ, давая тѣ же продукты; но, благодаря бо́льшему содержанію въ породѣ слюды, глинистые продукты всегда менѣе чисты, всегда содержатъ значительную примѣсь слюды и обломковъ ея, сильнѣе окрашены окисью желѣза въ красный и бурый цвѣта. Гнейсы имѣютъ также значительное распространеніе: въ Альпахъ, Пиринеяхъ, въ Скандинавскомъ полуостровѣ; въ Финляндіи, Сибири, Архангельской губ. Представляя часто всевозможные переходы къ граниту, гнейсы иногда даютъ продукты, не отличающіеся отъ продуктовъ вывѣтриванія гранитовъ, именно, когда содержатъ мало

слюды и много ортоклаза. Богатые же слюдою гнейсы даютъ продукты почти такіе, какъ слюдистые сланцы, т.-е. болѣе крупные продукты будутъ состоять изъ мелкаго кварцеваго песка со слюдою, а глинистая часть будетъ богата окисью желѣза и углекислою магнезіею съ листочками хлорита, талька и пр.

Несодержащія, или мало содержащія кварца сложныя горныя породы, какъ трахитъ, сіенитъ, діоритъ, діабазъ, базальтъ и пр., при вывѣтриваніи даютъ разнаго качества почву; крупные продукты ихъ вывѣтриванія (песокъ) будутъ состоять изъ обломковъ породы и кусочковъ, составлявшихъ породу минераловъ; тонкіе, глинистые продукты всегда содержатъ большую примѣсь окиси желѣза, углекислыхъ солей извести и магнезіи. Кварцъ въ происшедшихъ изъ этихъ породъ почвахъ можетъ быть какъ незначительная примѣсь.

Изъ этихъ горныхъ породъ наиболѣе распространенными нужно считать трахиты, базальты, діабазы.

Трахиты, представляющіе довольно пористую массу, состоящую главнымъ образомъ изъ стекловиднаго видоизмѣненія ортоклаза—санидина, съ большею или меньшею примѣсью олигоклаза, роговой обманки, слюды, вывѣтриваются не одинаково легко и быстро, въ зависимости отъ сложенія и преобладанія однихъ минераловъ надъ другими. Окончательнымъ продуктомъ вывѣтриванія оказывается сѣровато-желтая или свѣтло-желтая глина, содержащая осколки санидина и зерна роговой обманки. Распространены трахиты довольно значительно въ Карпатахъ, верхней Италіи, во многихъ мѣстностяхъ Германіи, наиболѣе типичные на Рейнѣ—въ видѣ гигантскихъ столбовъ, сложенныхъ изъ громадныхъ черепковъ. Въ Россіи трахиты находятся на Кавказѣ и въ Сибири.

Сіениты (изъ ортоклаза и роговой обманки) даютъ глину охристую, богатую окисью желѣза, обыкновенно съ значительнымъ содержаніемъ угликислыхъ солей извести и магнезіи, часто съ листочками хлорита (изъ роговой обманки). Въ Россіи сіениты находятся на Уралѣ и въ Финляндіи; въ Западной Европѣ—на Скандинавскомъ полуостровѣ, въ Шотландіи, въ Тиролѣ.

Діориты (изъ олигоклаза и роговой обманки) даютъ тонкіе продукты, весьма богатые углекислою известью и магнезіею, а по выщелачиваніи ихъ водою остается сильно желѣзистая глина. Діориты вывѣтриваются очень медленно.

Діабазы (изъ авгита и лабрадора въ измѣнчивыхъ отношеніяхъ) вывѣтриваются быстрѣе діоритовъ; даютъ известковую глину охристаго цвѣта, часто съ большимъ содержаніемъ углекислой магнезіи.

Діориты и діабазы весьма распространены на Алтаѣ, Уралѣ, на Кавказѣ, Олонецкой губ. и въ другихъ горныхъ мѣстностяхъ. Въ сѣверной и средней Россіи довольно часто попадаются въ видѣ валуновъ. За свой темнозеленый цвѣтъ называются зеленокаменными горными породами (грюнштейны).

Андезиты, наиболѣе распространенные въ южной Америкѣ (въ Андахъ, откуда ихъ названіе), представляютъ смѣсь олигоклаза съ авгитомъ и роговой обманкой, а также содержатъ зерна кварца. При вывѣтриваніи даютъ грязновато-бѣлую или сѣрую мергелистую глину, быстро раскисающую отъ воды, а при высушиваніи сильно уплотняющуюся, сильно твердѣющую.

Изъ простыхъ горныхъ породъ наибольшее значеніе для образованія почвъ имѣютъ известняки. Состоятъ изъ углекислой извести съ большею или меньшею примѣсью песка, глины, углекислой магнезіи, окиси желѣза, органическихъ веществъ и пр. иногда со включеніемъ кремней, фосфоритовъ и др.; представляютъ всевозможные переходы: съ глиною—къ мергелямъ ($CaCO_3$ + 20% до 60% глины), съ углекислою магнезіею—къ доломитамъ (46% $MgCO_3$ + 54% $CaCO_3$). Всѣ известняки, несомнѣнно, воднаго происхожденія, на что указываетъ постоянное присутствіе въ нихъ раковинъ, ихъ отпечатковъ и др. окаменѣлостей, при чемъ въ образованіи ихъ организмы принимали самое дѣятельное участіе. Наиболѣе древніе изъ нихъ очень тверды и плотны, неясно кристаллическаго сложенія и представляютъ переходы къ мрамору (тивдійскій мраморъ Олонецкой губ., рускіяльскій близъ Сердоболя, крымскій вблизи Севастополя, а также подольскій и коломенскій и др; наиболѣе плотные содержатъ до 10% $MgCO_3$). Болѣе новые известняки содержатъ много окаменѣлостей и раковинъ и настолько мягки, что легко распиливаются, напр. раковистый известнякъ близъ Одессы, въ Херсонской губ. Сюда же относится и мѣлъ, по происхожденію не что иное, какъ морской илъ, состоящій изъ микроскопическихъ раковинокъ и известковыхъ панцырей корненожекъ, сцементированныхъ углекислою известью (въ губ. Курской, Воронежской, Черниговской, Подольской, Саратовской, землѣ Войска Донскаго и др.).

Известняки распространены болѣе всѣхъ другихъ твердыхъ горныхъ породъ. Изъ нихъ состоятъ цѣлыя (не высокія) цѣпи горъ (Юра, Вогезы, Пиринеи, Алтай, Байкальскія) но гораздо чаще залегаютъ пластами по склонамъ горъ (Уралъ, Кавказъ, Крымскія горы) и въ равнинахъ подъ наносами на различной глубинѣ, нерѣдко подъ небольшимъ слоемъ рыхлой земли (въ Саратовской, Самарской и др.). Пласты известняковъ достигаютъ нерѣдко значительной мощности (до 3-хъ и болѣе саженъ), и въ одномъ и томъ же мѣстѣ бываетъ по нѣскольку пластовъ (по р. Тоснѣ 8 слоевъ, на Ладожскомъ каналѣ 15 слоевъ). Известняки находятся во всѣхъ системахъ, а юрская и мѣловая состоятъ почти только изъ нихъ.

Вывѣтриваются разные известняки не одинаково легко. Вывѣтриваніе состоитъ въ разрушеніи и распаденіи плотныхъ массъ на куски подъ вліяніемъ воды и перемѣнъ температуры и въ растореніи углекислой извести водою, содержащею въ растворѣ углекислый газъ. Вывѣтриваясь, известковыя скалы распадаются на причудливыя отдѣльности, издали представляющіяся развалинами замковъ и крѣпостей (вокругъ Байкала и пр.). Известняки съ примѣсью углекислой магнезіи (доломитизированные) по большей части устойчивѣе, труднѣе вывѣтриваются; наоборотъ—глинистые, мергелистые, часто разсыпаются на воздухѣ сами собою чрезъ короткое время.

При вымываніи углекислой извести углекислою водою содержаніе песка, глины, окиси желѣза и проч. въ остаткѣ все болѣе и болѣе возрастаетъ, и, послѣ болѣе или менѣе полнаго извлеченія, остается мелкоземистая почва, конечно, съ большею или меньшею примѣсью кусочковъ известняка или мѣла. Такъ, по мнѣнію геологовъ (Докучаевъ, Павловъ и др.), образовались не только многія известковыя почвы (Крымъ, Кавказъ и др.), но и нѣкоторые черноземы (въ губ. Симбирской, Самарской, Саратовской), даже очень бѣдные углекислою известью, но лежащіе прямо на известнякахъ.

Изъ другихъ осадочныхъ горныхъ породъ наибольшимъ распространеніемъ послѣ известняковъ пользуются разнаго рода сланцы (шиферы): прежде всего и болѣе всего глинистые, затѣмъ—слюдистые, хлоритовые, тальковые со всевозможными переходами между собою и къ другимъ слоистымъ горнымъ породамъ, напр. гнейсу (слюдистые сланцы).

Сланцы массами залегаютъ въ горныхъ мѣстностяхъ (въ Крыму, на Кавказѣ, по Уралу, въ Финляндіи, Олонецкой губ., въ восточной Сибири, по Алтаю), хотя, несомнѣнно, они воднаго происхожденія,—отложились на днѣ морей, и впослѣдствіи были выдвинуты на поверхность подземными силами (какъ и известняки въ горахъ).

Сланцы состоятъ главнымъ образомъ изъ мелкозернистаго кварца въ смѣси со слюдою и съ большею или меньшею примѣсью полевого шпата, роговой обманки, хлорита, талька и пр. Изъ нихъ глинистые сланцы называются такъ потому, что очень быстро превращаются въ глину. Они обыкновенно чернаго, иногда сѣраго и рѣже свѣтлаго цвѣта; иногда такъ пропитаны смолистыми веществами, что могутъ горѣть (горючій, битуминозный сланецъ) и служатъ нерѣдко матеріаломъ для добыванія асфальта.

Сланцы вывѣтриваются болѣе или менѣе легко, при чемъ распадаются сначала на таблички, затѣмъ удлиненные кусочки, наконецъ, превращаются въ порошокъ. Образованныя сланцами почвы мелкоземисты и содержатъ весьма большое количество кусочковъ сланцевъ. Въ Крыму и на Кавказѣ, напр., можно встрѣтить почвы, состоящія наполовину изъ кусочковъ сланца.

Продукты вывѣтриванія той или другой горной породы рѣдко оставались и остаются на мѣстѣ своего происхожденія, но обыкновенно движущимся льдомъ (въ ледникахъ), водою и даже вѣтромъ переносились и переносятся на болѣе или менѣе далекія разстоянія. Отложившись на одномъ мѣстѣ, чрезъ нѣкоторое время они вновь размывались водой и переносились на новыя мѣста, при чемъ претерпѣвали глубокія измѣненія въ составѣ вслѣдствіе не только дальнѣйшаго вывѣтриванія, но, главнымъ образомъ, вслѣдствіе вымыванія водою растворимыхъ составныхъ частей, вслѣдствіе механическаго отдѣленія болѣе мелкихъ частей отъ крупныхъ и, наконецъ, вслѣдствіе перемѣшиванія съ продуктами вывѣтриванія другихъ горныхъ породъ, принесенныхъ тою же водою изъ другихъ мѣстъ. По этой причинѣ не только по тонкимъ частямъ, но даже и по содержащимся въ данной почвѣ обломкамъ минераловъ трудно бываетъ опредѣлить происхожденіе

ея изъ той или другой горной породы, если нельзя догадаться, изъ какихъ мѣстъ она принесена была.

Почвы, образовавшіяся на томъ самомъ мѣстѣ, гдѣ онѣ находятся сейчасъ, называются *первичными*. Крупныя частицы такихъ почвъ состоятъ изъ различной величины и вида обломковъ материнской горной породы, всегда бываютъ разнообразныхъ неправильныхъ формъ; отдѣльные минералы, составлявшіе породу, обыкновенно болѣе или менѣе измѣненные химически, оказываются весьма часто въ формѣ правильныхъ кристалловъ, съ неизмѣненными, необточенными углами и ребрами. Тонкіе продукты вывѣтриванія наиболѣе чисты, содержатъ небольшія количества органическихъ веществъ, какъ продуктовъ перегниванія жившихъ здѣсь растеній. Слоистости нѣтъ, толщина (мощность) почвеннаго слоя незначительна.

Первичныя почвы встрѣчаются рѣдко, главнымъ образомъ въ горныхъ мѣстностяхъ (напр. въ Финляндіи, въ Крыму и пр.) и то небольшими участками.

Къ первичнымъ почвамъ нужно причислить и торфяники, такъ какъ главную массу ихъ составляетъ органическое вещество, образовавшееся чрезъ неполное перегниваніе жившихъ на данномъ мѣстѣ растеній.

Почвы, образовавшіяся изъ породъ осадочныхъ, вторичныхъ (шиферовъ, сланцевъ, известняковъ), хотя бы онѣ образовались на томъ же мѣстѣ, гдѣ теперь находятся, слѣдуетъ называть не первичными, а мѣстными.

Почвы долинъ, плоскостей и т. п., обыкновенно почвы наносныя, принесенныя изъ другихъ мѣстностей (горныхъ) водою, иногда вѣтромъ.

Намывныя почвы отличаются отъ первичныхъ слоистостью, значительнымъ преобладаніемъ мелкихъ частицъ надъ крупными; попадающіеся въ нихъ обломки горныхъ породъ и минералы большею частью *округлой формы*, съ обточенными и ошлифованными углами и ребрами. Чѣмъ ближе данная почва къ мѣсту своего происхожденія, тѣмъ больше въ ней попадается крупныхъ и малоизмѣненныхъ обломковъ; чѣмъ дальше, тѣмъ меньше обломковъ, тѣмъ мельче почвенныя частицы. Такъ, напр., чѣмъ дальше отъ Москвы по направленію къ Финляндіи, тѣмъ больше въ почвахъ попадается окатанныхъ обломковъ горныхъ породъ и тѣмъ крупнѣе они [валуны]. Въ губерніяхъ Тверской, Новгородской, Петербургской и Псковской эти обломки достигаютъ значительной величины (въ нѣсколько пудовъ) и попадаются столь часто, что очень затрудняютъ обработку полей. Куски эти принесены льдинами, очевидно, съ нѣкогда бывшихъ въ Финляндіи ледниковъ, такъ какъ обыкновенно состоятъ изъ финляндскаго гранита съ мясокраснымъ полевымъ шпатомъ и черными слюдою и кварцемъ. Гораздо рѣже попадаются валуны изъ бѣлаго (сердобольскаго) гранита, или другихъ горныхъ породъ, напр., діоритовъ, діабазовъ.

Чѣмъ дальше отъ Москвы на югъ и востокъ, тѣмъ въ почвахъ рѣже попадаются обломки горныхъ породъ и тѣмъ мельче они; ихъ совсѣмъ уже нѣтъ въ почвахъ Рязанской и Тульской губерній даже въ уѣздахъ, сосѣднихъ съ Московскою губерніею. Въ черноземахъ нашихъ совсѣмъ не встрѣчается частицъ крупнѣе 1—2-хъ миллиметровъ въ діаметрѣ. Впрочемъ, въ черноземахъ, залегающихъ на известнякахъ и мѣлу (въ Симбирской губ.), очень часты кусочки мѣла и известняка крупнѣе горошины, неправильной формы, неокатанные и неошлифованные (изъ подпочвы).

Наибольшею мелкостью частицъ отличаются почвы, нанесенныя вѣтромъ. Такія почвы не имѣютъ слоистости; изъ нихъ глинистыя наиболѣе легко распадаются на отдѣльности не по горизонтальному, а по вертикальному направленію (лёссъ). Впрочемъ, очень значительною мелкостью частицъ отличаются и такъ называемые подзолы (въ губ. Смоленской, Могилевской, Московской и др.), состоящіе изъ очень мелкаго кварцеваго песка и аморфной кремнекислоты съ небольшою только примѣсью глины. Думаютъ, что образовались эти почвы на данномъ мѣстѣ чрезъ вымываніе углекислой извести изъ песчанистыхъ известняковъ и мергелей. Такимъ образомъ, подзолы считаютъ почвами не наносными, а мѣстными, какъ бы первичными; но и въ такомъ случаѣ они почвы не первичныя, такъ какъ давшая имъ начало горная порода есть порода осадочная, вторичная. Подобное же происхожденіе приписываютъ черноземамъ возвышенностей (горовые черноземы), т.-е. что они образовались изъ горныхъ породъ, которыя были на данномъ мѣстѣ, и которыя, безъ сомнѣнія, наноснаго происхожденія: это — обыкновенны, глины, суглинки и пр., обогатившіеся на данномъ мѣстѣ органическими веществами; изъ красныхъ, сѣрыхъ

и т. п. они сдѣлались черными и, такимъ образомъ, стали глинистыми, суглинистыми черноземами, подобно тому, какъ всякаго рода почвы искусственно превращаются въ черноземы обильнымъ унаваживаніемъ.

Составъ почвъ. Образовалась ли данная почва на мѣстѣ чрезъ разрушеніе, вывѣтриваніе бывшей здѣсь горной породы, чрезъ неполное ли перегниваніе росшихъ здѣсь растеній, принесена ли она сюда водою или вѣтромъ, она всегда представляетъ сложную и весьма неравномѣрную смѣсь многихъ и разнообразныхъ веществъ. Оставляя въ сторонѣ органическія вещества, про минеральную часть почвы можно сказать, что составъ ея какъ механическій, такъ и химическій сложенъ и разнообразенъ.

Механическій составъ почвы опредѣляется величиною, крупностью составляющихъ почву частицъ. Крупныя частицы обыкновенно называютъ пескомъ, тонкія—глиною или иломъ, но подъ тѣмъ и другимъ названіемъ далеко не всегда понимаютъ одни и тѣ же вещества.

Пескомъ у насъ называютъ обыкновенно смѣсь различной крупности зеренъ кварца (безводный кремнеземъ), болѣе или менѣе округленныхъ, окатанныхъ (чистый песокъ, рѣчной песокъ). Такой песокъ составляетъ остовъ нашихъ черноземовъ и вообще почвъ средней и южной Россіи; онъ указываетъ на происхожденіе этихъ почвъ изъ богатыхъ кварцемъ горныхъ породъ: гранита, гнейса, кварцита и т. п. Въ сѣверныхъ почвахъ къ зернамъ кварца примѣшиваются въ большемъ или меньшемъ количествѣ зерна, окатанные обломки какъ самихъ горныхъ породъ (гранита), такъ и различныхъ минераловъ, наичаще полевого шпата, рѣже—листочковъ слюды, роговой обманки, глинистаго сланца, магнетита и нѣкоторыхъ другихъ. Въ почвахъ другихъ мѣстностей, происшедшихъ изъ другихъ горныхъ породъ, остовъ будетъ совсѣмъ иной. Такъ, въ почвахъ кавказскихъ и крымскихъ, остовъ состоитъ часто изъ обломковъ кремня и шифера съ большею или меньшею примѣсью кусочковъ известняка и пр. Въ почвахъ Тюрингіи и Саксоніи скелетъ состоитъ изъ обломковъ и зеренъ главнымъ образомъ сіенита, въ Шлезвигъ-Голштиніи—изъ діорита и діабаза, въ Богеміи и многихъ мѣстностяхъ Италіи изъ андезита, во Франціи—часто изъ базальта и т. п.

Такимъ образомъ, остовъ почвъ можетъ быть или вполнѣ не-

измѣняемымъ, какъ кварцевый песокъ и кремень, или можетъ въ отдаленномъ будущемъ претерпѣть болѣе или менѣе значительныя измѣненія, подвергнуться вывѣтриванію; такой остовъ также называютъ пескомъ, но измѣняемымъ. По отношенію къ растеніямъ оба рода песка можно считать почти одинаковыми,—одинаково и непригодными для ихъ жизни и питанія; первый—по несодержанію въ немъ питательныхъ для растеній элементовъ, второй—по недоступности ихъ какъ въ настоящее время, такъ и въ ближайшемъ будущемъ [1]). Но большее или меньшее содержаніе въ почвѣ песка для жизни растеній весьма важно, такъ какъ отъ его количества въ весьма значительной степени зависятъ физическія свойства почвъ: рыхлость, проницаемость для корней, воды, газовъ и пр.

Физическія свойства почвъ зависятъ не только отъ количества скелета, отъ количества песка,—но и отъ большей или меньшей крупности его, отъ величины частицъ. Частицы же песка въ почвахъ бываютъ очень разнообразны,—отъ 2-хъ миллиметровъ въ діаметрѣ (болѣе крупныя частицы называютъ: хрящъ, гравій, гальки, камешки, камни) [2]) до неощутимой на ощупь пыли, но еще различимой на зубахъ и подъ пестикомъ: на зубахъ еще замѣтно хрустѣніе, а равно слышенъ особый звукъ при растираніи въ ступкѣ.

Скелетъ (песокъ), кромѣ своей непригодности для питанія растеній, отличается еще отсутствіемъ связности, рыхлостію и сыпучестью въ сухомъ состояніи, неспособностью задерживать влагу, отсутствіемъ поглотительной способности. Всѣ эти качества

---

[1]) Впрочемъ, такъ какъ многія дикія растенія, особенно древесныя (многолѣтнія) могутъ довольствоваться ничтожными количествами минеральныхъ веществъ и при нуждѣ въ состояніи заимствовать ихъ даже изъ трудно разлагаемыхъ кислотами минераловъ, то химическій составъ почвеннаго скелета для нихъ не безразличенъ: на кварцевомъ пескѣ не растетъ почти ничто, развѣ только вересъ, сосна и немногія другія растенія; на пескахъ иного состава флора можетъ быть гораздо разнообразнѣе.

[2]) Почвеннымъ частицамъ по ихъ крупности даютъ слѣдующія названія: крупнѣе 10 миллиметровъ въ поперечникѣ называются камни или гальки (округлые); отъ 3 до 10 миллиметровъ называются хрящъ (угловатыя частицы) или гравій (округлыя); отъ 0,25 до 3 мм.—песокъ; отъ 0,25 до 0,0015—песчаная пыль, мельче 0,0015 - илъ (тонкія, аморфныя или чешуйчатыя частицы).

(отрицательныя) дѣлаютъ песокъ непригоднымъ для произрастанія растеній, изъ какихъ бы минеральныхъ частей онъ ни состоялъ, какой бы крупности ни были частицы его. То вещество, которое сообщаетъ почвамъ качества положительныя: связность, влагоемкость, водоудерживающую и поглотительную способность, которое въ своемъ составѣ содержитъ всѣ питательныя для растеній соединенія, обыкновенно называютъ глиною.

Но то, что въ почвахъ обычно называютъ глиною, есть смѣсь многихъ и, смотря по происхожденію почвы,—разнообразныхъ веществъ; общность ихъ заключается только въ томъ, что всѣ они весьма тонки, аморфны, неотдѣлимы другъ отъ друга механическимъ путемъ. Въ самомъ дѣлѣ, если почва произошла только изъ гранита, то и въ такомъ случаѣ составъ глины будетъ сложенъ: кромѣ главнаго продукта разрушенія полевыхъ шпатовъ—кремнекислаго воднаго глинозема (состава $Al_2O_3 2SiO_2 . 2H_2O$) въ числѣ тонкихъ глинистыхъ веществъ будутъ находиться: аморфная кремнекислота, продукты неполнаго вывѣтриванія тѣхъ же шпатовъ, продукты вывѣтриванія слюды (вязкое и мазкое, богатое окисью желѣза вещество), а равно: углекислая (изъ олигоклазовъ) и фосфорнокислая известь (изъ апатита) кремнекислыя щелочи и щелочныя земли, окись желѣза (изъ колчедана и др.), продукты обмѣнныхъ разложеній этихъ веществъ—вторичные минералы, цеолиты, и многое другое.

Понятно, что составъ „глины“ тѣмъ сложнѣе, вещества въ смѣси тѣмъ разнообразнѣе, чѣмъ больше горныхъ породъ и минераловъ принимали участіе въ образованіи данной почвы, что и есть на самомъ дѣлѣ въ почвахъ наносныхъ, перемытыхъ. Въ числѣ тонкихъ аморфныхъ веществъ будутъ и продукты неполнаго перегниванія растеній, но уже потерявшіе всякое строеніе,—такъ называемыя гуминовыя кислоты и ихъ соли.

Эту смѣсь тонкихъ, аморфныхъ, легко увлекаемыхъ водою частицъ въ учебникахъ и книгахъ по земледѣлію часто называютъ „илъ“ (Schlamm, Limon); подъ этимъ же названіемъ и мы будемъ разумѣть такую смѣсь. Глиною же будемъ называть ту часть ила (безъ песка), которая остается по извлеченіи изъ него окиси желѣза, углекислыхъ, фосфорнокислыхъ и кремнекислыхъ (водныхъ) и другихъ солей кислотами, а равно по извлеченіи аморфной кремнекислоты содою при кипяченіи. Этотъ остатокъ, разлагаемый только крѣпкою сѣрною кислотою при кипяченіи, будетъ состоять изъ кремнекислаго глинозема состава $Al_2O_3 2SiO_2 2H_2O$ съ небольшою примѣсью аморфныхъ силикатовъ, продуктовъ неполнаго разложенія нѣкоторыхъ минераловъ. Глина такого состава и есть тотъ цементъ, который, склеивая сыпучія, не обладающія связностью частицы почвеннаго скелета, придаетъ почвамъ извѣстную степень связности, прочности и пр. Всѣ другія вещества ила: аморфная кремнекислота, окись желѣза, глиноземъ, углесоли и пр., хотя и оказываютъ нѣкоторое вліяніе на физическія свойства почвы, но сами по себѣ связности сообщить ей не могутъ.

Кремнекислый глиноземъ приведеннаго выше состава считается окончательнымъ продуктомъ вывѣтриванія полевыхъ шпатовъ и есть то вещество, которое сообщаетъ вязкость, пластичность, способность спекаться въ сильномъ жару каолину и другимъ видамъ глины. Такъ какъ каолинъ (фарфоровая глина) есть наиболѣе чистый продуктъ вывѣтриванія полевыхъ шпатовъ, то и почвенному цементу можно было бы присвоить названіе каолина, что и дѣлается нѣкоторыми. Но каолинъ, даже отмученный, не есть однородное вещество,—онъ точно такъ же есть смѣсь нѣсколькихъ веществъ различнаго химическаго состава; кремнекислый глиноземъ въ каолинахъ является только одною изъ составныхъ частей, правда, наиболѣе важною, потому что отъ него зависятъ характерныя свойства каолиновъ, но всегда въ немъ бываетъ примѣсь зеренъ кварца и полевого шпата, листочковъ слюды и пр., при чемъ въ каолинахъ разнаго происхожденія преобладаетъ то одно, то другое вещество, такъ что количество тонкихъ, аморфныхъ частицъ нерѣдко уступаетъ суммѣ частицъ зернистыхъ. Между разными каолинами и обыкновенною глиною та же разница, что и между различными глинами: огнеупорной, бѣлой горшечной, обыкновенной горшечной и кирпичной, т. е. разница въ большемъ или меньшемъ количествѣ примѣсей къ тому веществу, которое всѣмъ имъ сообщаетъ общее свойство—пластичность. Каолинъ есть, слѣдовательно, только одинъ изъ видовъ глинъ, есть глина первичнаго происхожденія, а потому наименѣе загрязненная посторонними веществами. Такимъ образомъ, названіе „каолинъ“ для обозначенія почвеннаго цемента не будетъ болѣе опредѣленнымъ, чѣмъ названіе „глина“, несравненно болѣе общеупотребительное какъ

въ обыденной жизни, такъ и въ сельскохозяйственныхъ сочиненіяхъ. Для большей опредѣленности, что подъ терминомъ „глина“ разумѣется вещество не въ обычномъ смыслѣ, а только извѣстная часть почвеннаго ила, именно—кремнекислый глиноземъ съ нѣкоторою частью неразлагаемыхъ силикатовъ,—можетъ быть, не лишнимъ бы было прибавлять какое-либо опредѣленіе: глина собственно, основное вещество глинъ и т. п.

Очень характерно названіе, „коллоидальная глина“, предложенное Шлезингомъ для обозначенія наиболѣе тонкихъ, наиболѣе клейкихъ и пластическихъ частицъ почвы и глины. Но подъ этимъ названіемъ Шлезингъ разумѣетъ не всю ту часть ила, которая здѣсь разумѣется подъ названіемъ „глина“, или въ нѣмецкихъ руководствахъ по анализу подъ названіемъ Thon (l'argile—французскихъ), а ту часть тонкихъ частицъ, которая не осаждается изъ взмученнаго состоянія въ теченіе многихъ дней,—частицъ, подъ микроскопомъ не имѣющихъ опредѣленной формы. Такихъ частицъ по Шлезингу даже въ жирныхъ глинахъ оказалось не болѣе $1^1/_2\%$ по вѣсу, въ почвахъ же должны оказаться только доли процента. Одновременно съ аморфными частицами, въ глинахъ Шлезингъ и многіе другіе изслѣдователи находили глинистыя частицы опредѣленной формы—кристаллическія.

По Ле-Шателье, водныхъ кремнекислыхъ соединеній глинозема существуетъ цѣлыхъ пять; въ нихъ на одну частицу глинозема приходится 1, 2, 4 частицы кремнезема и разное количество воды; [эти соединенія будутъ: 1) $Al_2O_3SiO_2H_2O$, 2) $Al_2O_32SiO_2H_2O$; 3) $Al_2O_32SiO_22H_2O$, 4) $Al_2O_34SiO_2H_2O$ и 5) $Al_2O_34SiO_22H_2O$]; но въ каолинахъ преобладающимъ оказывается уже указаннаго состава кремнекислый глиноземъ ($Al_2O_3.2SiO_2.2H_2O$), изрѣдка встрѣчающійся въ чистомъ состояніи въ видѣ минерала, называемаго каолинитомъ.

И въ почвахъ основнымъ веществомъ глинистой части, цементомъ, принимается вещество того же состава. Оно не разлагается соляною кислотою при кипяченіи, но разлагается крѣпкою сѣрною (при 250—270°, быстрѣе послѣ слабаго прокаливанія) съ выдѣленіемъ аморфной кремнекислоты; растворяется при болѣе или менѣе продолжительномъ кипяченіи съ ѣдкими щелочами; растворяется и послѣ сплавленія съ углекислыми щелочами. Пластичность этого вещества, повидимому, измѣняется со степенью его измельченности: въ первичныхъ глинахъ (каолинахъ) вещество это не столь измельчено и пластичность ихъ не столь велика, какъ пластичность глинъ вторичныхъ, подвергавшихся продолжительному дѣйствію агентовъ вывѣтриванія и въ то же время продолжительному перетиранію во время переноса съ одного мѣста на другое токами воды. Въ каолинахъ частицы при увеличеніи до 1800 разъ представляются частью опредѣленной формы кристаллами (гексагональныя пластинки, по Бидерману и Герцфельду), частью ихъ обломками; въ перемытыхъ глинахъ оказываются или только обломки кристалловъ, или вещества, потерявшія всякую форму. То же самое и въ почвахъ наноснаго происхожденія.

Глина собственно, или водный кремнекислый глиноземъ, оказывается, такимъ образомъ, веществомъ, не пригоднымъ для питанія растеній, потому что въ составѣ ея нѣтъ питательныхъ для растеній элементовъ. Тѣмъ не менѣе, для жизни и питанія растеній она имѣетъ чрезвычайно важное значеніе, такъ какъ отъ нея по преимуществу зависятъ физическія свойства почвъ: связность, влагоемкость, способность задерживать воду и пр. Отъ нея же въ значительной степени зависятъ и свойства химическія, такъ какъ въ ней заключаются трудно отдѣлимые отъ нея и могущіе изъ нея образоваться водные силикаты—цеолиты (см. стр. 18). Цеолитамъ же почвы обязаны, если не нацѣло, то по преимуществу, своею способностью поглощать изъ растворовъ и стойко удерживать наиболѣе важныя для питанія растеній вещества.

Правда, цеолиты разлагаются кислотами, но не всѣ одинаково легко, а потому не всѣ и не всегда могутъ быть выдѣлены изъ глины.

Глина обладаетъ высокою водоудерживательною способностью: въ тонкихъ глинистыхъ частицахъ можетъ содержаться до 25% воды даже послѣ продолжительнаго высушиванія на воздухѣ.

Замѣчательна способность глины свертываться. Если каолинъ, обыкновенную глину или почву обработать кислотою для удаленія извести и затѣмъ продолжительное время промывать водою для удаленія растворимыхъ солей, то по удаленіи ихъ нерастворимый остатокъ потеряетъ способность пропускать сквозь себя воду: чрезъ такой остатокъ, помѣщенный на фильтръ, вода не процѣживается. Если этотъ остатокъ взмутить въ склянкѣ съ большимъ количествомъ дестилированной воды, то, по осѣданіи песка, глинистыя части не опадаютъ, жидкость можетъ оставаться мутною въ тече-

ніе многихъ дней и даже мѣсяцевъ: глина приходитъ въ коллоидальное состояніе. Стоитъ къ мутной жидкости прибавить небольшое количество растворимой соли, глинистыя частицы начнутъ собираться въ хлопья, падаютъ на дно и жидкость освѣтляется. Наибольшимъ дѣйствіемъ на глину обладаютъ растворимыя известковыя соли: 5—6 десятитысячныхъ долей известковой соли ($CaCl_2$) достаточно для того, чтобы свернуть глину въ теченіе короткаго времени; почти такъ же быстро производятъ свертываніе соли магнезіальныя; среднихъ солей калія для равнаго дѣйствія требуется разъ въ пять больше, чѣмъ соли известковой; натровыя соли дѣйствуютъ еще слабѣе. Присутствіе щелочей и амміака увеличиваетъ способность глины переходить во взмученное состояніе.

Способность глинъ свертываться имѣетъ большое значеніе въ земледѣліи. Обработкою земледѣльческими орудіями почвамъ стремятся придать мелко-комковатое строеніе для болѣе легкаго проникновенія въ почву корней, газовъ и воды. Веществомъ, цементирующимъ, склеивающимъ песокъ, сообщающимъ почвеннымъ комочкамъ способность противостоять размывающему дѣйствію воды, является глина (въ черноземахъ также перегнойныя вещества) именно въ свернутомъ состояніи, благодаря присутствію въ ней солей, главнымъ образомъ известковыхъ. При продолжительномъ дѣйствіи дождевой воды, комочки расползаются именно потому, что соли вымываются, глина приходитъ въ коллоидальное состояніе и теряетъ склеивающую способность. Что это такъ, слѣдуетъ заключить изъ того, что воды, богатыя известью (жесткія воды) если и производятъ разрушеніе почвенныхъ комочковъ, то весьма медленно.

Благодаря удерживательной способности глины, въ ней всегда содержится нѣкоторое небольшое количество какъ необходимыхъ растеніямъ основаній (кали, извести, магнезіи), такъ и нѣкоторое количество кислотъ (фосфорной). Такимъ образомъ, если глина сама по себѣ, въ чистомъ видѣ, безполезна для растеній какъ питательное вещество, то безусловно полезна, благодаря присутствію въ ней полезныхъ для растеній примѣсей. Значеніе глины тѣмъ болѣе важно, что поглощенныя и задержанныя ею питательныя вещества оказываются въ большей или меньшей степени доступными для растеній. Богатство почвъ питательными веществами и плодородіе ихъ стоитъ до извѣстной степени въ прямомъ отношеніи къ содержанію въ почвѣ глины.

Послѣ глины въ числѣ тонкихъ, иловатыхъ частицъ въ почвахъ въ наибольшихъ количествахъ находятся наичаще окись желѣза и глиноземъ; за ними—углекислыя соли извести и магнезіи, затѣмъ фосфорно-кислыя и сѣрно-кислыя соли извести и въ очень небольшихъ количествахъ нѣкоторыя другія соли. Въ почвахъ черноземныхъ, а тѣмъ болѣе торфяныхъ, органическіе остатки и органическое вещество оказывается преобладающимъ даже надъ глиною. Въ почвахъ известковыхъ и мергелистыхъ послѣ песка и глины въ наибольшемъ количествѣ оказывается углекислая известь, а иногда она преобладаетъ и надъ глиной.

Подробнѣе о различныхъ веществахъ, входящихъ въ составъ почвъ, будетъ сказано далѣе.

Цѣль и значеніе химическаго анализа почвъ.

Цѣль химическаго анализа почвъ можетъ быть различна:

1) желаніе по составу и количеству находящихся въ ней соединеній опредѣлить происхожденіе ея изъ тѣхъ или другихъ минераловъ, изъ тѣхъ или другихъ горныхъ породъ;

2) желаніе знать, какъ измѣнился составъ почвы въ теченіе извѣстнаго времени подъ вліяніемъ обработки, отъ внесенія тѣхъ или другихъ удобреній, той или другой смѣны воздѣлываемыхъ растеній (напр. на опытныхъ поляхъ, при культурныхъ опытахъ и проч.).

3) Изученіе состава почвы съ цѣлями гигіеническими, санитарными, съ цѣлью опредѣленія въ ней накопленія тѣхъ или другихъ вредныхъ веществъ, вслѣдствіе загрязненія ея клоачными, сточными съ фабрикъ и заводовъ водами и т. п.

4) Цѣль практическая—сельскохозяйственная: по химическому составу опредѣлить богатство ея питательными веществами, опредѣлить плодородіе; въ случаѣ же неплодородія—опредѣлить, отчего оно зависитъ, чего недостаетъ почвѣ, чѣмъ и въ какомъ количествѣ нужно удобрять ее для полученія хорошихъ урожаевъ.

Съ тѣхъ поръ (съ сороковыхъ годовъ), какъ было доказано, что почвы доставляютъ растеніямъ минеральныя соли и азотистыя соединенія, безусловно необходимыя для ихъ роста, цѣлью произведенныхъ съ тѣхъ поръ многочисленныхъ анализовъ и было

именно стремленіе отыскать прямую зависимость между составомъ почвъ и ихъ плодородіемъ и въ данныхъ химическаго анализа найти прочную точку опоры для сужденія какъ о плодородіи данной почвы, такъ и о средствахъ къ устраненію ея неплодородія,—къ поднятію урожаевъ. Къ сожалѣнію, эти стремленія до сихъ поръ не увѣнчались успѣхомъ. Причинъ тому нѣсколько.

1. Плодородіе или неплодородіе данной почвы зависитъ не отъ одного химическаго состава ея, но въ не меньшей степени отъ ея физическихъ свойствъ, отъ климатическихъ и метеорологическихъ условій, отъ обработки и пр. Какъ бы богата ни была почва питательными веществами, но разъ она по своей вязкости, твердости, очень большой мелкости частицъ непроницаема для корней, для воды и воздуха, разъ она постоянно страдаетъ отъ не достатка или избытка влаги,—она неплодородна.

2. Для того, чтобы оцѣнить почву со стороны ея плодородія, не достаточно знать ея элементарный составъ, т.-е. какіе элементы и въ какомъ количествѣ въ ней находятся, но несравненно важнѣе знать и опредѣлить ихъ группировку, т.-е. въ видѣ какихъ соединеній другъ съ другомъ эти элементы находятся.

Но какъ трудно сдѣлать такое опредѣленіе, можно заключить уже изъ сказаннаго раньше,—насколько сложна та смѣсь, которую называютъ почвою. Смѣсь эта, къ тому же, весьма неравномѣрна: при большомъ содержаніи однихъ веществъ, другія находится въ ничтожныхъ количествахъ,—въ сотыхъ, тысячныхъ доляхъ процента. Мало этого—одинъ и тотъ же элементъ находится въ почвѣ, обыкновенно, въ видѣ нѣсколькихъ соединеній. Задача—раздѣлить и опредѣлить, въ видѣ какихъ именно соединеній находится тотъ или другой элементъ, оказывается трудно разрѣшимой, потому что нѣтъ такихъ способовъ, нѣтъ такихъ реактивовъ, при помощи которыхъ можно было бы извлекать, выдѣлить одни соединенія, не затронувъ другихъ. Какой бы растворитель мы ни примѣнили, всегда за разъ извлекается изъ почвы не одно, а нѣсколько соединеній одного и того же элемента, одного и того же металла напримѣръ. Кромѣ того, употребляя для раздѣленія и извлеченія изъ почвы составныхъ частей ея какой-нибудь растворитель, мы не только измѣняемъ виды соединеній (напр., углекислыя соли превращаемъ въ хлористыя или азотнокислыя), но, приводя при помощи растворителя въ тѣсное соприкосновеніе

одни соединенія съ другими, даемъ имъ возможность вступить въ обмѣнъ между собою, создаемъ условія для образованія новыхъ комбинацій. По этой-то причинѣ, до сихъ поръ мы не знаемъ, напримѣръ, съ какимъ основаніемъ соединена въ почвѣ фосфорная кислота,—съ известью, съ окисью ли желѣза, или съ чѣмъ другимъ. Или: опредѣливши количество основаній и количество углекислоты, мы не можемъ сказать точно, какое количество ея было соединено съ известью, какое съ магнезіею и т. д. Характеръ нѣкоторыхъ соединеній до сихъ поръ остается совсѣмъ невыясненнымъ, напр., извѣстно, что въ почвахъ часть фосфора находится въ соединеніи съ органическимъ веществомъ, но не извѣстно, въ какомъ видѣ фосфоръ входитъ въ составъ этихъ веществъ, — въ окисленномъ, въ видѣ ли двойной соли, или въ какомъ иномъ. Если по даннымъ анализа представляютъ иногда найденные элементы въ извѣстныхъ комбинаціяхъ одни съ другими, то всегда съ большею или меньшею вѣроятностью, болѣе или менѣе гадательно.

3. Если бы намъ удалось, наконецъ, угадать тѣ комбинаціи, въ которыхъ элементы находятся другъ съ другомъ въ данной почвѣ, мы все же будемъ еще очень далеки отъ возможности опредѣленнаго рѣшенія вопроса, насколько плодородна изслѣдованная почва, насколько успѣшно могутъ произрастать на ней тѣ или другія растенія, могутъ ли оказывать на ней вліяніе на урожаи тѣ или другія удобренія. Потому такого опредѣленнаго сужденія мы не можемъ произнести, что свѣдѣнія о пригодности или непригодности для питанія растеній того или другого соединенія, о его удобоусвояемости еще очень шатки и ограничены. Затрудненіе здѣсь не столько со стороны недостаточности свѣдѣній о свойствахъ разныхъ соединеній, какъ питательнаго матеріала, сколько со стороны самихъ растеній—насколько данное растеніе, да еще при извѣстныхъ условіяхъ, способно усвоять то или другое соединеніе, т.-е. вина не столько химіи, сколько физіологіи растеній. Правда, есть пробѣлы и недостатки и съ первой стороны; напр., до сихъ поръ прочно не установлено, дѣйствительно ли органическія вещества почвы не могутъ быть усвояемы растеніями; не выяснено также, почему одно и то же соединеніе—трехкальціевая фосфорнокислая соль, $Ca_3(PO_4)_2$ различнаго происхожденія (свѣже-осажденная, костяной золы, различныхъ при-

родныхъ фосфатовъ—фосфоритовъ) не одинаково легко усвояется растеніями. Но гораздо больше невыясненнаго и неопредѣленнаго именно за физіологіею растеній, какъ относительно количествъ питательныхъ минеральныхъ веществъ, необходимыхъ разнымъ растеніямъ для вполнѣ успѣшнаго развитія ихъ, такъ и со стороны способности разныхъ растеній усвоять одно и то же соединеніе, ибо что доступно одному растенію и можетъ быть имъ усвоено, то не усвояется другими растеніями; растенія, такъ сказать, не одинаково требовательны: на одной и той же почвѣ одни растенія благоденствуютъ, даютъ хорошіе урожаи, другія, имѣя въ распоряженіи своемъ тѣ же вещества, растутъ плохо, даютъ скверные урожаи, очевидно голодаютъ.

Только тогда химическимъ анализомъ точно и опредѣленно можно будетъ рѣшать, насколько данная почва пригодна для воздѣлыванія того или другого растенія, какъ велики урожаи она можетъ давать, сколько и какихъ удобреній нужно внести, чтобы получать наивысшій урожай,—когда найдены будутъ средства опредѣлять не только виды химическихъ соединеній разныхъ элементовъ въ почвѣ и усвояемость этихъ соединеній разными растеніями, но когда будетъ опредѣленъ еще и тотъ возможный минимумъ питательныхъ веществъ, который долженъ быть въ почвѣ для успѣшнаго роста растеній, при которомъ бы растенія не ощущали недостатка въ питательныхъ веществахъ. Вѣдь даже и въ томъ случаѣ, когда въ почвѣ питательныхъ солей въ удобоусвояемой формѣ будетъ находиться въ 3—5—10... разъ больше того, сколько нужно растенію для вполнѣ успѣшнаго развитія, для хорошаго урожая, нельзя еще сказать, что растеніе будетъ благоденствовать, что оно дастъ наивысшій урожай, ибо нужно еще знать, можетъ ли данное растеніе довольствоваться такимъ запасомъ,—можетъ ли оно развить такую корневую систему, что будетъ въ состояніи отыскать въ массѣ ненужныхъ веществъ эти малыя крупицы нужныхъ веществъ, сможетъ ли оно отнять ихъ у почвы, которая, какъ извѣстно, обладаетъ способностью поглощать и стойко удерживать даже легко растворимыя соли.

Такое, можно сказать, печальное положеніе науки о почвѣ все же не даетъ права доказывать ненужность и безполезность химическаго анализа почвъ для практическаго сельскаго хозяйства. Если химическимъ анализомъ нельзя опредѣлять виды соединеній, въ которыхъ тѣ или другіе нужные растеніямъ элементы находятся въ данной почвѣ, ни того,—какая часть изъ найденныхъ количествъ этихъ элементовъ можетъ быть усвоена растеніями, зато можетъ быть точно опредѣленъ запасъ солей *извѣстной категоріи* (по тому или другому растворителю), а по величинѣ этого запаса и *по сравненію* съ почвами завѣдомо плодородными, или завѣдомо нуждающимися въ удобреніяхъ и какихъ именно, уже съ увѣренностью можно опредѣлить и *относительное* плодородіе почвы, данной для изслѣдованія [1]). Такъ, почти всегда вполнѣ оправдывается то положеніе (Гаспарена, Колона, Рисслера), что почвы, содержащія менѣе 0,1% кали и фосфорной кислоты (каждаго въ одѣльности), растворимыхъ въ крѣпкихъ соляной или азотной кислотахъ, и менѣе 0,1% общаго количества азота, нужно считать уже бѣдными [2]), потому что такія почвы обыкновенно оказываются отзывчивыми на удобренія, т.-е. отъ внесенія удобреній урожаи на нихъ повышаются.

Въ иныхъ случаяхъ химическимъ анализомъ удается рѣшать и нѣкоторые частные вопросы. Напр., въ двухъ участкахъ одного черноземнаго и при томъ частью удобреннаго навозомъ поля получались постоянно очень хорошіе урожаи ржи и пшеницы соломою, но всегда съ щуплымъ, легковѣснымъ, сморщеннымъ зерномъ. Химическимъ анализомъ было найдено 0,07% и 0,09% кали, 0,07% и 0,06% фосфорной кислоты при 9,1% и 8,0% перегноя и при 0,41 и 0,36% общаго количества азота. Очевидно было, что, при богатствѣ перегноемъ и азотомъ, почвы бѣдны кали и фосфорной кислотой, особенно послѣдней, какъ наиболѣе нужной для образованія зерна. И дѣйствительно, внесеніе фосфорнокислыхъ удобреній вполнѣ оправдало заключеніе: зерно сразу измѣнилось къ лучшему. Правда, приведенный случай, можетъ быть, слишкомъ

[1]) Отсюда вытекаетъ необходимость изслѣдовать почвы по одному опредѣленному методу, дабы имѣть право на основаніи полученныхъ результатовъ сравнивать почвы между собою и давать заключеніе объ относительныхъ достоинствахъ ихъ.

[2]) По Гейнриху для культурныхъ почвъ содержаніе азота должно быть 0,12%—0,2%, фосфорной кислоты 0,07%—0,15%, кали 0,10%—0,15%, извести 0,2—0,5%. Минимумы азота и фосфорной кислоты въ 0,1% для почвъ, не нуждающихся въ удобреніяхъ, считаютъ необходимыми также Шульце, Либшеръ и др.; минимумы же извести и кали въ большинствѣ случаевъ должны быть значительно повышены.

исключительный; кромѣ того, въ немъ сами растенія, такъ сказать, наталкивали на надлежащее заключеніе: и безъ анализа можно было бы догадаться, что растенія ощущаютъ недостатокъ въ питательныхъ соляхъ, и именно—въ фосфорной кислотѣ; стоило только двѣ-три полосы удобрить разными удобреніями, какъ было бы готово и опредѣленное, точное рѣшеніе.

Трудность и хлопотливость производства химическихъ анализовъ почвъ съ одной стороны, невозможность изъ данныхъ анализа выводить всегда точныя и опредѣленныя для практики заключенія съ другой, и даютъ основаніе многимъ отрицать полезность химическихъ анализовъ почвъ вообще и предлагать для рѣшенія вопросовъ о плодородіи почвъ, о необходимости и полезности тѣхъ или другихъ удобреній, прибѣгать, и м е н н о къ помощи культурныхъ опытовъ, или, какъ любятъ иные образно выражаться, вмѣсто „мученія почвы и надъ почвой, спросить мнѣнія самихъ растеній“. Придавая громадное значеніе культурнымъ опытамъ въ рѣшеніи сельскохозяйственныхъ вопросовъ, нельзя не возразить кое-что противъ односторонности такого взгляда, какъ на значеніе химическаго анализа, такъ и на примѣнимость во всѣхъ случаяхъ культурныхъ опытовъ.

Для рѣшенія одного только частнаго вопроса, какое, напр., удобреніе, и въ какомъ количествѣ нужно внести на данный участокъ для полученія хорошаго урожая, придется поставить не одинъ, а нѣсколько культурныхъ опытовъ (на нѣсколькихъ полосахъ), придется ждать рѣшенія и наблюдать за опытомъ въ теченіе цѣлаго вегетаціоннаго періода, собрать и опредѣлить урожай съ опытныхъ и контрольныхъ полосъ, съ каждой отдѣльно, и все же иногда остаться безъ рѣшительнаго отвѣта,—иной разъ вслѣдствіе неблагопріятныхъ метеорологическихъ условій даннаго года (отъ засухи ничего не родилось ни на опытныхъ, ни на контрольныхъ полосахъ), иногда вслѣдствіе неудачно выбранныхъ полосъ, иногда вслѣдствіе совершенно случайныхъ обстоятельствъ: потравы, града и т. п. Придется повторить опытъ еще разъ, ждать отвѣта еще годъ, такъ что культурный опытъ окажется въ концѣ-концовъ не болѣе надежнымъ, во всякомъ случаѣ не менѣе хлопотливымъ и дорогимъ и гораздо болѣе продолжительнымъ по сравненію съ химическимъ анализомъ. Мало этого: получивши опредѣленный отвѣтъ для одного растенія, нельзя полученное заключеніе цѣликомъ перенести на другое, потому что другое растеніе можетъ оказаться болѣе требовательнымъ къ удобренію,—испытанное и давшее благопріятные результаты удобреніе для одного растенія, для другого можетъ оказаться безполезнымъ [1]); придется ставить новые опыты съ другимъ, третьимъ и т. д. растеніемъ.

Въ нѣкоторыхъ случаяхъ, правда—исключительныхъ, при помощи химическаго анализа скоро и вѣрно можетъ быть найдено рѣшеніе, тогда какъ культурный опытъ не даетъ никакого отвѣта. Напримѣръ: почва оказывается неплодородною, но никакія удобренія,—ни односторонніе, ни полныя,—не даютъ повышенія урожаевъ, культурные опыты во всѣхъ случаяхъ даютъ только отрицательные результаты. Химическимъ анализомъ можетъ быть обнаружено, что почва совсѣмъ не богата питательными веществами и потому должна бы отзываться на удобренія, но или содержитъ вредныя для растеній вещества, или обладаетъ слишкомъ плохими физическими свойствами, что мѣшало удобреніямъ произвести надлежащее дѣйствіе. Само собою разумѣется, что выводы изъ химическаго анализа во всѣхъ случаяхъ должны быть провѣряемы культурными опытами, но въ этомъ случаѣ культурный опытъ можетъ быть организованъ и поставленъ гораздо правильнѣе и опредѣленнѣе, къ рѣшенію вопроса будетъ сдѣланъ подходъ не ощупью, не впотьмахъ, а твердымъ, увѣреннымъ шагомъ. Такимъ образомъ, химическіе анализы и культурные опыты должны не исключать другъ друга, даже не замѣнять другъ друга, но взаимно провѣрять и освѣщать другъ друга, разъясняться одинъ другимъ. Только при совмѣстной и дружной работѣ тѣхъ и другихъ методовъ изслѣдованія, можно надѣяться, будутъ разрѣшены многіе изъ тѣхъ вопросовъ, которые имѣютъ столько же практическое, сколько и научное значеніе, напр., вопросъ о способности разныхъ растеній воздѣйствовать на тѣ или другія вещества почвы, вопросы о минимумахъ различныхъ питательныхъ веществъ для разныхъ растеній, вопросы о способности почвы вліять на усвояемость тѣхъ или другихъ удобрительныхъ средствъ и т. п.

---

[1]) Напр., фосфориты на одной и той же почвѣ для одного растенія оказывались въ высшей степени полезными, для другихъ—совершенно безполезными.

Выборъ образца почвы для анализа.

Относительно выбора образца почвы для анализа, а равно—на какую глубину и какъ брать образцы почвы,—существуютъ разные взгляды. По мнѣнію однихъ, для опредѣленія состава почвы съ даннаго участка достаточно брать одинъ образецъ, а если нѣсколько, то ни въ какомъ участкѣ не смѣшивать ихъ съ другими образцами, взятыми съ того же участка, поля и т. п., а анализировать каждый отдѣльно. Но, такъ какъ для опредѣленія состава почвы цѣлаго поля и участка ограничиться однимъ образцомъ слишкомъ рисковано, потому что можно напасть на такое мѣсто, гдѣ почва болѣе или менѣе значительно отличается отъ почвы другихъ мѣстъ, или гдѣ случайно загрязнена, измѣнена посторонними веществами, анализы же нѣсколькихъ образцовъ требуютъ много труда и времени, обходятся дорого, то того же самаго (опредѣленія состава почвы цѣлаго участка) стараются достигнуть отборомъ съ разныхъ мѣстъ участка нѣсколькихъ пробъ и чрезъ смѣшеніе ихъ составляютъ, такъ называемый, средній образецъ Тотъ и другой взглядъ, конечно, имѣютъ за себя тѣ или другія основанія, но ни тотъ ни другой не могутъ претендовать на абсолютность, не могутъ считаться одинаково приложимыми ко всѣмъ случаямъ. Смотря по цѣли изслѣдованія, при отборѣ образца почвы нужно поступать то такъ, то иначе.

Если имѣютъ въ виду опредѣлить, напримѣръ, минералогическій характеръ почвы съ цѣлью опредѣлить ея происхожденіе, или опредѣлить степень вывѣтрѣлости ея, измѣненіе ея состава съ глубиною, соотношеніе составныхъ частей на различныхъ глубинахъ и т. п., или вообще произвести научное изслѣдованіе почвы безъ всякаго отношенія къ хозяйственному достоинству ея, то, конечно, нужно брать одинъ образецъ на ту или другую глубину съ одного опредѣленнаго мѣста и ни въ какомъ случаѣ не смѣшивать этотъ образецъ съ другими. При отборѣ особое вниманіе въ этомъ случаѣ нужно обращать на то, чтобы на выбранномъ мѣстѣ почва была на всю заданную глубину совершенно однородна, чтобы въ ней не было случайныхъ предметовъ: черепковъ, обломковъ кирпичей, кусковъ известковаго мусора, угля и т. п. Такое мѣсто, конечно, не пригодно для отборки образца почвы, какъ засоренное и загрязненное.

Если же имѣютъ въ виду химическимъ анализомъ достигнуть рѣшенія тѣхъ или другихъ сельскохозяйственныхъ вопросовъ, то необходимо брать какъ можно больше пробъ съ возможно большаго числа мѣстъ и, приведя ихъ въ надлежащее состояніе, тщательно всѣ вмѣстѣ перемѣшать. И часть смѣси—средній образецъ—отдѣлить для изслѣдованія. Необходимость съ даннаго участка брать нѣсколько пробъ и изъ нихъ составлять средній образецъ, смѣшанный, вытекаетъ уже изъ одного того, что заключеніе, которое желаютъ найти химическимъ анализомъ, будутъ относить не къ одному мѣсту, не къ одной точкѣ, съ которой взятъ образецъ, (это не имѣло бы никакого смысла, никакого практическаго значенія), а къ цѣлой хозяйственной площади: полю, клину, десятинѣ и т. п.

Если не гонятся за большою точностью, то выемкой одного образца, съ одного мѣста, пожалуй, можно ограничиться тамъ, гдѣ завѣдомо извѣстно, что почва отличается большою однородностью, гдѣ она не подвергалась ни нарочному, ни случайному измѣненію и загрязненію вывозкою навоза, нечистотъ, мусора, удобреній и т. п., напримѣръ—на цѣлинѣ, естественныхъ лугахъ, въ лѣсу, и при томъ съ мѣстъ совершенно ровныхъ, когда въ почвѣ нѣтъ крупныхъ норъ и ходовъ.

Можно иногда ограничиться однимъ или немногими образцами на поляхъ, никогда не получавшихъ удобреній, но опять таки при условіи однородности, въ чемъ, конечно, весьма трудно убѣдиться, и за что никакъ нельзя поручиться. На поляхъ же отъ времени до времени получавшихъ удобренія ограничиться одною пробою никакъ нельзя, потому что и удобренія не бываютъ однородны, и распредѣляются они неравномѣрно, да и перемѣшаны совершенно равномѣрно съ почвою они никогда быть не могутъ, какъ бы тщательно ни производилась обработка.

При выемкѣ одной пробы всегда возможна такая случайность, что проба будетъ взята или съ того мѣста, гдѣ долго лежала куча навоза, или тамъ, куда недавно попали скотскія изверженія, или гдѣ оказалась случайная къ удобренію примѣсь, напримѣръ кусокъ штукатурки, строительный или кухонный мусоръ и т. п. При составленіи средняго образца изъ многихъ пробъ подобная случайность тѣмъ меньше будетъ имѣть значенія, тѣмъ меньше повліяетъ на составъ средняго образца, чѣмъ больше пробъ было взято и смѣшано.

Почва не только цѣлаго имѣнія, но часто изъ одного только поля въ разныхъ мѣстахъ бываетъ неодинакова или сама по себѣ, напримѣръ, отъ своего положенія на возвышенности, косогорѣ, покатости [откуда поверхностые слои и болѣе мелкія частицы смывались дождевыми и снѣговыми водами], въ долинахъ и низинахъ (куда приносились водою наиболѣе тонкія частицы),—или сдѣлалась неодинаковою подъ вліяніемъ разнообразной обработки (на разную глубину), подъ вліяніемъ разныхъ культуръ, отъ внесенія въ разное время разныхъ удобреній. Само собою разумѣется, нельзя составить сужденія о сооставѣ и достоинствахъ почвы цѣлаго имѣнія, беря и смѣшивая пробы съ такихъ неодинаковыхъ участковъ. Если нельзя взять и изслѣдовать отдѣльно образцы съ каждаго такого участка, то лучше выбрать одинъ участокъ, который бы по своей однородности, по своему хозяйственному достоинству, урожайности и пр. могъ бы считаться среднимъ, и съ такого-то участка и взять образецъ почвы для изслѣдованія. Но такъ какъ, даже на совершенно ровномъ мѣстѣ и совершенно однородная по виду (какъ съ поверхности, такъ и въ разрѣзѣ) почва не можетъ быть совершенно одинакова по составу, то, повторяю, довольствоваться отборомъ одной пробы не слѣдуетъ, а лучше и надежнѣе брать нѣсколько пробъ и изъ нихъ составлять средній образецъ. Для болѣе полной оцѣнки даннаго имѣнія, конечно, лучше взять и изслѣдовать отдѣльно образцы съ участковъ наилучшихъ, среднихъ и наихудшихъ, а равно съ участковъ, болѣе или менѣе рѣзко отличающихся по внѣшнему виду, по своимъ достоинствамъ или какому нибудь недостатку, особенности и пр. Съ выбраннаго участка, смотря по величинѣ его, берутъ въ различныхъ мѣстахъ нѣсколько пробъ (не менѣе пяти)—одну по срединѣ, остальныя въ нѣкоторомъ разстояніи отъ краевъ въ равномъ удаленіи другъ отъ друга.

Мѣсто, съ котораго намѣтили взять пробу, предварительно очищаютъ отъ травы, жнивья, опавшихъ листьевъ и т. п., и, немного уплотнивши поверхность лопатою, если почва разрыхлена, приступаютъ къ отборкѣ пробы.

Глубина, на которую берутъ пробы, опредѣляется цѣлью изслѣдованія. Наичаще берутъ пробы именно изъ почвеннаго слоя, такъ какъ изъ него преимущественно растенія добываютъ необходимыя имъ минеральныя вещества. Если же слой почвенный слишкомъ толстъ (напримѣръ, у черноземовъ иногда на 2—3 аршина), или, если нѣтъ ясной границы между почвою и подпочвою, то пробы берутъ на произвольную (всякій разъ одну и ту же) глубину, напримѣръ, на ту глубину, до которой проникаетъ наибольшая масса корней (особенно въ лѣсу, на лугахъ, цѣлинѣ и пр.),

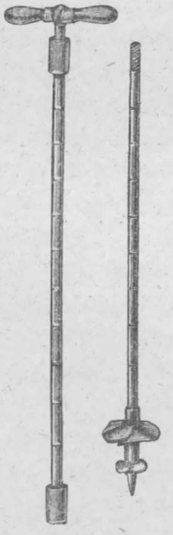


Рис. 1 Буравъ американскій.

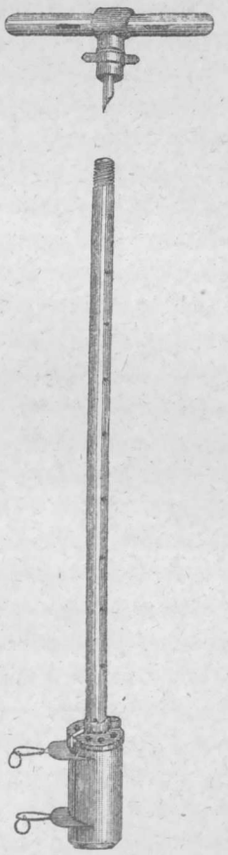


Рис. 2. Приборъ Бурмачевскаго.

т.-е. изъ слоя растительнаго. Наконецъ, на пахотныхъ поляхъ часто берутъ только одинъ пахотный слой, что, впрочемъ, неправильно, такъ какъ культурныя растенія своими корнями проникаютъ значительно глубже и черпаютъ питательныя вещества не изъ одного только пахотнаго слоя.

Отборку пробъ въ большомъ числѣ, особенно на значительную глубину, удобно производить особыми, для этой цѣли назначенными буравами, напримѣръ буравомъ Болькена (такъ наз. американскимъ.) Особенно удобенъ приборъ Бурмачевскаго (цѣна 15 руб. Рис. 2), которымъ проба почвы берется въ неизмѣненномъ, не разрыхленномъ видѣ, такъ что на ней бываютъ ясно видны какъ строеніе ея, такъ всякаго рода прослойки, ходы и т. п., если они есть, что даетъ возможность лучше судить объ однородности или неоднородности пробъ. Другіе приборы, какъ напримѣръ приборъ Ризоположенскаго, слишкомъ громоздки, требуютъ много труда и времени для взятія одного образца, и имѣютъ значеніе при отборѣ образцовъ въ неизмѣненномъ видѣ для выставокъ и коллекцій.

За неимѣніемъ такихъ инструментовъ, пробы берутъ обыкновеннымъ острымъ заступомъ. Для этого сперва вырываютъ яму на глубину, нѣсколько большую той, на которую предполагаютъ брать образцы. Одну сторону ямы, совершенно вертикальную, тщательно выравниваютъ заступомъ для того, чтобы наиболѣе ясно выступала граница между почвой и подпочвой, или наиболѣе ясно видно было, до какой глубины проникаютъ корни растеній. Отъ этой-то отвѣсной стѣнки и отрѣзаютъ заступомъ слой, по возможности равномѣрной, около 1 вершка, толщины на всю намѣченную глубину. Если почва довольно сыра и вязка (не крошится и не разсыпается), то отрѣзанный слой удается вынуть изъ ямы прямо на заступѣ безъ всякихъ потерь; если же почва довольно рыхла, разсыпается, то лучше отрѣзанный слой отвалить на подставленную широкую лопату, и при ея помощи вынуть пробу изъ ямы, удаливши все, постороннее отрѣзанной пробѣ.

Всѣ пробы почвы съ одного и того же участка собираютъ въ одно мѣсто и разсыпаютъ для высушиванія нетолстымъ слоемъ на полу, или лучше—на доскахъ, брезентѣ и т. п., въ хорошо провѣтриваемомъ, но закрытомъ отъ дождя, пыли и пр. помѣщеніи. Отъ времени до времени всю массу перемѣшиваютъ лопатою, разминая руками попадающіеся комки. Когда почва достаточно просохнетъ, ее тщательно перемѣшиваютъ лопатою, отбрасывая прочь крупные растительные остатки, корни и т. п.; затѣмъ лопатою или совкомъ берутъ часть массы,—средній образецъ, около 5 ф. вѣсомъ, который и ссыпаютъ въ мѣшечекъ изъ плотнаго, хорошо проклееннаго крахмаломъ коленкора; еще лучше, если коленкоръ извнутри будетъ подклеенъ бумагою. На мѣшечкѣ, если образцовъ нѣсколько, дѣлается чернилами соотвѣтствующая надпись, или выставляется №, въ мѣшечекъ же вкладывается дощечка съ написаннымъ чернилами №. (Вложенныя записки на бумажкахъ во время пересылки иногда такъ перетираются, что дѣлается невозможнымъ разобрать написанное). Для пересылки каждый мѣшечекъ завертывается въ бумагу, крѣпко перевязывается бечевкой и зашивается въ холстъ.

Подобнымъ же образомъ берутся изъ тѣхъ же ямъ, если нужно, и пробы подпочвъ на ту или другую глубину; точно такъ же изъ нихъ приготовляются и средніе образцы.

При высушиваніи на воздухѣ почвъ и подпочвъ, кромѣ улетучиванія воды, должны происходить и нѣкоторыя измѣненія въ ихъ составѣ, напримѣръ: соли закиси желѣза, если онѣ были, отчасти, или совсѣмъ перейдутъ въ соли окиси; можетъ потеряться полусвязанная углекислота и часть амміака; могутъ измѣниться отчасти (окислиться) и органическія вещества. Но эти потери и измѣненія или очень незначительны, или несущественны: опредѣленіе закиси желѣза, напримѣръ, и безъ того очень неточно, да ея часто и не бываетъ; полусвязанная углекислота обыкновенно не опредѣляется; потеря амміака можетъ быть только въ исключительныхъ случаяхъ, когда почва имѣетъ щелочной характеръ отъ углекислыхъ щелочей; наконецъ, окисленіе перегнойныхъ веществъ (очень ничтожное) можетъ происходить только въ сырой почвѣ. Во всякомъ случаѣ, процессы окисленія во время высушиванія затрогиваютъ гораздо меньше веществъ, измѣняютъ составъ почвы гораздо слабѣе, чѣмъ обратные процессы возстановленія, денитрификаціи, процессы вслѣдствіе развитія плѣсневыхъ грибковъ и другихъ низшихъ организмовъ во время храненія и пересылки сырыхъ почвъ.

Для почвъ торфяныхъ (кислыхъ), заболоченныхъ, особенно синяго цвѣта, залежалыхъ и т. п., въ которыхъ можно предполагать присутствіе значительныхъ количествъ закиси желѣза, и для которыхъ опредѣленіе закиси желѣза имѣетъ большое значеніе, а также для опредѣленія въ нихъ свободныхъ летучихъ и нелетучихъ кислотъ, слѣдуетъ брать отдѣльную пробу въ сыромъ видѣ. Эту пробу плотно уложить въ толстостѣнную банку, или, просто, крѣпкую бутылку, плотно закупорить пробкой, обвязать пузыремъ

или пергаментомъ, до пересылки держать въ холодномъ мѣстѣ (ледникѣ) и переслать для изслѣдованія въ деревянномъ ящикѣ, хорошо обложивши сѣномъ и т. п.

Попадающіеся въ почвахъ камни и камушки могутъ служить наиболѣе удобнымъ средствомъ для опредѣленія минералогическаго характера почвы и ея происхожденія; поэтому всѣ попадающіеся при отборѣ пробъ камни сохраняютъ и пересылаютъ отдѣльно отъ почвы. Если же камней много, и всѣ они болѣе или менѣе одинаковы, то изъ нихъ отбираютъ и пересылаютъ нѣсколько штукъ, наиболѣе характерныхъ. Для той же цѣли, т.-е. для опредѣленія минералогическаго характера почвы, слѣдуетъ присылать небольшой образчикъ подпочвы съ обозначеніемъ глубины, на которую онъ взятъ.

При отборкѣ образцовъ съ торфяниковъ, назначенныхъ подъ культуру, нужно принять во вниманіе слѣдующее. Такъ какъ торфяники съ поверхности бываютъ покрыты слоемъ плотнаго войлока изъ переплетающихся стеблей мховъ, и слой этотъ, какъ мѣшающій обработкѣ, обыкновенно снимается, и сжигается, или идетъ на приготовленіе компоста и т. п., и только въ рѣдкихъ случаяхъ запахивается, то при отборкѣ образца его лучше совсѣмъ не брать, а отбрасывать; брать же пробы съ нѣкоторой глубины изъ слоя, уже значительно перепрѣвшаго, разсыпающагося въ порошокъ при растираніи (въ сухомъ состояніи) въ рукахъ, или превращающагося въ однородную массу при растираніи въ сыромъ видѣ.

При приведеніи торфяниковъ въ культурное состояніе, часто покрываютъ ихъ сверху слоемъ земли, песку или глины (по способу Римпау), навозка которыхъ со стороны обходится, конечно, дорого. Гораздо дешевле обходится покрытіе подпочвой, вынутой изъ канавъ при осушеніи торфяника, если только минеральная подпочва залегаетъ не глубоко. Но не всегда минеральная подпочва торфяниковъ по своимъ свойствамъ и составу,—по содержанію нѣкоторыхъ вредныхъ веществъ,—можетъ быть для этого пригодна. Необходимо, поэтому, при отборкѣ образца торфянико-ваго слоя взять также отдѣльно пробы подпочвы и переслать ихъ въ плотно закупоренной посудѣ въ сыромъ видѣ.

При образцахъ почвъ, присылаемыхъ для анализа, слѣдуетъ присылать и свѣдѣнія о нихъ, придерживаясь, по возможности, слѣдующей схемы.

Схема для описанія почвъ.

1) Гдѣ взятъ данный образецъ (губ., уѣздъ, волость, село, имѣніе)? Примѣрное разстояніе отъ ближайшаго города или станціи желѣзной дороги.

2) На какую глубину взятъ образецъ, изъ сколькихъ ямъ, съ какой площади? (Обозначить величину участка въ десятинахъ).

3) Каковъ видъ поверхности площади, съ которой взятъ образецъ: равнина или склонъ (пологій, крутой, къ рѣкѣ, къ балкѣ, средина, подножіе склона); долина рѣки, пойма и т. д.?

4) Растительность на участкѣ, съ котораго взятъ образецъ почвы (сухопутная или болотная, богатая или бѣдная, мѣстныя или, если можно, ботаническія названія преобладающихъ растеній)?

5) Цвѣтъ почвы и подпочвы и характеръ подпочвы: песчаная, глинистая и т. д.?

6) Какъ глубоко проникаютъ корни растеній въ почву, и какъ сильно послѣдняя ими пронизана?

7) Какова толщина почвеннаго слоя?

8) Присутствуютъ-ли камни въ почвѣ или подпочвѣ; если они есть, то указать, округлены они или угловаты, расположены единично, гнѣздами, пластами? Переходятъ ли они постепенно въ плотную каменную породу? Увеличивается или уменьшается количество ихъ по мѣрѣ углубленія? Какова ихъ величина и порода (если можно опредѣлить)?

9) Какое строеніе почвы (зернистое, пылеватое, мучнистое, плотное, рыхлое и т. д.)?

10) Легко ли смачивается почва дождями, какова ея проницаемость для воды, скоро ли просыхаетъ послѣ дождей, образуются-ли на ней послѣ ливней лужи, и большія ли онѣ?

11) Легко ли образуетъ почва корку, не склонна ли она къ плотному слеганію? Образуются ли въ ней трещины, и какъ глубоки онѣ бываютъ?

12) Не страдаютъ ли отъ утренниковъ растенія на данной почвѣ?

13) Обрабатывается или не обрабатывается почва; если обрабатывается, то сколько лѣтъ примѣрно? Цѣлинная она или запущенная (какъ давно)? Не была ли когда (давно ли) подъ лѣсомъ?

14) Какой сѣвооборотъ практикуется на почвѣ, и какъ давно? Изъ подъ какого растенія, и когда взятъ образецъ? На какую глубину, и какимъ орудіемъ производится вспашка? Удобрялась ли почва, чѣмъ и въ какомъ количествѣ на 1 дес. Когда удобряли въ послѣдній разъ. Сколько сѣмянъ высѣвается на десятину преобладающаго хлѣба (ржи, пшеницы)?

15) Какой урожай на данной почвѣ—средній и наибольшій?

16) Какъ называютъ почву мѣстные жители, и не признаютъ ли они за ней какихъ-либо особенныхъ свойствъ (холодная, горячая, сырая, сухая, припадливая и т. п.)?

17) Если участокъ лѣсъ, то указать, какія породы преобладаютъ, каковъ возрастъ, и какъ толстъ слой (войлокъ), образованный изъ опавшихъ листьевъ и хвой?

18) Если участокъ лугъ или выгонъ, указать, заливается ли онъ, и какъ часто. Естественный лугъ или искусственный? Какое количество накашивается въ годъ сѣна, во сколько укосовъ? Какое преобладающее растеніе на лугу?

Примѣчаніе. Какъ взятіе образцовъ, такъ и описаніе такихъ свойствъ почвы, какъ цвѣтъ, строеніе, толщина слоя и т. п., должны производится въ болѣе или менѣе сухую погоду, но ни въ какомъ случаѣ не послѣ сильнаго дождя. Если кто-либо изъ дающихъ свѣдѣнія увидитъ возможность дополнить, расширить описаніе, то ему предоставляется право пополнять все, что онъ находитъ нужнымъ. Желательно имѣть отвѣты на всѣ предложенные здѣсь вопросы; но если описывающій почему-либо затрудняется дать на всѣ вопросы отвѣты, то пусть, по возможности, остановится на тѣхъ изъ нихъ, кои ему не представляютъ затрудненія. Главнымъ образомъ при описаніи очень важно указать, откуда, съ какого мѣста и какой площади взяты (вопр. 1—3) образцы.

Подготовка почвы къ анализу въ лабораторіи.

Доставленный въ лабораторію образецъ почвы можетъ быть или недосушенъ (влаженъ), или пересушенъ. Въ лабораторіи его необходимо довести до такого состоянія, чтобы содержаніе въ немъ влаги не могло мѣняться во время храненія, пересыпанія, отвѣшиванія порцій и пр. Для этого почву нетолстымъ слоемъ

разсыпаютъ на бумагѣ въ неглубокомъ ящикѣ, лоткѣ или просто на столѣ и, прикрывъ отъ пыли бумагою, оставляютъ сутокъ на двое—на трое въ расчетѣ, что за это время почва отдастъ или поглотитъ столько влаги, сколько можетъ отдать или поглотить при существующей въ помѣщеніи влажности. Отъ времени до времени почву слѣдуетъ перемѣшивать, разминая руками всѣ попадающіеся комки. Эта операція называется приведеніемъ почвы въ воздушно-сухое состояніе. Затѣмъ воздушно-сухую почву въ фарфоровой ступкѣ осторожно растираютъ деревяннымъ пестикомъ такъ, чтобы не размельчить могущихъ быть въ ней обломковъ горныхъ породъ, и просѣиваютъ чрезъ сито съ отверстіями въ 1—3 миллиметра.

Сита для просѣиванія почвъ обыкновенно дѣлаются жестяныя съ штампованными круглыми отверстіями. Діаметръ сита 30—40 сантиметровъ, высота стѣнокъ около 10 сант. Для избѣжанія распыливанія сито плотно закрывается крышкой и вставляется въ такихъ же размѣровъ цилиндръ со дномъ, гдѣ и собирается вся просѣявшаяся почва.

Діаметръ отверстій въ различныхъ руководствахъ по анализу предлагается различный. Французы обыкновенно просѣиваютъ чрезъ сито съ отверстіями въ 1 миллиметръ (terre fin—мелкоземъ) и только такую почву подвергаютъ химическому анализу. Если же и просѣиваютъ чрезъ сита съ болѣе крупными отверстіями (2, 3, 5 милиметровъ), то для опредѣленія въ почвѣ количества камней и гравія. Въ нѣмецкихъ руководствахъ по анализу указываются сита съ отверстіями то въ 2, то въ 3 миллиметра.

Для почвъ мелкоземистыхъ, рыхлыхъ, каковы, напримѣръ, наши черноземы, совершенно безразлично, чрезъ какое сито просѣивать ихъ. Но встрѣчаются глинистыя почвы (и еще чаще подпочвы) столь плотныя и вязкія, что кусочки ихъ не распадаются при долговременномъ дѣйствіи не только воды, но даже и крѣпкой соляной кислоты. Понятно, что такую почву предъ анализомъ нужно измельчать возможно тоньше и просѣивать чрезъ сито съ отверстіями не крупнѣе 1-го миллиметра.

Остающіеся на ситѣ растительные остатки обыкновенно отбрасываются, камни же и обломки горныхъ породъ обмываются водою, высушиваются и взвѣшиваются для опредѣленія содержанія ихъ въ почвѣ. Въ такомъ случаѣ нужно опредѣлить предварительно и

общій вѣсъ всей просѣиваемой земли. Камешки сохраняются для опредѣленія ихъ минералогическаго характера.

Просѣянную землю (мелкоземъ) сохраняютъ въ банкахъ съ пришлифованными стеклянными пробками.

Для различныхъ цѣлей химическіе анализы почвъ производятъ съ различною полнотою, при чемъ нѣкоторыя составныя части опредѣляютъ въ отдѣльныхъ порціяхъ, въ отдѣльныхъ навѣскахъ; для опредѣленія же другихъ составныхъ частей—основаній и нѣкоторыхъ кислотъ—подвергаютъ почву обработкѣ различными растворителями:

1) Дистиллированною водою чистою.

2) Дистиллированною водою, содержащею углекислый газъ въ $^1/_4$ полнаго насыщенія.

3) Слабыми органическими кислотами: щавелевою, уксусною, лимонною въ 1—2%.

4) Соляною кислотою различной крѣпости: 1, 5, 10, 25 и 30%, HCl то при обыкновенной температурѣ, то при нагрѣваніи.

5) Азотною кислотою такой же крѣпости,—обыкновенно при нагрѣваніи.

6) Крѣпкою сѣрною кислотою при кипяченіи.

7) Фтористоводородною кислотою.

Иногда примѣняютъ даже сплавленіе съ углекислыми щелочами, баритомъ или известью.

Если анализъ производится съ сельскохозяйственными цѣлями, то при обработкѣ почвъ тѣми или иными реагентами имѣютъ въ виду извлечь изъ нея и опредѣлить то тѣ, то другія вещества, такъ или иначе относящіяся къ растеніямъ, въ той или другой степени необходимыя имъ, въ той или другой степени имъ доступныя. Такъ, при употребленіи углекислой воды имѣютъ въ виду извлечь изъ почвы вещества, растворимыя при естественныхъ условіяхъ въ почвенной водѣ и вполнѣ доступныя растеніямъ.

Такъ какъ питательныя вещества почвы поступаютъ въ растенія не только при посредствѣ почвенной, содержащей углекислоту, воды, но и при помощи кислыхъ выдѣленій самихъ корней,—т.-е. растеніямъ доступна и часть веществъ, въ углекислой водѣ не растворимыхъ,—то очевидно, что водная вытяжка не можетъ служить точнымъ показателемъ плодородія почвъ. Поэтому, для опредѣленія содержанія въ почвахъ питательныхъ веществъ какъ первой, такъ и второй категоріи вмѣстѣ, съ давнихъ поръ стали примѣнять слабыя кислоты, сначала минеральныя (соляную и азотную въ 1% растворѣ), а затѣмъ и органическія. Хотя примѣненіе минеральныхъ кислотъ для извлеченія питательныхъ веществъ изъ почвы гораздо удобнѣе, такъ какъ анализъ такихъ вытяжекъ проще, но такъ какъ кислый корневой сокъ содержитъ кислоты органическія, которыя по силѣ дѣйствія на минеральныя вещества почвы ни въ какомъ сравненіи съ минеральными кислотами быть не могутъ, то примѣненіе органическихъ кислотъ имѣетъ гораздо больше основаній и смысла, какъ болѣе соотвѣтствующее дѣйствительнымъ, природнымъ условіямъ пе рехода въ растворъ и въ усвоямое состояніе нѣкоторыхъ, не растворимыхъ въ водѣ, веществъ почвы. Вначалѣ предлагались кислоты щавелевая и уксусная, въ послѣднее время всѣми принята кислота лимонная въ 1—2% растворѣ.

Гораздо раньше вошелъ въ употребленіе и до сихъ поръ имѣетъ широкое примѣненіе методъ анализа почвъ съ употребленіемъ (для перевода въ растворъ тѣхъ или другихъ веществъ) крѣпкихъ кислотъ, наичаще соляной, нерѣдко, особенно во Франціи, азотной, при чемъ имѣютъ въ виду опредѣлить общій запасъ питательныхъ (и другихъ) веществъ почвы безъ отношенія къ различнымъ растеніямъ, безъ отношенія къ тому, насколько этотъ запасъ въ данное время доступенъ растеніямъ. Способъ, какъ масштабъ (для сужденія о плодородіи почвъ, болѣе грубый, чѣмъ предыдущій, но позволяющій судить о большемъ или меньшемъ богатствѣ почвы питательными веществами, хотя и недоступными растеніямъ въ настоящее время, но могущими сдѣлаться таковыми въ болѣе или менѣе близкомъ будущемъ какъ вслѣдствіе продолжающагося естественнаго измѣненія, вывѣтриванія нѣкоторыхъ составныхъ частей, такъ и вслѣдствіе искусственнаго измѣненія физическихъ свойствъ почвы, отъ ускоренія химическихъ процессовъ въ ней чрезъ усиленное разрыхленіе, отъ введенія тѣхъ или другихъ веществъ, напримѣръ—косвенно дѣйствующихъ удобреній. Способъ анализа при употребленіи крѣпкихъ кислотъ даетъ и для практики достаточныя указанія какъ о достоинствѣ почвы вообще, такъ и о причинахъ ея неплодородія, поскольку онѣ зависятъ отъ недостатка того или другого вещества (а не отъ физическихъ свойствъ), а также о мѣрахъ къ устраненію неплодородія внесеніемъ тѣхъ

или другихъ удобреній, при чемъ за основаніе принимается положеніе, что почвы, содержащія менѣе 0,1% кали и фосфорной кислоты, растворимыхъ въ крѣпкихъ кислотахъ, способны отзываться на соотвѣтствующія удобренія.

Способъ анализа съ примѣненіемъ крѣпкихъ кислотъ можетъ быть былъ бы и еще болѣе пригоденъ для сужденія о плодородіи почвъ, о достоинствахъ или недостаткахъ ихъ, если бы всѣми изслѣдователями примѣнялся одинаково. Къ сожалѣнію, несмотря на постоянныя сѣтованія на несогласія въ этомъ отношеніи, на постоянныя предложенія о соглашеніяхъ, методъ примѣняется въ разныхъ странахъ, въ разныхъ лабораторіяхъ, весьма неодинаково не только въ деталяхъ, но и въ самомъ основаніи. Такъ, во Франціи на агрономическихъ станціяхъ и лабораторіяхъ едва ли не повсюду примѣняютъ крѣпкую азотную кислоту при нагрѣваніи, которая, разрушая органическое вещество почвы, переводитъ въ растворъ и тѣ минеральныя основанія и кислоты, которыя были съ нимъ въ соединеніи, и которыя въ большей или меньшей степени остаются не растворенными въ соляной кислотѣ; чрезъ это относительныя количества переходящихъ въ растворъ веществъ въ томъ и другомъ случаѣ значительно разнятся; такъ напримѣръ: фосфорной кислоты въ азотнокислый растворъ переходитъ иногда вдвое болѣе, чѣмъ въ солянокислый (изъ одной и той же почвы), но зато гораздо меньше растворяется глинозема и окиси желѣза.

Весьма разнообразно примѣняется и соляная кислота. На съѣздѣ агрикультуръ-химиковъ въ Геттингенѣ (1864 г.) для обработки почвъ была принята соляная кислота съ содержаніемъ 30% хлористаго водорода (уд. в. 1.15), въ отношеніи 1000 куб. с. на 300 гр. почвы, при обыкновенной температурѣ въ теченіе 2-хъ сутокъ. Большинство анализовъ, произведенныхъ въ Германіи и Россіи, были произведены именно по методу, рекомендованному этимъ съѣздомъ и описанному въ классическомъ руководствѣ Э. Вольфа. На съѣздѣ въ Бременѣ (1890 г.) почему то нашли нужнымъ отступить отъ метода, уже вполнѣ установившагося, и приняли соляную кислоту въ 25% HCl (уд. в. 1.126) въ отношеніи 2-хъ объемовъ на одну вѣсовую часть почвы при обыкновенной температурѣ, или, вмѣсто настаиванія,—соляную кислоту въ 10% HCl въ томъ же отношеніи при нагрѣваніи на водяной банѣ или на пару

въ теченіе 3-хъ часовъ, полагая, что количества различныхъ веществъ, переходящихъ въ томъ и другомъ случаѣ въ растворъ, будетъ одинаково. На конгрессѣ въ Чикаго агрохимиками Соединенныхъ Штатовъ была принята соляная кислота уд. в. 1.115 (23% HCl) въ отношеніи одного объема на 1 вѣсовую часть почвы при нагрѣваніи на водяной банѣ въ теченіе 36 часовъ. Наконецъ, нѣкоторые изслѣдователи, употребляя 30% соляную кислоту, вмѣсто двухсуточнаго дѣйствія при обыкновенной температурѣ, ограничиваются одночасовымъ кипяченіемъ. Повидимому, мотивомъ для измѣненій основного метода служили нѣкоторыя несущественныя неудобства его, напримѣръ: 30% соляная кислота довольно сильно дымитъ на воздухѣ, почему и замѣнена болѣе слабою, 25% или 23%; двухсуточное настаиваніе со взбалтываніемъ замѣнили менѣе продолжительнымъ кипяченіемъ. Но то немногое, что выигрывается принятыми измѣненіями, ни въ какомъ сравненіи не стоитъ съ тѣмъ, что проигрывается, ибо проигрывается чрезвычайно важное—возможность по результатамъ анализа сравнивать между собою разныя почвы, и на основаніи извѣстныхъ свойствъ однѣхъ почвъ дѣлать заключеніе о свойствахъ другихъ.

Такимъ образомъ, хотя всѣ жалуются на это обстоятельство и видятъ въ немъ одну изъ причинъ безплодности или, по крайней мѣрѣ, малой полезности химическихъ анализовъ для практическаго земледѣлія, всѣ желаютъ согласія насчетъ однообразія въ употребленіи кислотъ, ихъ крѣпости, количествѣ, времени дѣйствія и пр., но согласіе не только не устанавливается, а, наоборотъ, съ теченіемъ времени появляются все новыя и новыя варіаціи.

При обработкѣ почвъ соляною или азотчою кислотою, смотря по крѣпости ихъ, по температурѣ и продолжительности дѣйствія, въ растворъ переходятъ болѣе или менѣе полно всѣ основанія, бывшія въ соединеніи какъ съ сѣрной, угольной и фосфорной кислотами, такъ и бывшія въ видѣ водныхъ силикатовъ—цеолитовъ; переходятъ въ растворъ фосфорная и сѣрная кислоты, а также всегда присутствующая въ почвахъ окись желѣза. При обработкѣ азотной кислотой, даже при нагрѣваніи, въ растворъ переходитъ меньше основаній, напримѣръ—меньше окиси желѣза, но зато переходитъ въ растворъ и тотъ фосфоръ, который входилъ въ составъ перегнойныхъ веществъ. Во всякомъ случаѣ, соляною и азотною кислотою не разлагается то соединеніе, кото-

рое принято называть глиною, т.-е. водный кремнекислый алюминій; не разлагаются и безводные силикаты и даже нѣкоторая часть силикатовъ водныхъ.

Если желаютъ разложить глину и ту часть водныхъ силикатовъ, которая не разлагается соляною и азотною кислотами, то обрабатываютъ почву при продолжительномъ нагрѣваніи крѣпкою сѣрною кислотою, при чемъ окисляются сполна и органическія вещества. Послѣ обработки почвъ сѣрною кислотою и послѣдующаго извлеченія изъ остатка выдѣлившейся кремневой кислоты, въ остаткѣ получаютъ кварцевый песокъ и неразлагаемые силикаты въ видѣ обломковъ горныхъ породъ. Наичаще обработку сѣрною кислотою и производятъ для опредѣленія количества глины и количества песку и горныхъ породъ.

Наконецъ, когда желаютъ опредѣлить и ту часть основаній (главнымъ образомъ K_2O), которая входитъ въ составъ неразлагаемыхъ кислотами силикатовъ, остатокъ отъ обработки сѣрною кислотою разлагаютъ кислотою плавиковою.

Массовое опредѣленіе всѣхъ основаній и кислотъ обработкою первоначальной почвы плавиковою кислотою, а равно сплавленіе почвъ со щелочами, для цѣлей сельскохозяйственныхъ не имѣетъ никакого слысла.

Такъ какъ полный анализъ почвы требуетъ много труда и времени, то часто довольствуются опредѣленіями только важнѣйшихъ въ сельскохозяйственномъ отношеніи (для питанія растеній) веществъ, а именно: фосфорной кислоты, общаго количества азота и количества перегноя. Опредѣленіе фосфорной кислоты наичаще бываетъ цѣлью изслѣдованія почвы потому, что наичаще въ почвахъ ощущается недостатокъ именно фосфорной кислоты. Азотъ опредѣляется потому, что отъ большаго или меньшаго запаса его часто зависятъ урожаи хлѣбовъ. Опредѣленіе перегноя считается очень важнымъ, такъ какъ имъ въ значительной мѣрѣ обусловливаются физическія свойства почвъ, и въ связи съ нимъ часто стоитъ общее плодородіе почвы. Нерѣдко также опредѣляютъ общее количество углекислыхъ солей (по количеству CO_2). Рѣже опредѣляется окись калія и известь, частью по весьма значительной мѣшкотности, частію же потому, что недостаткомъ этихъ основаній почвы страдаютъ гораздо рѣже, чѣмъ недостаткомъ фосфорной кислоты.

Но нерѣдко извести въ почвахъ такъ мало, что опредѣленіе ея количества представляетъ значительный интересъ. Большое значеніе представляетъ въ этихъ случаяхъ и опредѣленіе количества магнезіи въ виду того, что преобладаніе магнезіи надъ известью считается неблагопріятнымъ для жизни растеній.

Наконецъ, нельзя не считать важнымъ опредѣленіе количествъ сѣрной кислоты, ибо сѣрнокислыя соли не менѣе важны для произрастанія растеній, какъ и фосфорнокислыя, такъ какъ онѣ доставляютъ сѣру для образованія бѣлковыхъ веществъ, а количество сѣрной кислоты въ почвахъ обыкновенно ничтожно.

Приготовленіе и анализъ соляно-кислыхъ вытяжекъ.

Такъ какъ содержаніе кали, фосфорной и сѣрной кислотъ въ почвахъ часто бываетъ менѣе 0,1%, то для полнаго анализа берутъ большія количества почвы. По Вольфу, отвѣшиваютъ такое количество воздушно-сухой, просѣянной чрезъ сито съ отверстіями въ 1—3 миллиметра почвы, чтобы было 450 граммовъ сухой. Если найдено въ почвѣ, напримѣръ, 5% влажности, то вмѣсто 450 гр. нужно отвѣсить 473,7 гр. (въ 100 гр. почвы воздушно-сухой заключается 95 гр. сухой; въ X гр. воздушно-сухой заключается 450 гр. сухой; $X:450=100:95$; $X=\frac{450\times100}{95}=473{,}69$). Отвѣшиваніе производятъ на грубыхъ вѣсахъ съ точностью до 0,1 гр.; отвѣшиваютъ въ стаканѣ или, лучше, въ легкой алюминіевой чашкѣ. Почву пересыпаютъ въ высокій съ притертою пробкою цилиндръ, емкостью около $2^1/_2$ литровъ. Во избѣжаніе потери отъ распыливанія пересыпаніе производятъ при помощи большой воронки съ короткою, но широкою трубкою, которую и вставляютъ въ горло цилиндра. Приставшія къ чашкѣ и воронкѣ частицы сметаютъ опахаломъ пера. Затѣмъ наливаютъ на почву чистой соляной кислоты [1]) уд. вѣса=1,15 (30% HCl), или уд. вѣса 1,123 (=25%), какъ установлено на съѣздѣ въ Бременѣ. Соляной кислоты берутъ такой объемъ, чтобы вмѣстѣ съ водою почвы (23,7 гр. въ

[1]) Соляная кислота не должна содержать желѣза, сѣрной кислоты и мышьяка (пробы желтою кровяною солью, хлористымъ баріемъ и сѣроводородомъ или двухлористымъ оловомъ въ сильно разбавленной кислотѣ); не должна оставлять никакого остатка при выпариваніи въ фарфоровой чашкѣ.

нашемъ примѣрѣ) было 1500 куб. с. (т. е. 1500—23,7=1476,3 куб. сант.). Въ этомъ случаѣ количества найденныхъ основаній, кислотъ и проч. вычисляютъ въ % на сухую почву. Но можно отвѣсить 450 гр. воздушно-сухой почвы и облить 1500 куб. с. соляной кислоты той или другой крѣпости. Въ такомъ случаѣ полученныя при анализѣ данныя перечислять въ % на воздушно-сухую почву.

Если намѣреваются ограничиться только нѣкоторыми опредѣленіями, то берутъ почвы и кислоты менѣе; напримѣръ, для опредѣленія одной фосфорной кислоты достаточно взять 100—120 гр. и соотвѣтственное количество кислоты (по 3,333 куб. с. на каждый граммъ почвы). Если почва содержитъ много углекислыхъ солей, то прибавлять кислоту нужно съ большою осторожностью, иначе отъ сильнаго вспѣниванія (отъ выдѣленія углекислаго газа), часть почвы и кислоты вмѣстѣ съ газомъ можетъ выползти изъ цилиндра. Чтобы избѣжать потери, нужно прибавлять кислоту малыми порціями и перемѣшивать съ нею почву длинною стеклянной палочкой, разбивая ею образующіеся пузыри газа. Когда прекратится вспѣниваніе, палочку обмываютъ тою же кислотою и выливаютъ все остальное количество ея. Затѣмъ, заткнувши цилиндръ пробкой, взбалтывать почву съ кислотой короткое время, открываютъ на секунду пробку, чтобы выпустить газы; закрывши вновь, взбалтываютъ очень сильно и продолжительно и еще разъ открываютъ пробку. Затѣмъ производятъ взбалтыванія отъ времени до времени въ теченіе 2-хъ сутокъ. Если пробка хорошо пришлифована, то удобно производить взбалтываніе быстрымъ перекатываніемъ цилиндра взадъ и впередъ по столу, а послѣ взбалтыванія оставлять цилиндръ въ лежачемъ положеніи.

Чрезъ 48 часовъ прекращаютъ взбалтываніе и оставляютъ цилиндръ въ покоѣ (въ вертикальномъ положеніи) на нѣсколько часовъ для отстаиванія. Почвы песчаныя отстаиваются чрезъ 5—6 часовъ, глинистыя приходится иногда оставлять на цѣлыя сутки. Когда жидкость настолько освѣтлится, что граница между ею и твердымъ осадкомъ будетъ ясна, сливаютъ сифономъ опредѣленный объемъ раствора, напримѣръ 1000—1100 куб. с., переливаютъ его въ большой стаканъ, разбавляютъ [1]) точно равнымъ объемомъ

[1]) Безъ разбавленія приступать къ фильтрованію нельзя, такъ какъ кислота слишкомъ крѣпка: дымитъ и будетъ разъѣдать фильтръ.

дистиллированной воды и, перемѣшавъ, оставляютъ на продолжительное время для отстаиванія, пока жидкость не сдѣлается совершенно прозрачной. Если начать фильтрованіе сейчасъ же по разбавленіи, то вначалѣ жидкость фильтруется быстро, но при этомъ часть тонкихъ глинистыхъ частицъ проходитъ чрезъ самый плотный фильтръ. Вскорѣ глинистыми частицами поры фильтра закупориваются, жидкость начинаетъ проходить совершенно чистой, но зато фильтрованіе идетъ чрезвычайно медленно. Поэтому выгоднѣе оставить жидкость для отстаиванія на сутки, даже на двое, чѣмъ начинать фильтрованіе немедленно по сливаніи.

При отстаиваніи стаканъ съ растворомъ отъ времени до времени слѣдуетъ осторожно вращать вокругъ его оси, дабы осѣдающія на его стѣнкахъ глинистыя частицы сползали на дно (часто въ видѣ студенистой массы).

Когда жидкость совершенно освѣтлится, фильтруютъ ее чрезъ большой складчатый фильтръ изъ плотной шведской бумаги, не смоченной водою. Фильтрованіе обыкновенно идетъ весьма быстро, и жидкость получается совершенно прозрачная, безъ малѣйшей мути.

Нѣтъ никакой нужды фильтрованіе продолжать до конца, такъ какъ подъ конецъ на фильтръ все же начнутъ попадать частицы осадка, онѣ будутъ проникать чрезъ фильтръ, и фильтрованіе пойдетъ медленно; достаточно отфильтровать какой-нибудь опредѣленный объемъ, напримѣръ, ровно два литра, если первоначальной жидкости было слито нѣсколько болѣе 1000 куб. с.

Если извлеченіе желаютъ произвести соляною кислотою при нагрѣваніи, то навѣску почвы (200—300 граммовъ) помѣщаютъ въ объемистую колбу и обливаютъ 400—600 куб. с. (двойной объемъ) 30% соляной кислоты. Если почва богата углекислыми солями, то кислоту приливаютъ вначалѣ понемногу, сильно вращая колбу. По прекращеніи выдѣленія CO_2, вливаютъ остальное отмѣренное количество соляной кислоты и начинаютъ весьма осторожно нагрѣвать при постоянномъ помѣшиваніи, лучше всего на песчаной банѣ или на асбестовой подкладкѣ, доводятъ жидкость до кипѣнія и кипятятъ ровно одинъ часъ [1]). Затѣмъ прибавляютъ двой-

[1]) При этомъ значительная часть хлористаго водорода улетучивается, почему и не слѣдуетъ примѣнять столь крѣпкую кислоту.

ной объемъ горячей дистиллированной воды, тщательно взбалтываютъ, даютъ нѣсколько отстояться и фильтруютъ чрезъ большой фильтръ, двойной въ нижней части. Послѣ сливанія жидкости переносятъ на фильтръ и осадокъ, обмываютъ колбу и продолжаютъ всю массу промывать горячей водой до тѣхъ поръ, пока фильтратъ не будетъ давать реакціи на хлоръ съ азотнокислымъ серебромъ. Быстрѣе идетъ промываніе весьма слабою азотною кислотою.

Такъ какъ при кипяченіи часть кислоты улетучивается, то нельзя взять опредѣленную часть раствора, а приходится отфильтровывать весь растворъ, что крайне утомительно. Гораздо чаще употребляютъ, поэтому, кислоту болѣе слабую, напримѣръ—десятипроцентную (200—300 граммовъ почвы, 400—600 куб. с. кислоты уд. вѣса=1,05), и кипяченіе продолжаютъ три часа, а нѣкоторые даже 10—12 и болѣе часовъ [1]); подъ конецъ нѣкоторые прибавляютъ азотной кислоты.

По предложенію американскихъ агрохимиковъ на конгрессѣ въ Чикаго, воздушно-сухую почву обливаютъ соляною кислотою уд. в. 1.115 (23%) въ равныхъ отношеніяхъ (на 100 граммовъ почвы 100 куб. с. кислоты) и, по удаленіи углекислаго газа, нагрѣваютъ въ кипящей водѣ 36 часовъ въ плотно закупоренной колбѣ.

Такъ какъ промываніе большихъ осадковъ, особенно отъ почвъ глинистыхъ, иловатыхъ и подзолистыхъ, идетъ очень медленно и несовершенно (проходятъ мелкія частицы чрезъ самый плотный фильтръ), требуетъ много труда и времени, то удобнѣе брать почвы и кислоты больше, кипятить съ обратно поставленнымъ холодильникомъ, чтобы объемъ жидкости оставался безъ измѣненія; послѣ охлажденія разбавить опредѣленнымъ, точно отмѣреннымъ объемомъ чистой воды, тщательно перемѣшать, дать отстояться, слить и отфильтровать чрезъ сухой фильтръ опредѣленную часть раствора.

Такъ какъ обратный холодильникъ неудобно примѣнить при кипяченіи почвы съ крѣпкою соляною кислотою, а тѣмъ болѣе съ царскою водкой, вслѣдствіе того, что будетъ разрушаться

[1]) Проф. Шмидтъ (а по его примѣру послѣдователи проф. Докучаева) примѣнялъ десятипроцентную соляную кислоту въ количествѣ 20-ти вѣсовыхъ частей на 1 часть высушенной при 100° почвы при нагрѣваніи въ теченіе десяти часовъ на пару (въ большой закрытой платиновой чашкѣ).

пробка, то лучше до кипяченія взвѣсить колбу вмѣстѣ съ помѣщенными въ нее навѣскою почвы и отмѣреннымъ количествомъ кислоты, а послѣ кипяченія и охлажденія долить кислотою той же крѣпости до первоначальнаго вѣса, дабы получился прежній объемъ жидкости. Въ этомъ случаѣ удобнѣе всего брать соляную кислоту уд. в.=1,10 (20% HCl), ибо кислота такой крѣпости перегоняется цѣликомъ (при 111° Ц.), т.-е. при кипяченіи концентрація ея не будетъ измѣняться, между тѣмъ какъ болѣе крѣпкая кислота при кипяченіи теряетъ HCl (становится слабѣе), болѣе слабая—теряетъ воду, становится крѣпче. Затѣмъ, разбавивши точно равнымъ, противъ объема кислоты, объемомъ дистиллированной воды, переболтавши и давши отстояться, слить и отцѣдить опредѣленную часть раствора.

Болѣе слабую соляную кислоту, напримѣръ 5% или 1%, употребляютъ въ количествахъ значительно большихъ. Такъ, проф. К. Шмидтъ 5% кислоту примѣнялъ въ количествѣ 40 вѣс. частей на 1 вѣс. часть сухой почвы при обыкновенной температурѣ въ теченіе 40 часовъ, а однопроцентную—въ тѣхъ же условіяхъ въ количествѣ 200 вѣс. частей на 1 часть почвы. Такъ какъ въ растворъ при такихъ концентраціяхъ кислотъ переходитъ веществъ по крайней мѣрѣ въ 10 разъ меньше, чѣмъ при употребленіи крѣпкой кислоты, то и навѣску почвы нужно бы брать соотвѣтственно большую, но тогда количества раствора получатся непомѣрно большія, что крайне неудобно, да и не нужно. Проф. Шмидтъ примѣнялъ такія количества кислоты для того, чтобы во всѣхъ случаяхъ количества хлористаго водорода были одинаковы.

Полученный тѣмъ или другимъ способомъ растворъ прежде всего выпаривается въ большой фарфоровой чашкѣ досуха на пару для удаленія избытка соляной кислоты, а затѣмъ обрабатывается дымящейся азотной кислотой для разрушенія органическаго вещества. Разрушеніе никоимъ образомъ не слѣдуетъ производить въ той же чашкѣ, въ которой производилось выпариваніе, такъ какъ при большомъ количествѣ органическихъ веществъ окисленіе азотною кислотою идетъ бурно, выдѣляющимися газами (CO_2, NO, NO_2, NOCl) часть жидкости разбрызгивается, уносится, если даже чашку покрыть стекломъ. Точнѣе, поэтому, остатокъ отъ выпариванія размочить въ небольшомъ количествѣ воды, перелить вмѣстѣ съ нерастворившимися частями чрезъ воронку въ

объемистую колбу, прилипшія къ чашкѣ частички смыть небольшимъ количествомъ слабой азотной кислоты, а затѣмъ водою, прилить, смотря по количеству первоначальнаго раствора и по количеству органическихъ веществъ, 20—30 куб. сант. дымящейся азотной кислоты и поставить колбу на паровую баню для нагрѣванія. При большомъ количествѣ органическихъ веществъ чрезъ нѣкоторое время можетъ пойти настолько сильное окисленіе, что жидкость вскипитъ, запѣнится, и часть ея можетъ выброситься изъ колбы,—нужно присмотрѣть. Когда же наиболѣе энергичное окисленіе совершится благополучно, то колбу можно оставить на нѣсколько часовъ безъ всякаго надзора. Если органическихъ веществъ было не очень много, и азотной кислоты прилито достаточно, то чрезъ 3—4 часа главная масса ихъ будетъ уже окислена, и растворъ значительно просвѣтлѣетъ. Если же растворъ еще темень, то слѣдуетъ прибавить очень осторожно еще азотной кислоты. Во всякомъ случаѣ окисленіе оканчиваютъ несильнымъ кипяченіемъ жидкости на огнѣ или, лучше,—на песчаной банѣ въ продолженіи около часа. Конецъ окисленія узнается по тому, что цвѣтъ раствора перестанетъ измѣняться, если къ жидкости прибавить 5—10 куб. с. азотной кислоты и покипятить еще нѣсколько (15—20) минутъ. Цвѣтъ раствора, въ зависимости отъ количества хлорнаго желѣза, бываетъ то соломенно-желтый, то болѣе или менѣе красный и даже краснобурый. Кипяченіе съ азотною кислотою нужно производить въ шкафу съ сильной тягой, такъ какъ выдѣляющіеся окислы азота и, въ особенности, хлорокись азота (хлористый нитрозилъ) очень сильно раздражаютъ органы дыханія и производятъ сильную головную боль, а иногда очень опасную для здоровья и жизни закупорку кровеносныхъ сосудовъ сгустками крови (тромбъ).

Послѣ окисленія жидкость переливаютъ снова въ фарфоровую чашку и выпариваютъ досуха на пару. Затѣмъ, для вытѣсненія азотной кислоты и для перевода кремнекислоты въ нерастворимое состояніе еще нѣсколько разъ (3—4) выпариваютъ съ слабой соляной кислотой каждый разъ до тѣхъ поръ, пока не слышно болѣе запаха соляной кислоты. Вслѣдствіе сильной гигроскопичности хлористыхъ металловъ ($CaCl_2$ и $FeCl_3$) выпариваніе и высушиваніе идетъ весьма медленно; кромѣ того мѣшаетъ испаренію образующаяся на поверхности кристаллическая корка; приходится,

поэтому, оканчивать выпариваніе на песчаной или азбестовой банѣ, при чемъ требуется частое перемѣшиваніе массы стеклянной палочкой; нужно при этомъ наблюдать, чтобы температура при высушиваніи не переходила за $120-125^0$.

Послѣ высушиванія массу смачиваютъ крѣпкою соляною кислотою и оставляютъ на нѣкоторое время въ теплѣ для того, чтобы окись желѣза и глиноземъ, образовавшіеся чрезъ разложеніе хлористыхъ металловъ, успѣли вновь перейти въ хлористые металлы; затѣмъ разбавляютъ водою, прибавляютъ, если нужно, соляной кислоты столько, чтобы все растворилось, за исключеніемъ ничтожныхъ хлопьевъ кремнекислоты. Даютъ осадку кремнекислоты отстояться, отфильтровываютъ ее чрезъ маленькій беззольный фильтръ, промываютъ сначала слабою соляною кислотою (3—4 раза) для того, чтобы не осталась на фильтрѣ основная желѣзная соль ($FeCl_3+2H_2O=2HCl+Fe(HO)_2Cl$), оканчиваютъ промываніе горячей водою, пока промывныя воды перестанутъ давать осадокъ съ азотнокислымъ серебромъ.

Фильтръ вмѣстѣ съ осадкомъ вынимаютъ изъ воронки, кладутъ на пропускную бумагу, прожимаютъ его между нѣсколькими слоями бумаги для удаленія воды, переносятъ въ платиновый тигель, сжигаютъ, прокаливаютъ и взвѣшиваютъ.

Если солянокислая вытяжка была приготовлена не при обыкновенной температурѣ, а при нагрѣваніи, то нерѣдко въ растворъ изъ почвъ переходятъ замѣтныя количества титановой кислоты, часть которой при выпариваніи выдѣляется въ осадокъ вмѣстѣ съ кремнекислотой, часть же остается въ растворѣ и осаждается потомъ вмѣстѣ съ глиноземомъ и окисью желѣза. Примѣсь титановой кислоты къ кремнекислотѣ узнается легко во 1-хъ, по цвѣту и по консистенціи: вмѣсто безцвѣтной и почти студенистой, кремнекислота является порошковатой и окрашенной въ буровато-грязный цвѣтъ (какъ бы отъ окиси желѣза), не исчезающій даже при продолжительномъ промываніи соляной кислотою. Во 2-хъ, при промываніи водою титановая кислота проходитъ въ видѣ бѣлой мути чрезъ самый плотный фильтръ; избавиться отъ такой мути (иногда очень значительной) не удается даже повторными выпариваніями.

Въ 3-хъ, послѣ кипяченія съ соляною кислотою отъ цинка синее или фіолетовое окрашиваніе.

Для очищенія кремнекислоты отъ титановой кислоты нужно, послѣ прокаливанія и взвѣшиванія, обработать ее плавиковой и сѣрной кислотами въ платиновой чашкѣ, выпарить и прокалить, при чемъ кремній улетучится въ видѣ SiF_4, титановая же кислота останется въ остаткѣ вмѣстѣ съ примѣсями. (Операцію повторить.)

Можно также прокаленную и взвѣшенную кремнекислоту сплавить въ платиновомъ тиглѣ съ кислымъ сѣрнокислымъ каліемъ, сплавъ продолжительное время размачивать въ холодной водѣ, остатокъ очищенной кремнекислоты отфильтровать, промыть и вновь взвѣсить, а растворъ продолжительное время кипятить (лучше сначала не сполна нейтрализовать амміакомъ), при чемъ выдѣляется въ осадокъ титановая (мета) кислота. Ее точно такъ же можно отфильтровать и, сильно прокаливши, взвѣсить.

Кремневая кислота и кремній въ растеніяхъ и почвѣ.

Опредѣленіе кремневой кислоты въ кислотныхъ вытяжкахъ собственно не имѣетъ никакого значенія, такъ какъ количество переходящей въ растворъ кремнекислоты не находится въ какомъ-либо соотношеніи ни съ общимъ количествомъ ея въ почвахъ, ни съ количествомъ ея, образующимся отъ разложенія силикатовъ. Это явствуетъ изъ того, что въ слабыхъ кислотныхъ вытяжкахъ растворимой кремневой кислоты оказывается больше, чѣмъ въ крѣпкихъ; въ вытяжкахъ, приготовленныхъ на холоду,—больше, чѣмъ приготовленныхъ при кипяченіи.

Кремневая кислота находится въ почвахъ въ громадныхъ количествахъ какъ въ свободномъ видѣ, такъ и въ видѣ различныхъ солей—силикатовъ. Безводная кремневая кислота въ видѣ кварца и частью въ видѣ кремня составляетъ почвенный скелетъ и, разумѣется, ни въ кислотныя вытяжки, ни въ растенія переходить не можетъ. Точно такъ же не переходитъ въ растворъ и въ растенія кремнекислота изъ безводныхъ силикатовъ: полевыхъ шпатовъ, слюды и авгита, роговой обманки, а равно—и изъ глины. Только цеолиты (см. стр. 18) и немногіе другіе силикаты съ большею или меньшею легкостью разлагаются кислотами, и часть кремнекислоты при этомъ переходитъ въ растворъ; но часть эта, вообще, такъ мала, что судить по ней о количествѣ разложенныхъ цеолитовъ, какъ

сказано, нѣтъ никакой возможности. Для этого нужно опредѣлить и ту часть освободившейся кремнекислоты, которая остается въ нерастворимомъ въ кислотахъ остаткѣ и можетъ быть извлечена содою при кипяченіи, какъ о томъ будетъ сказано далѣе.

Но въ почвахъ всегда находятся значительныя количества водной кремнекислоты, которая тоже перейдетъ въ растворъ при кипяченіи съ содой, а потому для опредѣленія кремнекислоты изъ цеолитовъ нужно предварительно опредѣлить и принять въ расчетъ количество уже бывшей въ почвѣ кремнекислоты. И все-таки опредѣленіе будетъ далеко не точно, такъ какъ содою при кипяченіи затрогиваются весьма сильно и многіе изъ силикатовъ, не разлагаемыхъ кислотами, напримѣръ — даже самое лучшее стекло.

Въ какомъ видѣ переходитъ кремнекислота въ растенія и претерпѣваетъ ли какія-либо въ нихъ превращенія — неизвѣстно. Можетъ она перейти въ растенія и въ видѣ воднаго раствора, а можетъ-быть и въ видѣ кремнекислыхъ щелочныхъ солей, возможность образованія которыхъ въ почвахъ при вывѣтриваніи горныхъ породъ, и въ другихъ случаяхъ, какъ было говорено раньше (стр. 13), вполнѣ возможно. Но въ виду того, что растенія, выросшія на сильно перегнойныхъ почвахъ, бываютъ богаче кремнекислотой, чѣмъ тѣ же растенія, выросшія на другихъ почвахъ, Vogel полагаетъ, что кремнекислота поступаетъ въ растенія въ соединеніи съ органическимъ веществомъ, вѣроятнѣе всего—въ видѣ раствора съ амміачно-перегнойными солями. Дѣйствительно, въ растворахъ амміачно—гуминовой соли водная кремнекислота можетъ хорошо растворяться, но можетъ ли такой растворъ поступать въ растенія,—это другой вопросъ.

Претерпѣваетъ ли кремнекислота, поступая въ растеніе, какія-либо измѣненія, не образуется ли въ растеніяхъ какихъ-либо кремнеорганическихъ соединеній, подобныхъ, напримѣръ, кремнепропіоновой (C_2H_5SiOOH.) кислотѣ, или какихъ-либо эѳировъ кремневой кислоты, — неизвѣстно; соединеній такихъ въ растеніяхъ не найдено. Изъ того, что въ золѣ кремній всегда оказывается въ видѣ кремневаго ангидрида (SiO_2), еще нельзя выводить, что въ растеніяхъ онъ не былъ въ видѣ какихъ-либо другихъ соединеній. Но и послѣ сгниванія растеній кремній оказывается тоже въ видѣ кремнекислоты, при чемъ весьма часто сохраняетъ форму (нерѣдко

очень красивую, причудливую) тѣхъ тканей, или цѣлыхъ растеній (напримѣръ у діатомовыхъ водорослей), въ которыхъ находился („скелетъ"). Изъ этого уже съ большою вѣроятностью можно дѣлать заключеніе, что и въ живыхъ растеніяхъ кремній находится въ видѣ кремнекислоты, которая и пропитываетъ ткани, обыкновенно надкожицу (кутикулу), а иногда всю кожицу (epidermis) и оболочки клѣтокъ, придавая имъ часто весьма значительную твердость, (напримѣръ, стебель, особенно узлы бамбука, соломина и листья злаковъ).

Въ особенно большихъ количествахъ кремнекислота скопляется въ узлахъ злаковъ и въ ребрахъ у хвощей, отчего хвощи пріобрѣтаютъ такую жесткость, что употребляются въ высушенномъ видѣ для полировки.

Назначеніе кремнекислоты въ растеніяхъ именно и полагаютъ въ томъ, что она сообщаетъ твердость и особую крѣпость „механическимъ" тканямъ растеній и предохраняетъ хлѣба и травы отъ полеганія. Но оказывается, что стебли растеній, злаковъ напримѣръ, выращенныхъ на искусственной почвѣ безъ кремнекислоты отличаются не меньшею твердостью и устойчивостью, но листья остаются мягкими. Во всѣхъ другихъ отношеніяхъ растенія оказываются вполнѣ нормальными. Другое назначеніе кремнекислоты въ растеніяхъ видятъ въ томъ, что она, пропитывая надкожицу и дѣлая ее жесткою, предохраняетъ растенія отъ поѣданія животными, низшими по крайней мѣрѣ (улитками и т. п.); другіе думаютъ, что кремнекислота защищаетъ растенія отъ паразитныхъ грибовъ (Davy Agr. Ch. 203; Knopp Kreislauf I. 221).

Такимъ образомъ, кремнекислота если не необходима, такъ въ нѣкоторыхъ отношеніяхъ полезна растеніямъ. Кромѣ того замѣчено, что растенія (овесъ) въ естественныхъ условіяхъ довольствуются значительно меньшими запасами фосфорной кислоты въ почвахъ, чѣмъ при опытахъ въ искусственныхъ средахъ. Изъ этого можно сдѣлать выводъ, что кремнекислота можетъ до нѣкоторой степени восполнять недостатокъ фосфорной кислоты.

Что касается количества кремнекислоты въ растеніяхъ, то оно весьма разнообразно, но у большинства не велико: десятыя, даже сотыя доли процента. Больше всего ея у злаковъ и осокъ,—въ стебляхъ и листьяхъ—до 3% вѣса сухого вещества, такъ что зола ихъ больше, чѣмъ наполовину состоитъ изъ кремнекислоты

(50—60%). Но въ нѣкоторыхъ частяхъ кремнекислота скопляется въ огромныхъ количествахъ: въ усахъ ячменя свыше 10%, въ сѣменныхъ пленкахъ (мякина, полова) до 12%. Еще больше кремнекислоты въ хвощахъ, такъ что въ ихъ золѣ оказывается иногда до 97% SiO_2.

Анализъ солянокислой вытяжки.

Солянокислую вытяжку почвы (послѣ разрушенія органическихъ веществъ и послѣ отдѣленія кремнекислоты) собираютъ въ измѣрительную колбу, доливаютъ до черты дистиллированной водою, тщательно перебалтываютъ и дѣлятъ на порціи для разныхъ опредѣленій. Если первоначально слито было съ почвы 1000 куб. сант. жидкости (отвѣчаютъ 300 гр. почвы), то теперь достаточно довести фильтратъ до 500 куб. с. и раздѣлить его на слѣдующія порціи.

1) 150 куб. с. (отвѣчающіе 90 гр. почвы) для опредѣленія фосфорной кислоты (P_2O_5).

2) 150 куб. с. для опредѣленія сѣрной кислоты (SO_3) и щелочей (K_2O и Na_2O и, если нужно, — то и Li_2O); эта же порція можетъ служить для повтornаго опредѣленія фосфорной кислоты.

3) 10—25 куб. с. (отвѣчающіе 6—15 гр. почвы) для опредѣленія окисей желѣза, алюминія, марганца, кальція и магнія.

Остатокъ сохраняется для повторныхъ опредѣленій и прозапасъ—на случай неудачи и порчи какой-либо порціи.

Отмѣриванія порцій производятся пипетками, вполнѣ согласованными съ объемомъ мѣрительной колбы, для чего въ данную колбу (сухую) пипеткою отмѣриваютъ воду столько разъ, сколько нужно (10 разъ пипеткою въ 50 куб. с.), при чемъ уровень воды въ колбѣ долженъ оказаться точно на чертѣ. Если же выше или ниже черты, то на уровнѣ нужно сдѣлать новую черту или, проще, приклеить узкую полоску бумаги.

Опредѣленіе фосфорной кислоты.

Такъ какъ фосфорной кислоты въ вытяжку изъ почвы переходитъ немного, обыкновенно менѣе 0.1%, а между тѣмъ значеніе фосфорной кислоты для сельско-хозяйственныхъ растеній, для

получения высокихъ урожаевъ, чрезвычайно велико, можно сказать— преимущественное предъ всѣми другими питательными элементами, то опредѣленіе ея должно производиться съ особою аккуратностью и точностью.

Прямо осаждать фосфорную кислоту изъ смѣси съ солями желѣза, извести и проч. нельзя, а необходимо отдѣлить ее предварительно ото всѣхъ основаній, что и производится при помощи 5% раствора молибденовой кислоты въ слабой азотной кислотѣ по способу Sonnenschein'a *). Изъ кислыхъ растворовъ (азотнокислаго, сѣрнокислаго) молибденовымъ аммоніемъ ортофосфорная кислота осаждается въ видѣ желтаго кристаллическаго осадка $(NH_4)_3PO_4.10MoO_3$, нерастворимаго въ слабой азотной кислотѣ и растворѣ азотноамміачной соли, но нѣсколько растворимаго въ чистой водѣ, соляной кислотѣ и растворахъ хлористыхъ металловъ. Присутствіе органическихъ веществъ (кислотъ винной, лимонной и пр.) препятствуетъ полнотѣ осажденія. Поэтому солянокислую вытяжку, по отдѣленіи отъ кремнекислоты, въ фарфоровой чашкѣ выпариваютъ на пару почти до полнаго удаленія соляной кислоты, смачиваютъ 20—30 куб. с. слабой азотной кислоты и нѣсколько воды, вновь выпариваютъ почти досуха, повторяютъ эту операцію еще раза 3—4. Затѣмъ растворяютъ при слабомъ нагрѣваніи въ 50 куб. с. слабой азотной кислоты и переливаютъ въ стаканъ.

Къ азотнокислому раствору прибавляютъ такое количество раствора молибденово-амміачной соли, чтобы на 1 вѣс. часть P_2O_5 приходилось не менѣе 40 вѣс. ч. MoO_3. Если взята была порція солянокислой вытяжки, отвѣчающая 90 гр. почвы, то 100 куб. сант. молибденоваго раствора (5% MoO_3) будетъ вполнѣ достаточно. Впрочемъ, всегда и во всѣхъ случаяхъ непремѣнно требуется повѣрка полноты осажденія.

Для этого жидкость послѣ прибавленія молибденоваго раствора перемѣшиваютъ стеклянной палочкой и, закрывъ стаканъ стеклянной пластинкой, ставятъ для отстаиванія въ теплое мѣсто (40—50° Ц.) не менѣе, какъ на сутки. Чрезъ сутки изъ вполнѣ отстоявшейся жидкости пипеткой въ 10 куб. сант. берутъ пробу

1) 150 гр. чистаго молибденоваго аммонія, $(NH_2)_2MoO_4$, растворяютъ въ 1 L воды и медленною струею, при постоянномъ помѣшиваніи, вливаютъ въ 1 L слабой азотной кислоты уд. в.= 1,2 (=30% HNO_3).

совершенно прозрачной жидкости (безъ осадка), вливаютъ въ пробирку, смѣшиваютъ съ равнымъ объёмомъ молибденоваго раствора и ставятъ въ теплое мѣсто на продолжительное время. Если въ пробиркѣ и чрезъ сутки не появится осадка и жидкость даже не пожелтѣетъ, можно быть увѣреннымъ въ полнотѣ осажденія. Въ противномъ случаѣ жидкость изъ пробирки нужно обратно перелить въ стаканъ, прибавить еще реактива, оставить вновь въ тепломъ мѣстѣ, а чрезъ сутки вновь произвести пробу на полноту осажденія.

При стояніи въ помѣщеніи, нагрѣтомъ выше 50°, появляется не желтый кристаллическій осадокъ, а бѣловатый. Такой осадокъ состоитъ изъ молибденовой кислоты, фосфорной кислоты не содержитъ и не служитъ признакомъ неполнаго ея осажденія.

Вмѣсто выпариванія съ азотною кислотою, для удаленія соляной кислоты въ нѣкоторыхъ руководствахъ по анализу совѣтуютъ просто соляную кислоту нейтрализовать избыткомъ амміака, образовавшійся осадокъ гидратовъ окисей растворить въ избыткѣ азотной кислоты и изъ кислаго раствора осаждать фосфорную кислоту молибденовымъ аммоніемъ. Но такой ускоренный способъ можно примѣнять только къ удобреніямъ. Въ вытяжкахъ изъ почвы, гдѣ количество солей желѣза, глинозема и пр. въ сотни разъ превышаетъ количество фосфорной кислоты, такой способъ даетъ плохіе результаты.

Ненадеженъ и такой способъ: солянокислый растворъ сгущаютъ до малаго объема выпариваніемъ, прибавляютъ молибденоваго аммонія и потомъ крѣпкаго раствора (750 гр. въ литрѣ) азотно-амміачной соли такое количество, чтобы во всей жидкости ея было 15%, и потомъ даютъ отстояться въ тепломъ мѣстѣ.

Нельзя рекомендовать и болѣе скорыхъ способовъ выдѣленія фосфорной кислоты молибденовымъ аммоніемъ изъ азотнокислыхъ растворовъ, напримѣръ, по Вагнеру, при нагрѣваніи до 80—90° въ теченіе 3 часовъ, или при кипяченіи въ теченіе $^1/_4$ часа. При этихъ условіяхъ осадокъ будетъ состоять не только изъ $(NH_4)_3PO_4.10MoO_3$, но можетъ осѣсть и вся молибденовая кислота, бывшая во взятомъ объемѣ реактива. А такъ какъ количество фосфорной кислоты во взятой порціи неизвѣстно, реактива прибавляется обыкновенно большой излишекъ, то чрезъ нагрѣваніе непомѣрно увеличивается количество осадка, удлиняется время на его

фильтрованіе и промываніе, увеличивается и количество жидкости при растворенiи его въ амміакѣ, а чрезъ это уменьшается точность опредѣленія, такъ какъ осадокъ фосфорноамміачно-магнезіальной соли (см. далѣе) довольно значительно растворимъ въ водѣ и амміачной жидкости, особенно въ присутствіи амміачныхъ солей.

Такъ или иначе полученный желтый осадокъ фосфорномолибденовоамміачной соли отфильтровываютъ чрезъ маленькій фильтръ, промываютъ сначала декантаціей, затѣмъ на фильтрѣ смѣстью 100 частей раствора молибденоваго аммонія, 20 частей азотной кислоты уд. в. 1,2(=30%) и 80 частей воды. Промываютъ до тѣхъ поръ, пока сполна не будутъ отмыты соли желѣза, глинозема и другихъ основаній (въ фильтратѣ амміакъ не долженъ давать ни малѣйшей мути). Нѣтъ никакой нужды смывать со стѣнокъ стакана прилипшія къ нимъ частицы осадка, — достаточно нѣсколько разъ обмыть ихъ промывною жидкостью изъ промывалки. Точно такъ же можно и не переносить на фильтръ осадка, а ограничиться промываніемъ его декантаціею, но при этомъ для промыванія потребуется больше промывной жидкости, а времени потратится развѣ немного меньше: кристаллическій осадокъ фосфорномолибденовой соли на фильтрѣ промывается весьма быстро. Во всякомъ случаѣ, не забыть промыть хорошенько края фильтра, гдѣ могутъ задержаться соли желѣза и др.

Такъ какъ молибденовый аммоній дорогъ, то для промыванія желтаго осадка, вмѣсто указанной смѣси, употребляютъ подкисленный азотною кислотою растворъ азотноамміачной соли (въ 15%) или даже слабую (1%) азотную кислоту.

Желтый осадокъ не всегда имѣетъ одинаковый составъ и потому прямо не взвѣшивается, а фосфорная кислота изъ него переводится въ магнезіально-амміачную соль. Хорошо промытый желтый осадокъ фосфорномолибденовоамміачной соли смываютъ струею холодной воды изъ промывалки, не повреждая фильтра, въ тотъ же стаканъ, въ которомъ производилось осажденіе, и въ которомъ еще остались прилипшія къ стѣнкамъ частицы осадка; растворяютъ осадокъ въ крѣпкомъ амміакѣ (10%), прибавляя его по каплямъ, и фильтруютъ чрезъ тотъ же фильтръ въ чистый маленькій стаканчикъ, промываютъ фильтръ и большой стаканъ слабымъ амміакомъ (1 часть 10% амміака и 3 части воды) въ возможно маломъ количествѣ такъ, чтобы всей жидкости собралось не болѣе 50—60 куб. сант.

Промываніе фильтра амміакомъ продолжаютъ все-таки до тѣхъ поръ, пока капля фильтра, подкисленная соляной кислотой, перестанетъ давать окрашиваніе въ красный цвѣтъ съ желтою кровяною солью (K_4FeCy_6 — реакція на молибденовую кислоту) на фарфоровой пластинкѣ. Если желтый осадокъ малъ, или если онъ не перенесенъ на фильтръ (при промываніи декантаціей), то можно растворять его въ тепломъ слабомъ ($2^1/_2$%) амміакѣ и потомъ профильтровать.

Амміачный растворъ фосфорномолибденовой соли долженъ быть вполнѣ прозраченъ и чистъ; присутствіе въ немъ мути указываетъ на то, что желтый осадокъ не вполнѣ былъ отмытъ отъ солей желѣза и пр. Въ такомъ случаѣ приходится вновь выдѣлить фосфорномолибденовоамміачную соль азотною кислотою (изъ амміачнаго раствора), оставить въ тепломъ мѣстѣ не менѣе, какъ на сутки, прибавивши нѣкоторое количество молибденоваго раствора (реактива), послѣ чего вновь отфильтровать, промыть и проч., какъ и прежде.

Если амміачный растворъ не содержитъ большого избытка амміака, то прямо приступаютъ къ осажденію фосфорной кислоты магнезіальною смѣсью. Если же амміака было употреблено много, то избытокъ его устраняютъ соляною кислотою, прибавляя ее по каплямъ до тѣхъ поръ, пока появляющійся отъ нея желтый осадокъ будетъ исчезать не моментально, а съ нѣкоторою медленностью, при помѣшиваніи. Во всякомъ случаѣ, растворъ долженъ еще сильно пахнуть амміакомъ.

Для выдѣленія фосфорной кислоты къ амміачному раствору, по охлажденіи его, прибавляютъ по каплямъ магнезіальной смѣси (см. реактивы) 5—10—20 куб. сант., смотря по массѣ бывшаго желтаго осадка. Хорошо перемѣшавъ стеклянной палочкой, не касаясь стѣнокъ стакана (въ противномъ случаѣ въ этихъ мѣстахъ осадокъ пристаетъ такъ плотно, что отдѣлить его нельзя), прибавляютъ еще крѣпкаго амміака $^1/_4$ противъ имѣющейся жидкости, накрываютъ стекломъ и оставляютъ на полсутокъ въ прохладномъ мѣстѣ.

Переходъ фосфорной кислоты въ осадокъ облегчается и ускоряется продолжительнымъ перемѣшиваніемъ жидкости. Если имѣются для этого механическія приспособленія (вертушки, приводимыя въ движеніе водою или особыми воздушными моторами), то

для полнаго выдѣленія осадка достаточно двухчасового перемѣшиванія.

Вполнѣ отстоявшійся яснокристаллическій осадокъ фосфорноамміачномагнезіальной соли ($MgNH_4PO_4.6H_2O$) замѣтно растворимъ даже въ слабомъ амміакѣ (значительно больше въ водѣ и въ амміачныхъ соляхъ), почему его не промываютъ декантаціей, а сразу переносятъ на маленькій фильтръ; остатки его изъ стакана вымываютъ первоначально профильтровавшеюся жидкостью и на фильтрѣ промываютъ начисто малыми порціями $2^1/_2$-процентнаго амміака (1 часть реактивнаго 10% амміака и 3 части воды по объему) до тѣхъ поръ, пока проба фильтрата, подкисленная азотною кислотою, перестанетъ давать муть съ азотнокислымъ серебромъ. Если фильтрата и промывной жидкости наберется болѣе 100 куб. с., то ихъ измѣряютъ и на каждые 100—120 куб. сант. жидкости причисляютъ 0,001 пирофосфорнаго магнія къ вѣсу полученнаго послѣ прокаливанія осадка.

Промытый осадокъ обыкновенно высушивается на воронкѣ, отдѣляется отъ фильтра и пересыпается въ платиновый тигель; фильтръ сжигаютъ отдѣльно и пепелъ бросаютъ въ тотъ же тигель; все вмѣстѣ прокаливаютъ въ закрытомъ тигелѣ (во избѣжаніе разбрасыванія осадка выдѣляющейся водою и амміакомъ), сначала весьма осторожно, а затѣмъ сильнѣе при полномъ доступѣ воздуха (тигель поставить наклонно и наискось прикрыть крышкой), подъ конецъ накаливаютъ 15—20 минутъ закрытый тигель на обыкновенной газовой горѣлкѣ или лампѣ Берцеліуса. Болѣе сильное прокаливаніе (на паяльной лампѣ) не только не нужно, а скорѣе вредно, такъ какъ можетъ произойти нѣкоторая потеря P_2O_5 [1]).

[1]) Потеря фосфорной кислоты, по мнѣнію Нейбауэра, происходитъ оттого, что при несоблюденіи указанныхъ условій осажденія фосфорной кислоты магнезіальною смѣсью на ряду съ $MgNH_4PO_4$ можетъ осѣсть нѣкоторое количество соли состава $Mg(NH_4)_4(PO_4)_2$, которая при прокаливаніи даетъ сначала метафосфорный магній, который при болѣе сильномъ прокаливаніи разложится на пирофосфорную соль и P_2O_5:

$$Mg(NH_4)_4(PO_4)_2 = 2H_2O + 4NH_3 + Mg(PO_3)_2$$
$$2Mg(PO_3)_2 = Mg_2P_2O_7 + P_2O_5.$$

Наконецъ, P_2O_5 несгорѣвшими газами при сильномъ прокаливаніи можетъ возстановиться, и фосфоръ улетучится: $P_2O_5 + C_5 = 5CO + P_2$

При прокаливаніи фосфорноамміачномагнезіальная соль разлагается по уравненію: $2MgNH_4PO_4 = H_2O + 2NH_3 + Mg_2P_2O_7$.

Пирофосфорный магній, $Mg_2P_2O_7$, по охлажденіи взвѣшивается, а изъ его вѣса, чрезъ умноженіе на 0.64 (точнѣе на 0.63976) узнается количество P_2O_5.

Нужно замѣтить, что получающійся при такой обработкѣ пирофосфорный магній бываетъ обыкновенно сѣраго цвѣта, а внутри даже черный. Чтобы получить его бѣлымъ, не достаточно прокаливанія, даже очень продолжительнаго, при полномъ доступѣ воздуха; приходится растворить его въ нѣсколькихъ капляхъ крѣпкой азотной кислоты (въ тиглѣ), выпарить на пару, высушить въ воздушной банѣ и вновь прокалить.

Вмѣсто такой обработки гораздо лучше еще влажный осадокъ фосфорноамміачномагнезіальной соли растворить на фильтрѣ въ горячей азотной кислотѣ уд. в. 1.2 по каплямъ и растворъ собрать прямо въ платиновый тигель. Раствореніе идетъ чрезвычайно быстро: осадокъ отъ каждой капли кислоты таетъ, какъ снѣгъ. Въ маленькій (20 гр.) тигель обыкновенно удается собрать не только весь растворъ, но еще 6—8 разъ промыть фильтръ кипящею водою, подкисленною азотною кислотою, и все собрать въ тотъ же тигель. Въ случаѣ, если осадокъ былъ великъ, растворъ и промывная жидкость не могутъ помѣститься въ тиглѣ, нужно растворъ въ тиглѣ выпарить до малаго объема и послѣ того въ тотъ же тигель собрать и промывную жидкость. Кислый растворъ выпаривается на паровой банѣ до очень малаго объема, пока не сдѣлается очень густымъ и не начнетъ покрываться пленкою. Дальнѣйшее удаленіе азотной кислоты и воды приходится производить въ воздушной сушилкѣ (лучше всего сдѣланной изъ асбестоваго картона), постепенно повышая температуру до начала разложенія азотноамміачной соли, при чемъ масса вспучивается. Въ концѣ-концовъ закрытый тигель прокаливаютъ на газовой горѣлкѣ или лампѣ Берцеліуса сначала слабо и осторожно, подъ конецъ минутъ 15 сильно.

Съ перваго взгляда этотъ способъ кажется медленнымъ и сложнымъ. Правда, выпариваніе и высушиваніе длится долго, но труда и рабочаго времени онъ требуетъ нисколько не больше, чѣмъ обыкновенный способъ, зато пирофосфорный магній сразу получается въ видѣ бѣлоснѣжной рыхлой массы.

Опредѣленіе упрощается, если имѣются тигли съ продыравленными днами, или въ видѣ тонкаго сита (Tiegeln nach Gooch фарфоровые и платиновые), или съ весьма тонкими прорѣзами (платиновые). Въ первыхъ дно тигля покрываютъ слоемъ измельченнаго асбеста: измельченный асбестъ разбалтываютъ въ водѣ, вливаютъ въ тигель, даютъ водѣ стечь, прикрываютъ продыравленнымъ кружечкомъ (чтобы асбестъ не могъ подниматься при приливаніи жидкостей), пропускаютъ чрезъ тигель нѣсколько разъ воду до тѣхъ поръ, пока частички асбеста перестанутъ проходить чрезъ отверстія, высушиваютъ, прокаливаютъ и взвѣшиваютъ. Чрезъ этотъ асбестовый слой и отфильтровываютъ осадокъ фосфорно-амміачно- магнезіальной соли, при чемъ тигель при помощи каучуковаго кольца вставляютъ въ особую воронку (рис. 3), а

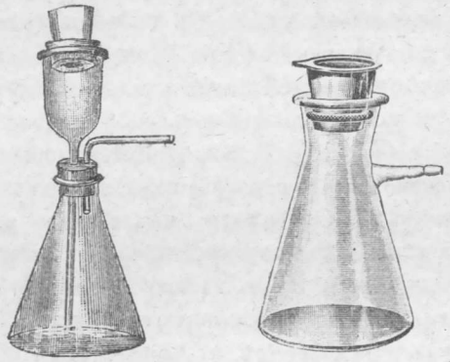


Рис. 3. Фильтрованіе черезъ тигли съ продыравленными днами.

эту послѣднюю при помощи каучуковой пробки вставляютъ въ коническую колбу, соединенную съ разрѣжающимъ воздухъ насосомъ. Послѣ промыванія амміачною водою осадокъ высушивается, прокаливается и взвѣшивается. Вѣсъ осадка узнается изъ разности по вычитаніи вѣса тигля съ асбестомъ.

Еще проще опредѣленіе въ платиновомъ тиглѣ съ прорѣзами въ днѣ: прорѣзы настолько тонки, что и безъ асбеста совершенно не пропускаютъ осадка. Фильтрованіе и промываніе производится точно такъ же съ помощью насоса.

Для сокращенія времени и труда при опредѣленіи фосфорной кислоты по способу Sonnenschein'a многими предлагается вычислять количество ея прямо изъ вѣса желтаго осадка фосфорномолибденовоамміачной соли послѣ высушиванія его или слабаго прокаливанія, при чемъ самый осадокъ одни получаютъ изъ холоднаго раствора, другіе изъ горячаго. Въ зависимости отъ условій осажденія, времени отстаиванія, промыванія и пр. составъ осадка бываетъ различный,—содержаніе въ немъ фосфорнаго ангидрида колеблется отъ 4,38% до 3,5% *), такъ что множитель для вычисленія P_2O_5 изъ вѣса осадка колеблется въ предѣлахъ отъ 0.035 до 0.038, а по оффиціальной инструкціи для французскихъ агрономическихъ станцій=0.0438.

Въ виду разнообразія пріемовъ полученія желтаго осадка фосфорномолибденовоамміачной соли, неодинаковости его состава и большой, слѣдовательно, разницы въ результатахъ при примѣненіи того или другого множителя, при опредѣленіи малыхъ количествъ фосфорной кислоты въ почвахъ благоразумнѣе держаться точно установленнаго способа Sonnenschein'a въ его первоначальномъ видѣ, т.-е. съ переводомъ фосфорной кислоты въ амміачно-магнезіальную соль и въ пирофосфорный магній—тѣмъ болѣе, что выигрышъ въ трудѣ и времени отъ предлагаемыхъ сокращеній не такъ великъ, чтобы стоило мѣнять надежное на сомнительное.

Такъ называемый цитратный методъ, употребляемый при анализѣ фосфорнокислыхъ удобреній, для опредѣленія фосфорной кислоты въ почвахъ *рѣшительно непригоденъ*, какъ по своей недостаточной точности, такъ, главное, потому, что для удержанія въ растворѣ желѣза и глинозема, при очень большомъ содержаніи ихъ въ вытяжкахъ почвы сравнительно съ количествомъ фосфорной кислоты, приходится прибавлять такое большое количество лимонно-кислаго амміака, что осадка отъ магнезіальной микстуры или не образуется совсѣмъ, а если образуется, то обыкновенно нимало не похожій на фосфорноамміачно - магнезіальную соль (не кристаллическій), да и въ дѣйствительности содержащій гораздо больше примѣсей, чѣмъ этой соли.

При обработкѣ почвъ соляною кислотою не только на холоду, но и при кипяченіи, въ растворъ переходитъ не вся фосфорная

*) См. способы Carnot и Hehner у Grandeau, Traité d' analyse des matieres agric. I, 147 и 156, изд. 3-е, 1897 г., а также B. Dyer.—Journ. of the Chem. Soc. LXV, 1894, Mars; Garola—2-m Congres internat. de Chimie appl. II, 163—164; Finkener—Bericht. d. deutsch. ch. gesellsch. XI, 1878 г., стр. 1638.

кислота. По мнѣнію нѣкоторыхъ (Шмидтъ—Физикохимич. изслѣдованія почвъ, вып. I, стр. 16), нерастворяющаяся въ соляной кислотѣ фосфорная кислота въ почвахъ находится въ видѣ апатита, но это невѣроятно: апатиты растворимы даже въ слабой соляной кислотѣ. Конечно, возможно присутствіе въ почвахъ и другихъ, кромѣ апатита, фосфорнокислыхъ минераловъ, не поддающихся, или трудно поддающихся дѣйствію холодной соляной кислоты (каковы, напр., лазулитъ=P_2O_5, Al_2O_3, MgO и пр ; чальдренитъ=Al_2O_3, P_2O_5, FeO, MnO и пр., амблигонитъ=P_2O_5, Al_2O_3, Li_2O, Fl и др., шванбергитъ=P_2O_5, Al_2O_5, CaO, SO_3, Na_2O и пр.), но и эти минералы болѣе или менѣе легко растворяются въ кислотахъ при кипяченіи, особенно послѣ долгаго дѣйствія на нихъ атмосферныхъ дѣятелей. Поэтому, гораздо вѣроятнѣе предположеніе, что нерастворяющаяся въ кислотахъ фосфорная кислота находится въ почвахъ въ соединеніи не съ минеральными основаніями, а съ органическимъ веществомъ.

Такое заключеніе можно сдѣлать изъ того, что послѣ разрушенія органическаго вещества (прокаливаніемъ или окисляющими реагентами) въ солянокислый растворъ переходитъ всегда значительно больше фосфорной кислоты, чѣмъ до разрушенія; для черноземныхъ почвъ эта разница бываетъ иногда болѣе 25%. [Извѣстія Петровской Академіи, XVI (1893 г.), вып. I, стр. 96]. Поэтому, когда нужно опредѣлить *все количество* фосфора въ почвѣ, необходимо предварительно разрушить органическое вещество.

Наиболѣе просто разрушить органическое вещество прокаливаніемъ, что и рекомендуется въ нѣкоторыхъ руководствахъ по анализу почвъ. Но какъ бы осторожно ни производилось прокаливаніе, въ нѣкоторыхъ частяхъ прокаливаемой массы возможно вытѣсненіе фосфорной кислоты изъ солей кремнекислотою, возстановленіе ея органическимъ веществомъ и улетучиваніе фосфора. Garola (2 Congrès internat. d. Chimie appliquée, t. II, p. 161) нашелъ, что при озоленіи сѣмянъ потеря фосфора чрезъ возстановленіе и улетучиваніе доходитъ до одной трети всего количества его и даже болѣе; потери оказались достаточно велики и при опредѣленіи фосфора въ удобреніяхъ, чтобы не рекомендовать этого способа для почвъ.

Для разрушенія органичеекаго вещества химическимъ путемъ предлагаются многіе способы, напр., окисленіе смѣсью азотной и

хромовой кислотъ (Carnot — Traité d'analyse des matiers agricol. par Grandeau, 3-e édit., t. I, page 147), окисленіе крѣпкою сѣрною кислотою въ присутствіи ртути, какъ это дѣлается при опредѣленіи азота по способу Кьельдаля (Garola, 2 Congrès internat., t. II, p. 162) и др. Въ послѣднемъ случаѣ по окончаніи нагрѣванія и по разбавленіи водой избытокъ сѣрной кислоты усредняютъ амміакомъ, прибавляютъ азотной кислоты, отфильтровываютъ нерастворившійся остатокъ (песокъ и пр.), прибавляютъ азотноамміачной соли (15%), нагрѣваютъ до кипѣнія и осаждаютъ фосфорную кислоту молибденовою жидкостью въ избыткѣ. Послѣ охлажденія осадокъ отфильтровываютъ, промываютъ декантаціей, растворяютъ въ амміакѣ и вновь выдѣляютъ фосфорно молибденовоамміачную соль азотною кислотою въ небольшомъ избыткѣ и далѣе, какъ обыкновенно. Гораздо удобнѣе окисленіе органическаго вещества азотною кислотою, при чемъ можно поступать двояко.

По способу Гаспарена, почву (25—30 гр.) въ глубокой фарфоровой чашкѣ смачиваютъ крѣпкою азотною кислотою уд. в. 1.42 (25—30 куб. с.). Если почва богата углекислыми солями, то сначала ее смачиваютъ водою и затѣмъ понемногу прибавляютъ азотной кислоты при постоянномъ помѣшиваніи до прекращенія выдѣленія углекислаго газа. Приливши все количество азотной кислоты, чашку накрываютъ большимъ часовымъ (выпуклымъ) стекломъ, нагрѣваютъ сначала на пару, а черезъ часъ-два на пескѣ при помѣшиваніи до прекращенія выдѣленія бурыхъ паровъ окисловъ азота. При очень перегнойныхъ почвахъ такую обработку приходится повторить еще разъ или два. Послѣ того окисленную массу смачиваютъ 20 куб. сант. азотной кислоты и 20—30 куб. сант. воды, нагрѣваютъ на пару часъ-два, но не даютъ выпариться досуха (покрывая стекломъ), разводятъ водою, фильтруютъ и промываютъ остатокъ. Фильтратъ, если онъ бураго цвѣта, приходится прокипятить съ дымящеюся азотною кислотою для полнаго разрушенія органическихъ веществъ; затѣмъ выпарить досуха для переведенія кремневой кислоты въ нерастворимое состояніе, растворить въ небольшомъ количествѣ слабой азотной кислоты и, послѣ фильтрованія, осадить фосфорную кислоту молибденовою жидкостью.

Или: отвѣшенную почву помѣщаютъ въ объемистую колбу, смачиваютъ водою и при нагрѣваніи понемногу прибавляютъ дымя-

щейся азотной кислоты. Для ускоренія окисленія прибавляютъ въ колбу окиси или углекислой соли марганца (см. Егоровъ, Ж. Р. Ф. Х. Общ.), а для предохраненія отъ разбрызгиванія въ горло колбы вставляютъ воронку. Окисленіе идетъ довольно медленно, и для сильно перегнойныхъ почвъ требуется много азотной кислоты (на 25 гр. почвы до 200 куб. сант.). Прибавка соляной кислоты ускоряетъ разрушеніе органическаго вещества, но, вслѣдствіе образованія хлорокиси азота, дѣлаетъ эту операцію крайне непріятной и опасной для здоровья. По окончаніи окисленія жидкость переливаютъ въ фарфоровую чашку, выпариваютъ до небольшого объема, разводятъ водою и отфильтровываютъ отъ песка, глины и пр. Фильтратъ и промывныя воды вновь выпариваютъ нѣсколько разъ досуха для перевода кремневой кислоты въ нерастворимое состояніе, растворяютъ въ слабой азотной кислотѣ и, отфильтровавъ кремнекислоту, осаждаютъ фосфорную кислоту молибденовою жидкостью.

Нужно сознаться, что полнаго окисленія органич. веществъ азотною кислотою, какъ по 1-му, такъ и по 2-му способу, достигнуть почти никогда не удается: минеральный остатокъ послѣ промыванія оказывается бурокраснымъ, съ амміакомъ даетъ темноокрашенную жидкость.

Очень быстро идетъ окисленіе органич. веществъ хромовою кислотою въ присутствіи сѣрной кислоты. 25—30 гр. почвы въ колбочкѣ въ 200—300 куб. с. обливаютъ водою (50—60 куб. с.) и сѣрною кислотою (30—40 куб. с.); затѣмъ въ смѣсь вносятъ малыми порціями избытокъ хромоваго ангидрида, отъ времени до времени подогрѣвая колбочку. Сначала окисленіе идетъ очень бурно—отъ массы выдѣляющихся газовъ жидкость сильно вспѣнивается,—затѣмъ все спокойнѣе и спокойнѣе. Окисленіе оканчиваютъ при кипяченіи. Конецъ окисленія узнается по прекращенію выдѣленія газовъ и по тому, что въ жидкости оказываются нерастворившіеся кристаллы хромоваго ангидрида; жидкость, сначала очень темная, потомъ зеленая, начнетъ переходить въ темнобурую. На 25 гр. почвы, смотря по содержанію перегноя, приходится израсходовать отъ 5 до 20 гр. хромоваго ангидрида. Разбавивши водою, отфильтровываютъ отъ песка и глины, пересыщаютъ амміакомъ, вновь все растворяютъ въ азотной кислотѣ и, прибавивши азотноамміачной соли (15%), выдѣляютъ фосфорную кислоту молибденовою

жидкостью изъ нагрѣтаго до кипѣнія раствора, какъ то описано выше, на стр. 68.

Окисленіе хромовымъ ангидридомъ, въ присутствіи сѣрной кислоты, идетъ настолько быстро и хорошо, что нельзя желать лучшаго. Но конецъ реакціи, благодаря весьма интенсивной зеленой окраскѣ отъ сѣрнокислой окиси хрома, распознается не особенно легко, большаго же избытка хромоваго ангидрида прибавлять не желательно. Наконецъ, громадное количество сѣрнокислыхъ солей [$Cr_2(SO_4)_3$ и $(NH_4)_2\,SO_4$] принуждаетъ производить осажденіе фосфорной кислоты изъ весьма большого объёма жидкости, почему, для полнаго выдѣленія фосфорной кислоты, приходится тратить большое количество молибденоваго раствора и прибѣгать къ повторному осажденію. Все же этотъ способъ болѣе удобенъ, чѣмъ окисленіе сѣрною кислотою въ присутствіи ртути (по Кьельдалю), какъ то предлагаетъ Garola.

Наконецъ, окисленіе органическаго вещества можно произвести обжиганіемъ почвы въ струѣ кислорода. Для этого 20—30 гр. почвы помѣщаютъ въ стеклянную тугоплавкую трубку между двумя пробками изъ асбеста. Одинъ конецъ трубки соединяютъ съ газометромъ, изъ котораго пропускается токъ чистаго кислорода, а въ другой конецъ (послѣ асбестовой пробки) всыпается небольшое количество смѣси безводныхъ, прокаленныхъ магнезіи и соды (совершенно чистыхъ). Сначала нагрѣваютъ до раскаливанія то мѣсто трубы, гдѣ находится эта смѣсь, затѣмъ другой горѣлкой начинаютъ нагрѣвать часть трубки съ почвой, ближайшую къ смѣси магнезіи съ содой. Постепенно увеличивая жаръ, доводятъ и это мѣсто трубки до раскаливанія. Далѣе, проходя пламенемъ всю трубку съ почвой отъ этого конца къ другому, прокаливаютъ всю почву. Давши трубкѣ охладиться, все содержимое трубки выбрасываютъ въ стаканъ, обливаютъ водою, обмываютъ туда же трубку, прибавляютъ крѣпкой соляной кислоты сначала очень осторожно, а когда прекратится шипѣніе,—значительный избытокъ. Прибавивши затѣмъ нѣсколько капель брома, пока жидкость не сдѣлается красной, все вмѣстѣ продолжительное время нагрѣваютъ на пару (стаканъ прикрыть стекломъ) для перевода образовавшихся при прокаливаніи пирофосфорныхъ солей въ ортосоли, затѣмъ кипятятъ до полнаго удаленія брома, разбавляютъ водою, даютъ отстояться, отфильтровываютъ все нерастворимое въ со-

ляной кислотѣ и промываютъ. Фильтратъ выпариваютъ досух тѣмъ съ слабою азотною кислотою нѣсколько разъ для изг соляной кислоты, растворяютъ все въ слабой азотной кисл отфильтровываютъ выдѣлившуюся кремнекислоту и изъ чист раствора выдѣляютъ фосфорную кислоту молибденовою жидкост и проч., какъ описано выше.

Фосфоръ и его соединенія въ растеніяхъ.

Фосфоръ поступаетъ въ растенія изъ почвы исключительно только въ видѣ фосфорной кислоты и ея солей, ибо какъ самъ фосфоръ, такъ и всѣ другія соединенія его (фосфористые водороды, фосфины) и низшія степени окисленія (фосфористая, фосфорноватистая кислоты и соли ихъ) ядовиты для растеній.

Поступая въ растеніе, фосфорная кислота измѣняется мало,—развѣ только небольшая часть ея возстановляется, раскисляется и входитъ въ составъ веществъ, въ которыхъ фосфоръ оказывается неокисленнымъ. Такъ, несомнѣнно, въ составѣ бѣлковыхъ веществъ нѣкоторая, хотя и небольшая часть фосфора находится въ неокисленномъ видѣ; главная же масса фосфора находится въ видѣ окисленномъ,—въ видѣ солей фосфорной кислоты.

Собственно, въ видѣ какихъ именно соединеній находится фосфоръ въ растеніяхъ, точно неизвѣстно, да и роль его въ жизни растеній нельзя считать вполнѣ выясненной. Несомнѣнно только, что наибольшая часть фосфора, и притомъ въ окисленномъ видѣ, находится въ растеніяхъ въ тѣсномъ соотношеніи съ бѣлковыми веществами. Это явствуетъ уже изъ того, что фосфоръ всегда сопровождаетъ бѣлковыя вещества,—фосфора всегда много тамъ, въ тѣхъ частяхъ и органахъ растеній, гдѣ много бѣлковыхъ веществъ, напр., въ сѣменахъ. Такъ, на одну вѣсовую часть фосфорной кислоты (P_2O_5) бѣлковаго азота найдено: въ сѣменахъ ржи—2—$2^1/_2$ вѣсовыхъ части, въ сѣменахъ овса, пшеницы, ячменя—отъ 1,8 до 2,2 вѣс. частей, въ сѣменахъ бобовыхъ растеній—отъ 3 до 4 вѣсовыхъ частей. Тамъ, гдѣ убываетъ количество бѣлковыхъ веществъ, совершенно параллельно убываетъ и количество фосфора, напр. въ листьяхъ къ концу вегетаціоннаго періода. Изъ этого слѣдуетъ заключить, что фосфоръ въ растеніяхъ, если и не весь входитъ въ составъ бѣлковыхъ веществъ, то находится съ ними въ прямомъ и близкомъ соотношеніи; фосфоръ, такъ или иначе, нуженъ для ихъ образованія, для ихъ превращеній, для перемѣщеній ихъ изъ одной части растенія въ другія. Не строго точное соотношеніе между количествомъ фосфора и количествомъ бѣлковыхъ веществъ въ разныхъ растеніяхъ и въ разныхъ частяхъ одного и того же растенія указываетъ или на то, что растенія, при недостаткѣ фосфорной кислоты въ пищѣ ихъ, могутъ ограничивать себя, обходиться минимальными количествами фосфорной кислоты для достиженія однихъ и тѣхъ же результатовъ; или, при избыткѣ фосфорной кислоты въ пищѣ, могутъ воспринимать ее въ излишкѣ, накоплять, и отлагать про запасъ.

Такъ какъ протоплазма—живое и дѣятельное начало элементарнаго организма—клѣтки есть вещество бѣлковое, и такъ какъ бѣлковое вещество нужно считать основою жизни, источникомъ и носителемъ всѣхъ физіологическихъ функцій организма, то и фосфоръ (въ видѣ тѣхъ или другихъ соединеній), безъ котораго невозможно образованіе этихъ веществъ, невозможно ихъ функціонированіе, нужно считать однимъ изъ числа элементовъ, наиболѣе важныхъ для жизни растеній, для жизни всякаго организма.

Въ настоящее время твердо установлено, что фосфорная кислота необходима прежде всего для образованія клѣточныхъ ядеръ, безъ нея не происходитъ дѣленія и образованія новыхъ клѣтокъ, т.-е. невозможенъ ни ростъ, ни размноженіе клѣтокъ.

Далѣе извѣстно, что фосфорная кислота необходима для образованія хлорофила и составляетъ около 1,4% его. Безъ хлорофила же невозможно разложеніе углекислаго газа и усвоеніе углерода.

Отсюда ясно, насколько важно значеніе фосфорной кислоты, какъ питательнаго для растеній матеріала, насколько важно для плодородія почвъ большее или меньшее содержаніе въ нихъ солей фосфорной кислоты.

Къ бѣлковымъ веществамъ фосфоръ въ растеніяхъ находится въ различныхъ отношеніяхъ. Въ однихъ случаяхъ фосфорная кислота болѣе или менѣе легко можетъ быть отдѣлена отъ бѣлковаго вещества (слабыми кислотами, посредствомъ діализа), при

чемъ бѣлковое вещество, если и измѣняется въ нѣкоторыхъ своихъ свойствахъ (напр., въ способности свертываться при нагрѣваніи и пр.), тѣмъ не менѣе остается бѣлковымъ веществомъ: составъ и характернѣйшія свойства остаются безъ измѣненія. Надо полагать, что фосфорная кислота въ этомъ случаѣ не входила въ составъ бѣлковаго вещества, а была присоединена къ нему въ видѣ какой-либо соли (наичаще калійной или известковой), образуя съ бѣлкомъ соединеніе наподобіе двойной соли (бѣлковыя вещества вообще очень склонны образовать соединенія съ окисями металловъ и средними солями). Въ такомъ именно видѣ фосфорная кислота находится въ соединеніи съ альбуминомъ, казеиномъ и др. бѣлками.

Въ другихъ случаяхъ фосфорная кислота настолько прочно соединена съ бѣлковымъ веществомъ, что не можетъ быть выдѣлена безъ нарушенія состава самого бѣлковаго вещества, — безъ распаденія его на болѣе простыя тѣла. Въ такомъ тѣсномъ соединеніи фосфорная кислота находится въ нуклеинахъ.

Нуклеины—основное вещество клѣточныхъ ядеръ, какъ растительныхъ, такъ и животныхъ. Легко растворяются въ растворѣ поваренной соли, не растворяются въ пепсинѣ; содержатъ до 6% и болѣе фосфора въ видѣ фосфорной кислоты, что явствуетъ изъ того, что при нагрѣваніи съ сильными основаніями, напр., съ ѣдкимъ баритомъ, нуклеины распадаются, при чемъ получается фосфорнобаріевая соль; слѣдовательно, въ составѣ нуклеина фосфоръ входилъ въ окисленномъ видѣ, потому что баритъ не можетъ произвести окисленія фосфора, если бы онъ былъ въ неокисленномъ видѣ. При нагрѣваніи съ водою до 150° подъ давленіемъ (въ папиновомъ котлѣ) нуклеины распадаются съ выдѣленіемъ свободной фосфорной кислоты.

Наконецъ, въ составъ нѣкоторыхъ бѣлковыхъ веществъ (клейковины, казеиновъ, легуминовъ) фосфоръ входитъ въ неокисленномъ видѣ, подобно сѣрѣ и азоту. Этотъ фосфоръ выдѣлить изъ состава бѣлковаго вещества безъ нарушенія частицы тоже, конечно, нельзя; при разрушеніи же щелочами и при гніеніи эта часть фосфора переходитъ въ продуктъ въ видѣ неокисленномъ, изъ чего и можно сдѣлать заключеніе, что въ этихъ бѣлковыхъ веществахъ она была точно такъ же въ неокисленномъ видѣ.

Кромѣ соединеній съ бѣлковыми веществами, нѣкоторая часть

фосфорной кислоты почти постоянно присутствуетъ въ растеніяхъ въ видѣ не бѣлковыхъ, но не менѣе сложныхъ органическихъ веществъ—лецитиновъ.

Лецитины же представляются соединеніями фосфорно-глицериновой кислоты съ органическимъ основаніемъ — невриномъ (холиномъ) и жирными кислотами (стеариновой, олеиновой, пальмитиновой); это особаго рода жиры, въ которыхъ на мѣстѣ одной частицы жирной кислоты (двѣ частицы сохранились) стоитъ фосфорная кислота, одинъ водородъ которой замѣщенъ холиномъ. Такъ, напримѣръ, составъ дистеаринъ-лецитина будетъ такой:

$$C_3H_5\begin{cases} O-C_{18}H_{35}O \\ O-C_{18}H_{35}O \\ O-PO(OH)O \end{cases} . \; C_2H_4N(CH_3)_3OH.$$

Что касается количества фосфора (фосфорной кислоты) въ растеніяхъ, то оно весьма различно и непостоянно: у одного и того же растенія, въ зависимости отъ условій произрастанія, отъ богатства почвы фосфорной кислотой, количество фосфора колеблется на нѣсколько процентовъ, нерѣдко свыше десяти на 100 ч. золы. Даже у одного и того же растенія, въ различныхъ частяхъ количество фосфора весьма неодинаково: больше всего въ тѣхъ частяхъ растенія, гдѣ скопляется много бѣлковыхъ веществъ, напр., въ сѣменахъ, а также въ камбіальномъ слоѣ, въ молодыхъ частяхъ растеній и тѣхъ органахъ, которые служатъ для размноженія растеній. Наоборотъ, очень мало фосфора въ отжившихъ частяхъ растеній: въ древесинѣ и корѣ.

Въ сѣменахъ фосфорная кислота (кромѣ масличныхъ) сопровождается обыкновенно кали, довольно здѣсь и магнезіи, но мало извести. Вообще же здѣсь очень часто основаній бываетъ далеко недостаточно для полнаго насыщенія фосфорной кислоты, — для образованія трехметаллическихъ солей ея; это, между прочимъ, также служитъ доказательствомъ существованія соединеній фосфора и фосфорной кислоты съ бѣлковыми веществами. Въ вегетативныхъ же частяхъ растеній (стебляхъ, корняхъ, листьяхъ), наоборотъ, основаній бываетъ обыкновенно гораздо больше, чѣмъ нужно для образованія трехметаллическихъ фосфорнокислыхъ солей, при чемъ известь наичаще преобладаетъ надъ кали.

Впрочемъ, и здѣсь соотношеніе между известью и фосфорной кислотой непостоянно, такъ какъ количество фосфорной кислоты въ вегетативныхъ частяхъ послѣ извѣстнаго возраста (послѣ цвѣтенія у однолѣтнихъ растеній) обыкновенно не увеличивается, количество же извести постоянно возрастаетъ до конца вегетаціи, такъ какъ известь постоянно нужна для насыщенія органическихъ кислотъ, растворенныхъ въ клѣточномъ сокѣ, а иногда, сверхъ того, отлагается въ клѣткахъ въ видѣ кристаллической углекислой извести (у вяза, клена и др.).

Количество фосфорной кислоты въ растеніяхъ опредѣляется не только потребностью въ ней растеній, но и составомъ почвы: чѣмъ богаче фосфорной кислотой почва, тѣмъ богаче ею и растенія, и наоборотъ; очевидно, растенія приспособляются къ той средѣ, въ какой развиваются, и гдѣ черпаютъ питательныя вещества. При недостаткѣ питательнаго матеріала, они ограничиваютъ свои потребности, стараются довольствоваться возможнымъ минимумомъ, можетъ быть,—передвигая одно и то же количество минеральнаго вещества то въ одну, то въ другую часть,—туда, гдѣ въ немъ ощущается наибольшая нужда. Наоборотъ: при обиліи питательнаго матеріала растенія, повидимому, склонны поглощать его сверхъ мѣры, какъ бы накопляя въ запасъ на случай недостатка. Впрочемъ, недостатокъ, какъ и избытокъ, питательнаго матеріала не остается безъ вліянія на ростъ и развитіе какъ цѣлаго растенія, такъ и отдѣльныхъ частей его, отдѣльныхъ органовъ. Избытокъ питательнаго матеріала наичаще вызываетъ слишкомъ роскошное развитіе однѣхъ частей въ ущербъ другимъ, напр. вегетативныхъ частей въ ущербъ органамъ плодоношенія: въ нѣкоторыхъ случаяхъ вызываетъ уродливости, даже гибель растенія (при избыткѣ легкорастворимыхъ питательныхъ веществъ). Еще рѣзче отражается на растеніи недостатокъ питательныхъ веществъ; недостатокъ фосфорной кислоты сказывается на всемъ растеніи: ростъ тугой, листья мелки, цвѣтъ блѣдный; но наиболѣе рѣзко отражается на развитіи сѣмянъ, особенно у злаковъ: сѣмена получаются сморщенныя, легковѣсныя, щуплыя.

Количества фосфорной кислоты у разныхъ сельскохозяйственныхъ растеній и колебанія ея видны изъ слѣдующей таблицы, заимствованной изъ таблицъ Э. Вольфа (Aschen-Analysen v. landforstwirthschaftlichen Producten, zw. Theil).

	Въ 100 част. воздушно-сухихъ растеній золы			Въ 100 част. золы содержится фосфорн. кислоты.			Въ 1000 ч. растен. средн. содержаніе фосфорной кислот.
	max.	minim	средн.	max.	minim.	средн.	
Пшеница озимая зерно .	2.5	1.6	1.96	53.7	39.2	47.22	9.26
„ „ солома .	7.0	4.5	5.4	8.9	2.2	4.8	2.58
Пшеница яровая зерно .	2.2	2.1	2.14	51.6	44.2	48.9	10.47
„ „ солома .	6.1	3.0	4.4	6.4	3.4	5.1	2.29
Рожь зерно	3.5	1.6	2.1	51.0	39.9	47.7	9.98
„ солома	6.0	2.8	4.5	12.7	3.1	6.5	2.91
Ячмень зерно	3.1	1.9	2.6	46.0	26.0	35.1	9.16
„ солома	6.3	4.9	5.5	7.4	4.9	6.1	2.27
Овесъ зерно	4.3	2.3	3.1	35.1	15.6	25.6	8.00
„ солома	13.2	3.3	7.2	15.9	1.7	4.6	3.27
Горохъ зерно	4.3	2.3	2.7	44.4	26.1	35.9	9.80
„ солома	6.8	3.4	5.1	18.2	3.3	8.1	4.13
Ленъ зерно	4.2	3.1	3.7	44.7	36.0	41.5	15.31
„ солома	4.4	2.1	3.5	29.6	8.0	13.6	4.64
Греча зерно			1.37			48.67	6.67
„ солома			6.15			11.9	7.31
Конопля зерно			5.27			36.46	19.22
„ стебли	3.9	1.8	3.55	8.4	4.5	6.60	2.34
Кукуруза зерно	1.7	1.0	1.45	53.7	37.6	45.6	6.57
„ стебли			5.33			8.3	4.42
Картофель клубни . . .	5.8	2.2	3.8	27.1	8.4	16.9	6.39
„ ботва	12.9	5.2	8.6	12.1	2.6	7.9	6.77
Свекловица корни . . .	6.6	2.5	3.8	27.1	3.4	12.2	4.67
„ ботва . . .	29.2	8.3	14.9	15.5	1.0	4.8	7.07
Луговое сѣно	11.4	2.2	7.0	21.3	2.0	7.1	4.96
Клеверное сѣно	9.2	4.5	6.9	15.0	4.0	9.6	6.61
Табакъ листья	23.0	8.5	17.2	10.4	1.2	4.7	8.00

По этой таблицѣ можно приблизительно учитывать количества фосфорной кислоты, извлекаемой изъ почвы, напр., съ одной десятины, урожаями различныхъ сельскохозяйственныхъ растеній.

Такъ какъ приведенныя въ таблицѣ числа получены при опредѣленіи количествъ фосфорной кислоты въ золѣ, при озоленіи же, по изслѣдованіямъ Garola, происходятъ значительныя потери фосфора, достигающія 25—30% и болѣе всей фосфорной кислоты, то приведенное количество фосфорной кислоты (а также, можетъ-быть, и величины колебаній ея) нужно считать значительно менѣе дѣйствительныхъ.

Соединеніе фосфора въ почвахъ.

На вопросъ, въ какомъ видѣ фосфоръ находится въ почвахъ, съ несомнѣнностью можно отвѣчать, что если не весь, то почти весь онъ находится въ окисленномъ видѣ,—именно въ видѣ солей фосфорной кислоты. Но если въ растеніяхъ въ составѣ бѣлковыхъ веществъ небольшое количество фосфора находится въ неокисленномъ видѣ, то нѣтъ основанія не допустить присутствія фосфора въ неокисленномъ видѣ и въ почвахъ; именно та часть фосфора, которая въ растеніяхъ была въ неокисленномъ видѣ, и въ почву вмѣстѣ съ ними при ихъ гніеніи должна перейти въ такомъ же видѣ. Возможно даже, что при гніеніи растительныхъ остатковъ въ глубокихъ частяхъ почвы, при недостаточномъ доступѣ воздуха, часть фосфорной кислоты, бывшая въ этихъ остаткахъ, вслѣдствіе раскислительныхъ процессовъ могла дать начало соединеніямъ, въ которыхъ фосфоръ можетъ быть неокисленнымъ. Допустить это необходимо какъ по аналогіи съ тѣмъ, что доказано для окисленныхъ соединеній другихъ элементовъ: азота, сѣры, углерода, окисленныя соединенія которыхъ въ почвахъ превращаются въ неокисленныя (азотная кислота—въ амміакъ, сѣрнокислыя соли—въ сѣрнистые металлы, углеводы, клѣтчатка напр.,—въ болотный газъ), такъ и по тому факту, что гніеніе органическихъ веществъ безъ доступа воздуха, напр., труповъ въ землѣ, рыбъ, растеній – подъ водою, сопровождается образованіемъ и выдѣленіемъ фосфористыхъ водородовъ. Если для азота, сѣры и углерода, кромѣ окончательныхъ продуктовъ раскисленія—

амміака, сѣрнистаго водорода и болотнаго газа,—извѣстны нѣкоторые промежуточные продукты: возстановленныя, сложныя—нелетучія вещества, образующіяся при неполномъ перегниваніи органическихъ веществъ и остающіяся въ почвѣ, то и для фосфора возможны подобныя образованія, хотя на самомъ дѣлѣ еще не найденныя.

Окисленный фосфоръ, и притомъ большая часть его, находится въ почвахъ въ соединеніи съ минеральными основаніями (K_2O, CaO, MgO, Al_2O_3, Fe_2O_3 и пр.)—это несомнѣнно. Но нѣкоторая часть соединена и съ органическимъ веществомъ,—входитъ въ составъ перегнойныхъ веществъ. Это ясно изъ того, что при обработкѣ почвы кислотами, даже при кипяченіи, не вся фосфорная кислота переходитъ въ растворъ, если только не разрушено органическое вещество. Еще очевиднѣе это изъ того, что изъ почвъ, обработанныхъ кислотами и промытыхъ, слабый амміакъ извлекаетъ органическое вещество, вмѣстѣ съ болѣе или менѣе значительнымъ количествомъ фосфорной кислоты. Ясно, что эта фосфорная кислота связана съ органическимъ веществомъ, но какъ именно,—это еще вопросъ, ожидающій отвѣта. Есть основанія думать, что фосфорная кислота соединена съ органическимъ веществомъ въ почвахъ трояко. Во первыхъ, одна *часть ея связана съ органическимъ веществомъ непосредственно* и очень прочно, хотя бы наподобіе того, какъ бываетъ она связана съ нѣкоторыми бѣлками, напр., въ нуклеинахъ, или какъ связана съ жирными кислотами и холиномъ въ лецитинѣ. (См. выше, стр. 83). Подтвержденіемъ этому служитъ то, что послѣ обработки почвъ (торфяныхъ) паромъ при 150° въ папиновомъ котлѣ соляная кислота извлекаетъ изъ нихъ значительно больше фосфорной кислоты, чѣмъ могла извлечь до обработки паромъ. Такъ какъ извѣстно, что при этихъ условіяхъ съ выдѣленіемъ фосфорной кислоты распадаются нуклеины, то и заключаютъ (Шмегеръ), что въ органическомъ веществѣ почвъ если не вся, то часть фосфорной кислоты находится въ видѣ соединеній сходныхъ, если не тождественныхъ, съ нуклеинами.

Другая часть фосфорной кислоты находится въ *видѣ минеральныхъ солей, соединенныхъ съ органическимъ веществомъ* наподобіе соединенія фосфорнокислой извести съ бѣлками (казеиномъ), но гораздо прочнѣе, такъ какъ соединенія эти не разлага-

ются слабыми кислотами, а по удаленіи кислоты извлекаются слабымъ амміакомъ и щелочами, при чемъ въ растворъ переходитъ одновременно органическое вещество, фосфорная кислота и минеральныя основанія: кали, известь, магнезія, окись желѣза и пр. Эти соединенія и называются органо-минеральными, но характеръ ихъ неизвѣстенъ.

Наконецъ, третья часть фосфорной кислоты находится также въ видѣ солей *двойныхъ съ солями перегнойныхъ кислотъ*. О присутствіи такихъ солей въ почвахъ можно заключать изъ того факта, что легко растворимыя въ водѣ фосфорнокислыя соли, напр. калійная или кислая известковая ($CaH_4P_2O_8$), даютъ нерастворимыя въ водѣ и трудно разлагаемыя слабыми кислотами соли съ солями гуминовой кислоты.

Образованіемъ такихъ солей объясняется тотъ фактъ, что легко растворимыя фосфорнокислыя соли, вносимыя въ почву въ видѣ удобреній (суперфосфатовъ), вскорѣ дѣлаются тамъ нерастворимыми, „закрѣпляются почвой“.

Остается также спорнымъ и не вполнѣ выясненнымъ вопросъ, въ видѣ какихъ солей находится въ почвахъ та фосфорная кислота, которая не соединена съ органическимъ веществомъ и переходитъ въ растворъ при обработкѣ почвъ кислотами. Такъ какъ въ горныхъ породахъ, изъ которыхъ образовались почвы, фосфорная кислота обыкновенно находится въ видѣ трехметаллической известковой соли, нерѣдко въ видѣ легко различаемаго апатита [$3Ca_3(PO_4)_2 . Ca\,ClF$], то и въ почвахъ фосфорная кислота обыкновенно предполагается соединенною именно съ известью и частью также въ видѣ апатита. Но если въ горныхъ породахъ присутствіе апатита легко различимо (подъ микроскопомъ въ шлифахъ) и вполнѣ доказано, то того же нельзя сказать про почвы; предполагать присутствіе апатита въ почвахъ, происшедшихъ изъ горныхъ породъ, содержащихъ апатитъ, основательно и законно, но прямыхъ тому доказательствъ нѣтъ.

Далѣе, весьма возможно, что большая или меньшая часть фосфорной кислоты почвъ находится въ видѣ солей глиноземныхъ и желѣзныхъ, ибо и въ горныхъ породахъ, хотя изрѣдка, встрѣчаются минералы, состоящіе изъ фосфорнокислыхъ желѣза или алюминія (триплитъ, калаитъ, какоксенъ, стренгитъ и др.). Кромѣ того, при процессахъ обмѣна, совершающихся въ почвахъ, изъ

легче растворимой въ углекислой водѣ фосфорнокислой извести должны непремѣнно образоваться почти нерастворимыя въ такой водѣ глиноземныя и желѣзныя соли. Тенаръ показалъ (Comptes rendus XLVI, p. 212), что если въ воду, насыщенную углекислымъ газомъ, внести немного фосфорнокислой извести и почвы, то чрезъ нѣсколько дней въ растворѣ не окажется и слѣдовъ фосфорной кислоты, хотя фосфорнокислая известь въ углекислой водѣ довольно порядочно растворима. То же самое произойдетъ, если, вмѣсто почвы, въ растворъ прибавить окиси желѣза или глинозема. Дегеренъ, на основаніи такихъ же опытовъ, а равно на основаніи того, что слабою уксусною кислотою изъ почвъ фосфорной кислоты извлекается ничтожно мало, хотя фосфорнокислая известь въ уксусной кислотѣ растворима, высказывается вполнѣ рѣшительно, что въ почвахъ фосфорная кислота связана съ глиноземомъ и окисью желѣза [1]). Петерсъ, обрабатывая отдѣльныя порціи одной и той же почвы чистою водою, водою съ углекислымъ газомъ, уксусною и соляною кислотами, нашелъ, что фосфорная кислота растворяется во всѣхъ этихъ растворителяхъ, но въ первыхъ двухъ въ ничтожномъ количествѣ, а больше всего—въ соляной кислотѣ, сдѣлалъ заключеніе, что фосфорная кислота въ почвахъ соединена какъ со щелочами (растворимая въ водѣ), такъ и съ известью (растворимая въ углекислой водѣ и уксусной кислотѣ), но въ наибольшемъ количествѣ съ глиноземомъ и окисью желѣза (растворимая въ соляной кислотѣ). [Annal. f. Landwirtschaft. B. 49, s. 31]. Вагнеръ хотя и не считаетъ возможнымъ по растворимости въ тѣхъ или другихъ растворителяхъ дѣлать заключеніе о томъ, въ видѣ какой соли была фосфорная кислота въ почвѣ до обработки ея тѣмъ или другимъ растворителемъ, потому что во время самаго процесса растворенія могъ произойти обмѣнъ съ другими веществами, бывшими въ почвѣ (углекислою известью, магнезіею, окисью желѣза, глиноземомъ), все же склоняется къ заключенію, что въ концѣ всѣхъ превращеній фосфорная кислота и въ почвахъ должна перейдти въ соединеніе съ глиноземомъ и окисью желѣза, т.-е. образовать наиболѣе трудно растворимыя соли (Journal f. Landwirthschaft. 1871, s. 90).

Съ тѣхъ поръ представленіе, что фосфорная кислота въ поч-

[1]) Deherain, Cours Chimie agricole, p. 328, edit. 1873).

вахъ, если не цѣликомъ, то главнымъ образомъ, соединена съ окисью желѣза и глиноземомъ, принимается за несомнѣнное [1]).

Это мнѣніе подтверждается и опытами Шлезинга—сына. Обрабатывая почву азотной кислотой различныхъ концентрацій, Шлезингъ нашелъ, что при крѣпости менѣе 0.1% HNO_3 въ растворъ совсѣмъ не переходитъ окись желѣза, но переходитъ P_2O_5, хотя и въ ничтожномъ количествѣ (0.0036 g. на 1 литръ). Очевидно, что эта фосфорная кислота была въ соединеніи съ известью, щелочами и пр. Съ повышеніемъ концентраціи растворителя (HNO_3) все болѣе и болѣе растворяется P_2O_5, а вмѣстѣ съ тѣмъ быстро возрастаютъ количества переходящей въ растворъ окиси желѣза. Отсюда выводъ, что фосфорная кислота въ почвахъ находится въ соединеніи, главнымъ образомъ, съ желѣзомъ. (Compt. R. 1899, № 16).

Совсѣмъ къ другимъ заключеніямъ приходитъ П. А. Костычевъ въ своей работѣ: „*Нерастворимыя фосфорнокислыя соединенія почвъ*“. Въ его опытахъ фосфорная кислота (растворъ) при смѣшеніи съ углекислымъ кальціемъ и высушенною на воздухѣ окисью желѣза (моногидратъ=$Fe_2O_3.H_2O$) только тогда входила въ соединеніе съ послѣднею въ болѣе или менѣе значительномъ количествѣ (18%, 22%, 38%), когда на одинъ пай извести и фосфорной кислоты приходилось 3, 5 или 10 паевъ Fe_2O_3. При пайныхъ же количествахъ всѣхъ трехъ веществъ, тѣмъ болѣе при избыткѣ углекислой извести, вся фосфорная кислота входила въ соединеніе съ послѣдней (вытѣсняя CO_2). Когда же брался свѣжеосажденный гидратъ окиси желѣза, то фосфорная кислота распредѣлялась между обоими основаніями, но опять таки въ значительно большемъ количествѣ соединилась съ известью, чѣмъ съ окисью желѣза, если только на одинъ пай извести приходилось не болѣе 4-хъ паевъ окиси желѣза; и только тогда, когда на одинъ пай $CaCO_3$ (1 гр.) приходилось почти 9 паевъ окиси желѣза (6,4 гр.), то съ послѣдней соединялось 57,5% всей взятой фосфорной кислоты.

Подтвердивши, далѣе, собственными опытами уже давно из-

[1]) См. Deherain, Chimie agricole, p. 327, 1873; A. Mayer, B. II, s. 90, 1886; Muntz et Girard, Les Angrais II, 343; Heiden, Düngerlehre, I, p. 290; Barth, Kunstl. Düngemittel, 14; Emmerling L. Versst. LII, Gerlach L. Vers. St. XLVI, 1—2.

вѣстный фактъ, что среднія фосфорнокислыя соли глинозема и окиси желѣза (какъ свѣжеосажденныя, такъ и высушенныя) непрочны,—разлагаются водою съ выдѣленіемъ фосфорной кислоты и болѣе основныхъ солей, П. А. Костычевъ нашелъ, что въ присутствіи углекислой извести разложеніе фосфорнокислыхъ солей глинозема и окиси желѣза идетъ гораздо интенсивнѣе,—болѣе значительная часть фосфорной кислоты отдѣляется отъ глинозема и окиси желѣза даже въ присутствіи избытка этихъ окисей и отходитъ къ извести съ образованіемъ фосфорноизвестковой соли (выдѣленіе CO_2). Далѣе онъ нашелъ, что присутствіе нейтральныхъ солей (сѣрнокислаго калія) способствуетъ этой реакціи и, наконецъ,—что разложеніе фосфорнокислыхъ солей глинозема и окиси желѣза идетъ почти съ такою же интенсивностью, когда вмѣсто углекислой извести, въ смѣсь введены были известковые цеолиты: шабазитъ, десминъ.

На основаніи этихъ данныхъ, П. А. Костычевъ приходитъ къ заключенію, что въ почвахъ фосфорная кислота, если не вся, то большая часть ея, должна быть въ соединеніи съ известью, и что фосфорнокислыя соли глинозема и окиси желѣза, если бы какимъ-либо путемъ и попали въ почву (изъ горныхъ породъ, изъ удобреній), неминуемо должны перейти въ свободныя окиси и фосфорнокислую известь, такъ какъ въ почвахъ все благопріятствуетъ такому переходу: присутствіе извести, какъ углекислой, такъ и кремнекислой (въ видѣ цеолитовъ), присутствіе среднихъ солей и гуминовыхъ веществъ, способствующихъ такому переходу. Только въ почвахъ сильно желѣзистыхъ (охристыхъ) большая или меньшая часть фосфорной кислоты можетъ быть въ соединеніи съ окисью желѣза.

По Mulder'у (Chemie d. Ackerkrume, B. I, S. 424) фосфорная кислота въ почвахъ можетъ быть еще въ видѣ фосфорноаммiачномагнезіальной соли ($MgNH_4PO_4.6H_2O$), какъ вещества, очень трудно растворимаго въ почвенной водѣ. Присутствія этой соли особенно можно ожидать тамъ, гдѣ находится много разлагающихся органическихъ веществъ, напр., въ почвахъ, удобренныхъ навозомъ.

Впрочемъ, съ сельскохозяйственной точки зрѣнія,—съ точки зрѣнія питанія растеній,—неважно то, въ видѣ какихъ солей, желѣзныхъ или известковыхъ, находится фосфорная кислота въ почвахъ, такъ какъ та и другая соль [$Ca_3(PO_4)_2$ и $FePO_4$] свѣже-

осажденныя, недавно происшедшія, одинаково доступны растеніямъ: фосфорная кислота изъ нихъ одинаково усвояется растеніями, какъ то доказано многими культурными опытами. Гораздо важнѣе то *состояніе*, въ которомъ находится данная соль, а оно зависитъ отъ происхожденія соли. Такъ: свѣжеосажденное фосфорнокислое желѣзо ($FePO_4aq$), а также основная соль [$FePO_4Fe(OH)_3$] легко растворяются въ минеральныхъ кислотахъ, въ томъ числѣ и въ азотной; высушенныя, а тѣмъ болѣе прокаленныя растворяются въ азотной кислотѣ очень трудно. Точно такъ же одна вѣсовая часть свѣжеосажденной трехкальціевой соли [$Ca_2(PO_4)_3$] растворяется въ 1100 частяхъ воды, насыщенной углекислымъ газомъ; фосфорнокислая известь костей при томъ же составѣ требуетъ такой же воды для растворенія въ 4 раза болѣе; прокаленная $Ca_2(PO_4)_3$ — въ тринадцать разъ больше, а $Ca_2(PO_4)_3$ изъ апатитовъ—почти въ 400 разъ больше. Приблизительно въ такихъ же отношеніяхъ фосфорнокислая известь стоитъ и къ усвоенію растеніями: фосфорная кислота изъ свѣжеосажденной соли $Ca_3(PO_4)_2$ примѣрно такъ же легко усвояется растеніями, какъ и растворимая въ водѣ, напр. изъ суперфосфатовъ.

Значительно труднѣе усвояется фосфорная кислота изъ распаренныхъ костей, очень трудно изъ большинства естественныхъ фосфоритовъ и костяной золы, совсѣмъ (или очень мало) не усвояется изъ очень древнихъ фосфоритовъ и апатитовъ. По мнѣнію проф. Густавсона, это различное *состояніе* нужно приписать полимеризаціи: фосфорнокислая известь одного и того же процентнаго состава, въ зависимости отъ давности происхожденія и способа образованія, можетъ быть въ различныхъ степеняхъ полимеризаціи и потому должна различно относиться къ одному и тому же растворителю, съ различною легкостью вступать въ химическія реакціи, различно усвояться растеніями. (См. Двадцать лекцій агрономической химіи, примѣчаніе на стр. 139.)

Для рѣшенія вопроса, какая доля всей фосфорной кислоты, находящейся въ данной почвѣ, доступна растеніямъ и можетъ быть ими усвоена въ ближайшее время, стараются подыскать такой растворитель, который бы извлекалъ эту именно часть фосфорной кислоты, который бы по силѣ дѣйствія на нерастворимыя фосфорнокислыя соединенія почвъ былъ бы сходенъ съ корневымъ сокомъ самихъ растеній. Съ этою цѣлью различными изслѣдователями въ разное время примѣнялись, кромѣ углекислой воды, различныя слабыя кислоты, преимущественно органическія: щавелевая, уксусная, лимонная, а также среднія щавелевокислыя и лимоннокислыя соли амміака. Въ послѣднее время, послѣ опытовъ Dyer'a, остановились на лимонной кислотѣ въ 1—2% растворѣ. (О приготовленіи лимоннокислой вытяжки и анализѣ ея будетъ далѣе).

Проф. Богдановъ нашелъ также полное согласіе между плодородіемъ почвъ и количествомъ фосфорной кислоты, извлекаемой изъ нихъ 2% уксусною кислотою въ теченіе сутокъ въ отношеніи на 1 вѣс. часть почвы 4 объемныя части уксусной кислоты. Опредѣляя указаннымъ способомъ количество усвояемой фосфорной кислоты (извлекаемой 2% уксусною кислотою) въ процентахъ, перечисляя найденное количество на вѣсъ всего 4-хъ вершковаго слоя почвы (пахатный слой), опредѣлится общій запасъ легко усвояемой фосфорной кислоты въ этомъ слоѣ. Изъ этого запаса растенія (овесъ), какъ оказывается изъ опытовъ проф. Богданова, въ ближайшій вегетаціонный періодъ успѣваютъ воспользоваться только $^3/_4$ его, а 25% остаются неиспользованными. Сравнивая эти 75% общаго запаса усвояемой фосфорной кислоты съ тѣмъ количествомъ ея, которое нужно для производства средняго и хорошаго урожая (съ количествомъ, которое должно быть въ среднемъ и хорошемъ урожаѣ зерна 67—133 пуда), узнаютъ, достаточно ли фосфорной кислоты для производства средняго или хорошаго урожая; въ случаѣ недостаточности, имѣютъ данныя для сужденія, сколько нужно прибавить въ видѣ удобренія. (Подробнѣе см. въ главѣ „Методы опредѣленія плодородія почвъ).

Что касается общаго количества фосфорной кислоты въ почвахъ, то оно весьма измѣнчиво. Вообще, можно сказать только то, что въ почвахъ песчаныхъ содержаніе P_2O_5 ниже, чѣмъ въ почвахъ глинистыхъ и суглинистыхъ, а въ черноземахъ оно вообще выше, чѣмъ въ остальныхъ почвахъ; что почвы известковыя и мергелистыя отличаются наибольшими колебаніями въ содержаніи фосфорной кислоты. Впрочемъ, не механическимъ составомъ почвъ опредѣляется ея богатство тѣмъ или другимъ питательнымъ веществомъ, а тѣмъ матеріаломъ изъ котораго образовалась она,— составомъ тѣхъ горныхъ породъ, изъ которыхъ почва произошла. Всѣ горныя породы содержатъ фосфорную кислоту, но въ весьма

неодинаковыхъ количествахъ; неодинаковымъ оно должно быть и въ почвахъ, изъ нихъ происшедшихъ. Древнѣйшія кристаллическія горныя породы—граниты, гнейсы, сіениты и пр.—вообще очень бѣдны фосфорною кислотою, но и въ нихъ иногда содержится болѣе полупроцента (гранитъ изъ Hollsdroff'a—0,58%, гнейсъ изъ Gerbisdorff'a—0.78), наичаще же менѣе 0,2—0,3%. Обыкновенно фосфорная кислота въ нихъ бываетъ въ видѣ трехкальціевой соли, наичаще въ видѣ апатита (являющагося часто въ видѣ тонкихъ, очень длинныхъ иголъ; въ гранитахъ Америки, Альпъ, Гренландіи въ видѣ гексагональныхъ призмъ). Такъ какъ апатиты нѣсколько растворимы въ углекислой водѣ, то при вывѣтриваніи указанныхъ горныхъ породъ и часть фосфорной кислоты будетъ унесена водою, почему въ образовавшихся осадочныхъ породахъ: шиферахъ, сланцахъ, глинахъ и почвахъ содержаніе P_2O_5 должно быть еще ниже, такъ что содержаніе въ 0,1% приходится считать уже весьма приличною величиною.

Совсѣмъ иное представляютъ породы вулканическія: трахиты, базальты, лавы; въ нихъ среднее содержаніе P_2O_5 колеблется около 1%, почти никогда не спускается ниже 0,5%, но нерѣдко бываетъ и выше 1% (базальтъ Landberg'a—1,11%, базальтъ Rossdorff'a—1.82%, долеритъ Meissner'a—1,21%, лава Nidermendig—1,8%, два образца лавы изъ Везувія по анализу Девилля содержали 1,4% и 2,2%). Разумѣется, и почвы, происшедшія изъ такихъ горныхъ породъ, должны быть богаты фосфорною кислотою; неудивительно, поэтому, что вулканическія почвы издавна славятся своимъ плодородіемъ; неудивительно, что мѣста, на памяти людей залитыя лавою, покрылись уже роскошными садами и виноградниками, когда, можетъ быть, подъ ними на нѣкоторой глубинѣ есть еще не вполнѣ остывшая лава; неудивительно, наконецъ, и то, что склоны Этны и Везувія густо заселены земледѣльцами, несмотря на постоянно угрожающую имъ опасность.

Известняки кристалическіе (мраморъ), метаморфическіе и наиболѣе древніе изъ аморфныхъ (девонскіе), несмотря на одинаковое съ новѣйшими происхожденіе (извлеченіе извести изъ горныхъ породъ углекислою водою и осажденіе ея на днѣ морей, при чемъ должна осаждаться вмѣстѣ и одновременно извлеченная фосфорнокислая известь), вообще очень бѣдны фосфорной кислотой; новѣйшіе же содержатъ ее обыкновенно въ изрядныхъ количествахъ.

Обыкновенно не бѣдны ею и мергели, и лёссъ (до 0,5%). Еще богаче должны быть известняки органическаго происхожденія (раковистые, оолитовые, мѣлъ), такъ какъ фосфорная кислота въ довольно порядочномъ количествѣ скопляется въ раковинахъ и тѣлахъ моллюсковъ. Впрочемъ, и въ нихъ содержаніе фосфорной кислоты очень разнообразно и весьма непостоянно, что видно изъ приводимыхъ у A. Mayer'a данныхъ (Lehrbuch agrikult. Chemie II B., S. 45 и 46 1886 г.): известнякъ силурійскій (Англія)—0,8% P_2O_5, раковистый (Швабія) 0,1%, мергель (Lüneburg)—0,5%, лёссъ (Elsenzthal)—0,4%. У Мюнца и Жирара (Engrais T I, p. 78) приводятся такія данныя: юрскій известнякъ 0,95%, оолитовый—0,8%, метаморфическій—0,46, а мѣлъ только 0,04%.

Конечно, должно быть разнообразно содержаніе фосфорной кислоты и въ почвахъ, происшедшихъ изъ разныхъ известняковъ и мергелей. Но вообще можно сказать, что известковыя и мергелистыя почвы фосфорною кислотою не бѣдны.

Часто почвы одной мѣстности, даже сосѣднихъ участковъ, а слѣдовательно, и одинаковаго происхоженія, весьма сильно разнятся между собою по содержанію фосфорной кислоты; такъ, въ рядѣ анализовъ Эльзасъ—Лотарингскихъ почвъ (Max Barth Kunstlichen Düngemittel s. 16—17) встрѣчаются такія, гдѣ содержаніе P_2O_5 доходитъ до 0,44%, зато въ другихъ найдены только слѣды, т.-е. менѣе 0,005% (среднее содержаніе 0,158%). Вообще же для почвъ, пригодныхъ для культуры, содержаніе P_2O_5 колеблется около 0,1%, доходитъ иногда до 0,5%, но только въ очень рѣдкихъ случаяхъ превышаетъ 1%. (Два образца почвъ изъ департамента Vaucluse дали содержаніе P_2O_5 въ 1,56 и 2,68%. См. Mulder Chemie d. Ackerkrume III, S. 341).

Что касается въ частности русскихъ почвъ, то, насколько можно заключить изъ имѣющихся анализовъ, среднее содержаніе растворимой въ кислотахъ фосфорной кислоты (P_2O_5) можно принять за 0,07—0,08% и вообще рѣдко переходящимъ за 0,1, но и рѣдко спускающимся ниже 0,05% (въ песчаныхъ почвахъ). Въ этомъ отношеніи и черноземы, вообще болѣе богатые питательными веществами, не особенно далеко ушли отъ сѣрыхъ сѣверныхъ почвъ (подзолистыхъ, глинистыхъ, суглинистыхъ и пр.), что и дало основаніе проф. Ильенкову назвать ихъ не столько богатыми, сколько тароватыми (актовая рѣчь въ Петровской Академіи въ 1872 г.).

Все же содержаніе P_2O_5 въ черноземахъ вообще выше, чѣмъ въ другихъ почвахъ. Если же принять во вниманіе, что въ большинствѣ анализовъ русскихъ почвъ для извлеченія фосфорной кислоты примѣнялась соляная кислота безъ нагрѣванія, при чемъ въ растворъ переходитъ не вся, а только часть ея, то среднее содержаніе нужно считать болѣе высокимъ, чѣмъ выше указанное, особенно для черноземовъ, гдѣ немалая часть фосфорной кислоты оказывается связанною именно съ органическимъ веществомъ. Такъ, по анализамъ пр. Шмидта (Физикохимич. изслѣдованія почвъ черноземной полосы Россіи) и Шешукова (Матеріалы по оцѣнкѣ земель Полтавской губ., вып. XVI, 249) среднее общее содержаніе фосфорной кислоты въ черноземахъ приходится принять не меньшимъ 0,15%, а наивысшее—ок. 0,3%. Старые анализы Германа и Петцольда даютъ для черноземовъ еще болѣе высокія цифры: 0,46 и даже 0,54% (См. Mulder, Chemie d. Ackerkrume III, 328 и 330). Неудивительно, если въ нѣкоторыхъ отдѣльныхъ случаяхъ будетъ найдено въ почвахъ и еще большее содержаніе P_2O_5, ибо во многихъ мѣстностяхъ черноземной и нечерноземной полосы Россіи встрѣчаются залежи фосфоритовъ, выходящія иногда на дневную поверхность, при чемъ отдѣльные кусочки фосфорита попадаются и въ пахатномъ слоѣ, напр. въ губерніяхъ Смоленской, (при д. Сѣщѣ, Бѣльской, Кочевѣ, по Энгельгардту), Курской, Симбирской (с. Знаменское Ардат. у.) и др. Въ одной изъ почвъ Тургайской области мною найдено 0.32% P_2O_5 и, кромѣ того, 3,5% камешковъ, крупнѣе 2 mm., которые оказались фосфоритомъ съ среднимъ содержаніемъ P_2O_5=14.8%.

Въ подпочвахъ содержаніе фосфорной кислоты всегда менѣе, чѣмъ въ почвахъ; вообще, по мѣрѣ углубленія постоянно падаетъ и иногда довольно быстро; исключенія рѣдки. Этотъ фактъ трудно поддается объясненію, если принять ученіе нашихъ геологовъ, что всякая почва есть продуктъ подстилающей ее горной породы, или, говоря проще, есть та же подпочва, только измѣнившаяся подъ вліяніемъ растеній, атмосферическихъ и другихъ дѣятелей, при чемъ вліяніе растеній выражается главнымъ образомъ въ накопленіи органическаго вещества, вліяніе же атмосферическихъ дѣятелей главнымъ образомъ въ извлеченіи дождевою и снѣговою водами растворимыхъ веществъ. По этому взгляду фосфорнокислый кальцій, въ видѣ котораго главнымъ образомъ фосфорная кислота

находится въ почвахъ, нѣсколько растворимый въ водѣ, содержащей углекислый газъ, подобно углекислымъ солямъ кальція и магнія, съ теченіемъ времени все болѣе и болѣе долженъ бы выщелачиваться изъ почвы и уноситься въ болѣе глубокіе слои. Такое выщелачиваніе и отложеніе въ болѣе глубокихъ слояхъ дѣйствительно и происходитъ, гдѣ имѣются къ тому подходящія условія, что подтверждается образованіемъ въ нѣкоторыхъ мѣстахъ подпочвенныхъ камней (ортштейновъ), часто содержащихъ значительныя количества фосфорной кислоты—до 5% и болѣе. Такимъ образомъ, верхніе слои земли вообще должны быть бѣднѣе, а не богаче фосфорною кислотою. Въ культурныхъ почвахъ обѣднѣніе должно итти значительно быстрѣе вслѣдствіе ежегоднаго уноса нѣкоторыхъ количествъ фосфорной кислоты урожаями хлѣбовъ. Въ дѣйствительности же наблюдается какъ разъ обратное: верхніе слои почвъ всегда богаче нижнихъ. Для черноземовъ этотъ фактъ можно бы объяснять такъ, что въ тѣ времена, когда въ верхнихъ слояхъ почвы происходило накопленіе органическихъ веществъ чрезъ неполное сгниваніе жившихъ здѣсь растеній, происходило одновременно накопленіе фосфорнокислыхъ солей вслѣдствіе того, что глубокоидущими корнями растеній значительныя количества фосфорной кислоты извлекались изъ подпочвы и выносились на поверхность въ надземныя части растеній; на счетъ этихъ количествъ и происходило обогащеніе почвы, при чемъ приростъ этотъ, конечно, долженъ быть всегда больше одновременной потери чрезъ выщелачиваніе атмосферными водами. Но почему же въ такомъ случаѣ не замѣчается того же самаго для калія, соединенія котораго даже въ большемъ количествѣ, чѣмъ фосфорная кислота, переходятъ въ растенія и выносятся на поверхность и точно такъ же стойко задерживаются почвой, а между тѣмъ количество калія по мѣрѣ углубленія въ почву и подпочву не только не убываетъ, а чаще возрастаетъ, или держится приблизительно на одномъ уровнѣ? (См. Физикохимическія изслѣдованія почвъ и подпочвъ черноземной полосы Россіи проф. Шмидта). Само собою разумѣется, что въ тѣхъ очень нерѣдкихъ случаяхъ, когда почва и подпочва рѣзко различаются по своему механическому и минералогическому составу, когда, напр., подъ слоемъ чернозема, подъ глинистой или суглинистой почвой залегаетъ почти чистый посокъ, или известнякъ, мергель и т. п., говорить о какихъ-либо соотно-

шеніяхъ въ содержаніи тѣхъ или другихъ веществъ, конечно, не приходится.

Опредѣленіе глинозема, окиси желѣза, марганца, извести и магнезіи.

Такъ какъ въ большинствѣ почвъ основаній этихъ бываетъ изрядное количество, то для ихъ опредѣленія берутъ солянокислой вытяжки такой объемъ, который бы отвѣчалъ 6—10, самое большее 15 граммамъ почвы, т.-е. 10—25 куб. раствора, приготовленнаго по описанному на стр. 57 способу. Во взятой порціи сначала выдѣляютъ и опредѣляютъ окись желѣза и глиноземъ вмѣстѣ съ фосфорною кислотою, изъ фильтрата же отъ нихъ послѣдовательно выдѣляютъ и опредѣляютъ марганецъ, известь и магнезію.

а) Опредѣленіе глинозема и окиси желѣза.

Отдѣленіе глинозема и окиси желѣза отъ другихъ основаній производятъ обыкновенно въ видѣ основныхъ или уксуснокислыхъ, или муравьинокислыхъ солей.

Выдѣленіе въ видѣ основныхъ уксуснокислыхъ солей наичаще производятъ уксуснонатровою солью, иногда же уксуснонамміачною.

При осажденіи уксуснонатровою солью прежде всего уничтожаютъ избытокъ кислоты содою, прибавляя растворъ ея малыми порціями къ холодному изслѣдуемому раствору, подъ конецъ по каплямъ,—до тѣхъ поръ, пока образующійся отъ соды осадокъ перестанетъ растворяться при усиленномъ взбалтываніи, и въ жидкости останется постоянная, не исчезающая отъ взбалтыванія муть, но растворъ все еще остается кислымъ [1]). Тогда къ сильно побурѣвшему раствору прибавляютъ такое количество крѣпкаго раствора уксуснонатровой соли, которое бы содержало 1—2 гр. сухой соли, сильно разбавляютъ кипящею водою и быстро доводятъ до кипѣнія на голомъ огнѣ или на сѣткѣ. Кипятятъ недолго. Осажденіе можно считать удачнымъ, если осадокъ быстро садится на дно, а не виситъ въ жидкости,—и жидкость быстро дѣлается

[1]) Если отъ излишка соды получится не муть, а осадокъ, то его необходимо растворить прибавленіемъ соляной кислоты по каплямъ.

прозрачной и безцвѣтной. Въ случаѣ недостатка уксуснокислой соли осадокъ осѣдаетъ медленно и растворъ остается окрашеннымъ. Въ случаѣ черезчуръ долгаго кипяченія осадокъ дѣлается слизистымъ, легко взмучивается, медленно осѣдаетъ и трудно промывается.

Отъ прибавленія уксуснокислой соли прежде всего, еще до нагрѣванія, выпадаетъ желтоватобѣлый осадокъ фосфорножелѣзной соли вслѣдствіе того, что соляная кислота, удерживавшая фосфорножелѣзную соль въ растворѣ, теперь замѣнилась уксусною ($NaC_2H_3O_2 + HCl = C_2H_4O_2 + NaCl$), которая уже этой соли не растворяетъ. Вмѣстѣ съ тѣмъ растворъ дѣлается краснобурымъ отъ образованія средней уксусножелѣзной соли: $Fe(C_2H_3O_2)_3$. При кипяченіи эта соль и такая же соль алюминія большимъ количествомъ воды разлагаются съ образованіемъ свободной уксусной кислоты и осадка основныхъ желѣзной и алюминіевой солей, напр. по слѣдующему уравненію:

$$Fe(C_2H_3O_2)_3 + 2H_2O = 2C_2H_4O_2 + Fe(OH)_2C_2H_3O_2.$$

При охлажденіи мало-по-малу начинается обратная реакція между основною солью и уксусной кислотой, отчего осадокъ начинаетъ понемногу вновь растворяться. Вотъ, почему необходимо отстанвать осадокъ при нагрѣваніи, напр., на пару, и какъ только жидкость достаточно освѣтлѣетъ, ее тотчасъ же сливаютъ чрезъ большой фильтръ, возможно быстрѣе (примѣняя слабое отсасываніе) [1]) промываютъ осадокъ сначала два-три раза декантаціей, потомъ на фильтрѣ все время кипящею водою, къ которой прибавлено немного уксуснокислаго натра.

[1]) При фильтрованіи съ отсасываніемъ необходимо, чтобы 1) фильтръ былъ приготовленъ изъ плотной шведской бумаги и совершенно плотно (безъ всякихъ пузырьковъ) прилегалъ къ стѣнкамъ воронки (воронка должна имѣть уголъ точно въ 60^0); 2) во избѣжаніе прорыва фильтра въ воронку подъ фильтръ должно вложить маленькій полый конусъ, приготовленный изъ тонкой платиновой пластинки (описаніе приготовленія и подробности см. у Фрезеніуса, Колич. анализъ, стр. 81. Изд. 1875 г. переводъ Тавилдарова); 3) воронка посредствомъ каучуковой пробки вставляется въ горло конической толстостѣнной колбы, которая соединяется съ разрѣжающимъ воздухъ приборомъ (водоструйный насосъ, аспираторъ и т. п.); 4) фильтрованіе начинаютъ при самомъ слабомъ разрѣженіи (2—3 mm. ртутнаго столба), и только подъ конецъ можно увеличить разрѣженіе до 5—10 сант.

Чтобы жидкость и осадокъ не успѣвали остывать въ самой воронкѣ, стеклянную воронку помѣщаютъ въ жестяную или мѣдную воронку (такъ называемую плантамуровскую, рис. 4) съ водою, нагрѣваемою горѣлкою. Еще удобнѣе нагрѣвать воронку паромъ, пропускаемымъ вокругъ воронки чрезъ коническую спираль, приготовленную изъ свинцовой трубочки, какая употребляется для воздушныхъ звонковъ [1]).

Промываніе окончено, когда отмыты всѣ хлористые металлы (проба азотнокислымъ серебромъ въ части фильтрата, сильно подкисленнаго азотною кислотою).

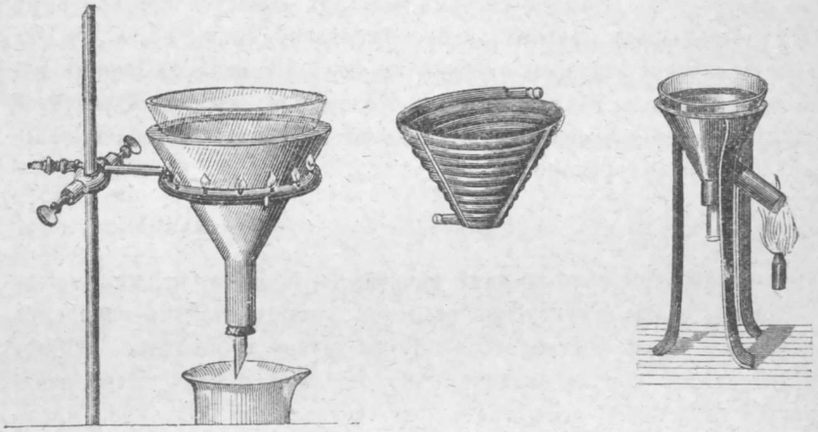


Рис. 4. Воронки и спираль для горячаго фильтрованія.

Въ тѣхъ же условіяхъ и съ соблюденіемъ тѣхъ же предосторожностей производятъ осажденіе окисей уксуснoамміачною или муравьинонатровою солью. Осадокъ основныхъ муравьинокислыхъ солей болѣе плотенъ и легче промывается, чѣмъ уксуснокислыхъ солей.

Осажденіе уксуснoамміачною солью производятъ въ томъ случаѣ, когда хотятъ изъ той же порціи опредѣлить и щелочи (по выдѣленіи извести, магнезіи и пр.). Въ такомъ случаѣ нужно брать значительно большую порцію солянокислаго раствора, от-

1) Такую спираль приготовляютъ обертываніемъ трубочки вокругъ обыкновенной стеклянной воронки желаемой величины. Чтобы обороты спирали не расходились, ихъ мѣстами спаиваютъ при помощи легкоплавкаго сплава. Такія спирали изъ мѣдной трубочки имѣются въ продажѣ.

вѣчающую по крайней мѣрѣ 50 гр. почвы, что собственно, очень неудобно, такъ какъ изъ столь большой порціи раствора получится столь громадный осадокъ основныхъ солей, что промыть его будетъ почти невозможно. Кромѣ того, изъ фильтрата отъ основныхъ уксуснокислыхъ солей приходится въ этомъ случаѣ выдѣлять марганецъ не въ видѣ перекиси, какъ это обыкновенно практикуется, а въ видѣ сѣрнистаго марганца (сѣрнистымъ аммоніемъ), что крайне непріятно и трудно выполнимо, потому что сѣрнистый марганецъ, осажденный при соблюденіи всѣхъ предосторожностей, отфильтровывается и промывается всегда крайне медленно, всегда проходитъ нѣсколько сквозь фильтръ, да кромѣ того отчасти и окисляется. При малыхъ количествахъ марганца въ почвахъ эти потери оказываются очень значительными. Предъ осажденіемъ уксуснoамміачною солью нейтрализовать кислый растворъ нужно уже не содою, а углеамміачною солью или амміакомъ въ тѣхъ же условіяхъ.

Послѣ выдѣленія въ осадокъ основныхъ уксуснокислыхъ солей растворъ долженъ быть ясно кислымъ. Въ противномъ случаѣ можетъ въ осадкѣ оказаться кальцій. Такъ какъ осадокъ отъ уксуснонатровой или муравьинонатровой соли всегда содержитъ примѣсь этихъ солей, и такъ какъ при осажденіи всегда въ осадокъ увлекается небольшія количества марганца и извести, то для его очищенія приходится съ фильтра смыть въ стаканъ, растворить при нагрѣваніи въ небольшомъ избыткѣ соляной кислоты, отфильтровать отъ волоконъ бумаги и небольшихъ хлопьевъ кремнекислоты (которая всегда оказывается здѣсь) и вновь осадить окиси желѣза и алюминія при кипяченіи (лучше въ большой фарфоровой чашкѣ) возможно малымъ избыткомъ амміака.

Хорошо промытый горячею водою и такимъ образомъ вполнѣ очищенный осадокъ окисей желѣза и алюминія (вмѣстѣ съ фосфорною кислотою) высушивается, переноситься въ платиновый тигель (объемъ осадка при высушиваніи чрезвычайно уменьшается), прокаливается вмѣстѣ съ золою фильтра и взвѣшивается. Вычитая изъ полученнаго вѣса заранѣе опредѣленный вѣсъ фосфорной кислоты (P_2O_5), узнаютъ сумму окисей алюминія и желѣза.

Въ виду того, что большее или меньшее содержаніе въ почвахъ окисей желѣза и алюминія и опредѣленіе ихъ количествъ для сельскаго хозяйства не имѣетъ значенія, то часто этимъ и закан-

чиваютъ опредѣленіе, т.-е. не опредѣляютъ въ отдѣльности количества той и другой окиси. Кромѣ того, если не гонятся за большою точностью, то для опредѣленія суммы окисей высушиваютъ и прокаливаютъ прямо осадокъ основныхъ уксуснокислыхъ или муравьинокислыхъ солей (безъ растворенія въ соляной кислотѣ и безъ осажденія амміакомъ), нужно только высушенный осадокъ сначала прокалить весьма слабо въ закрытомъ тиглѣ (для удаленія воды и разрушенія органическаго вещества), а потомъ въ открытомъ и поставленномъ накось (при полномъ доступѣ воздуха) прокалить сильно для полнаго сжиганія углерода и для окисленія отчасти возстановившейся окиси. Послѣ прокаливанія измельчить въ агатовой ступкѣ, промыть горячею водою и вновь прокалить и взвѣсить. Результаты—немного выше.

Если хотятъ опредѣлить отдѣльно какъ количество глинозема, такъ и окиси желѣза, то поступаютъ наичаще такимъ образомъ: прокаленный и взвѣшенный осадокъ окисей въ томъ же платиновомъ тиглѣ обливаютъ крѣпкою сѣрою кислотою, разбавленною пополамъ водою, и очень продолжительное время нагрѣваютъ на слабомъ огнѣ такъ, чтобы жидкость поддерживалась въ постоянномъ, весьма слабомъ, кипѣніи, при чемъ для предохраненія отъ разбрызгиванія и для наблюденія за кипѣніемъ тигель прикрываютъ часовымъ стеклышкомъ. Если окиси не были слишкомъ сильно прокалены, то чрезъ часъ-два удается достигнуть того, что осадокъ расползется въ сѣрной кислотѣ въ полужидкую массу. Когда это достигнуто, все переливаютъ въ небольшую колбочку (чрезъ воронку), 150—200 куб. с. вмѣстимостью, обмываютъ тигель и воронку водою, прибавляютъ еще крѣпкой сѣрной кислоты (5 куб. сант.) и продолжаютъ кипятить въ колбочкѣ до тѣхъ поръ, пока все, за исключеніемъ небольшихъ хлопьевъ кремнекислоты (отъ фильтра, изъ стекла, реактивовъ), растворится. Послѣ этого, если нужно, разбавляютъ нѣсколько водой (если вода выкипѣла), опускаютъ палочку чистаго цинка такой величины, чтобы не болѣе половины ея могло раствориться во взятой сѣрной кислотѣ. Колбочку для устраненія доступа воздуха затыкаютъ пробкой, въ которую вставлена коротенькая стеклянная трубочка, съ каучуковымъ клапаномъ [1]).

[1]) Клапанъ приготовляется изъ узенькой каучуковой трубочки 6—7 сант. длины, въ срединѣ которой острымъ ножемъ дѣлается долевой прорѣзъ не

Колбочку ставятъ наклонно для того, чтобы брызги раствора не попадали на пробку и въ клапанъ, а попадали бы на стѣнки колбочки; колбочку нагрѣваютъ весьма осторожно до кипѣнія и кипятятъ до полнаго почти прекращенія выдѣленія водорода, т.-е. до полнаго перехода сѣрной кислоты въ сѣрноцинковую соль. Послѣ этого даютъ колбочкѣ охладиться (охлаждаютъ холодной водой), открываютъ пробку, вынимаютъ остатокъ цинка, обмываютъ его и, прибавивши немного сѣрной кислоты, титруютъ хамелеономъ до появленія розоваго окрашиванія, не исчезающаго въ теченіе 3—5 минутъ. Титръ хамелеона устанавливается по желѣзу (фортепьянная проволока), или по соли Мора [$FeSO_4.(NH_4)_2SO_4.6H_2O$; содержитъ точно $^1/_7$ желѣза] такъ, чтобы 1 куб. сант. хамелеона отвѣчалъ 5 — 6 милиграммамъ металлическаго желѣза. По количеству употребленнаго хамелеона разсчитываютъ количество желѣза, а умноженіемъ его на 2,857 опредѣляютъ количество окиси въ осадкѣ; по разности же (за вычетомъ $Fe_2O_3+P_2O_5$)—узнаютъ количество глинозема. Конечно, опредѣленіе глинозема по разности нельзя считать очень точнымъ, такъ какъ ошибки всѣхъ опредѣленій падаютъ на него, но за неимѣніемъ лучшихъ и болѣе удобныхъ способовъ приходится довольствоваться этимъ.

Раствореніе прокаленныхъ окисей желѣза и глинозема совершается весьма медленно; удобнѣе, поэтому, возстановить окись желѣза прокаливаніемъ въ струѣ водорода, растворить въ слабой сѣрной кислотѣ безъ доступа воздуха (въ атмосферѣ водорода или углекислаго газа) и протитровать. Такъ какъ весь осадокъ изъ тигля вынуть трудно (прилипаетъ нѣсколько къ стѣнкамъ), а въ самомъ тиглѣ произвести возстановленіе неудобно, то приходится часть осадка перемѣстить въ платиновую или фарфоровую лодочку, опредѣлить вѣсъ этой части, вставить лодочку въ стеклянную

болѣе 1 сант. длины; одинъ конецъ трубочки затыкается наглухо кусочкомъ стеклянной палочки, а другой надѣвается на стеклянную трубочку, вставленную въ пробку. Прорѣзъ даетъ возможность парамъ и газамъ безъ большого труда выходить изъ колбы, но при уменьшеніи внутренняго давленія (когда прекращается кипяченіе или выдѣленіе газа) прорѣзъ закрывается, и сама трубочка спадается такъ плотно, что воздухъ проникнуть внутрь никакъ не можетъ. Еще лучше такіе клапаны приготовлять изъ имѣющихся въ продажѣ коротенькихъ каучуковыхъ трубочекъ, закрытыхъ съ одного конца.

тугоплавкую трубку и при нагрѣваніи, сначала слабомъ, подъ конецъ весьма сильномъ, пропускать чрезъ трубку струю чистаго сухаго водорода. По возстановленіи трубкѣ и лодочкѣ съ веществомъ даютъ охладиться въ токѣ водорода. Охладившуюся лодочку быстро бросаютъ въ колбу (съ толстымъ дномъ) съ прокипяченной и охлажденной въ струѣ водорода или углекислаго газа слабой сѣрной кислотой; желѣзо растворяется весьма быстро; его титруютъ хамелеономъ.

Для опредѣленія желѣза и глинозема иногда поступаютъ и такъ, что промытый, но еще влажный осадокъ основныхъ уксуснокислыхъ или муравьинокислыхъ солей растворяютъ въ слабой соляной кислотѣ, дѣлятъ на двѣ части, въ одной изъ нихъ опредѣляютъ сумму окисей + фосфорная кислота осажденіемъ амміакомъ, высушиваніемъ, прокаливаніемъ и взвѣшиваніемъ; другую выпариваютъ съ слабой сѣрной кислотой (избытокъ) до полнаго удаленія летучихъ кислотъ, возстановляютъ цинкомъ и титруютъ хамелеономъ. Но вмѣсто дѣленія осадка на части, проще взять нѣкоторый опредѣленный объемъ солянокислой вытяжки изъ запаса, выпарить съ избыткомъ сѣрной кислоты, возстановить и протитровать.

Если солянокислая вытяжка изъ почвы была приготовлена при нагрѣваніи, то въ растворъ иногда переходятъ замѣтныя количества титановой кислоты, часть которой выдѣляется и отфильтровывается вмѣстѣ съ кремнекислотой, часть же, притомъ наибольшая, вмѣстѣ съ глиноземомъ и окисью желѣза выпадаетъ въ осадокъ при осажденіи уксуснонатровою солью. Выдѣлить изъ этого осадка титановую кислоту—задача далеко не легкая. Проще всего осадокъ окисей желѣза, аллюминія вмѣстѣ съ фосфорной и титановой кислотой прокаливать въ платиновой лодочкѣ и взвѣсить; затѣмъ прокалить его въ струѣ водорода, возстановившееся желѣзо извлечь слабою азотною кислотою (1%), остатокъ (глиноземъ, фосфорная и титановая кислота) послѣ взвѣшиванія въ платиновомъ тиглѣ сплавить съ кислымъ сѣрнокислымъ каліемъ, сплавъ продолжительное время размачиватьвъ холодной водѣ, нейтрализовать содой до слабо-кислой реекціи, развести сильно водою и кипятить въ фарфоровой чашкѣ, добавляя испаряющуюся воду, до полнаго выдѣленія титановой кислоты. Ее, послѣ отстаиванія, отфильтровываютъ и промываютъ до полнаго удаленія сѣрной

кислоты, затѣмъ прокаливаютъ и взвѣшиваютъ. Если количество фосфорной кислоты опредѣлено заранѣе, то по разности можно опредѣлить количество глинозема; въ противномъ случаѣ глиноземъ осаждается амміакомъ изъ фильтрата по выдѣленіи титановой кислоты, промывается, прокаливается и взвѣшивается.

b) Выдѣленіе и опредѣленіе марганца.

Наиболѣе удобно выдѣлять марганецъ изъ уксуснокислаго раствора (при избыткѣ уксуснонатровой соли) въ видѣ перекиси хлоромъ или бромомъ по уравненію:

$$Mn(C_2H_3O_2)_2 + 2NaC_2H_3O_2 + Cl_2 + 3H_2O = 2NaCl + 4C_2H_4O_2 + MnO_2.H_2O$$

(Одновременно образуется и хлорноватистонатровая соль:

$$2Na\ C_2H_3O_2 + Cl_2 + H_2O = NaCl + NaClO + 2C_2H_4O_2).$$

Удобнѣе производить осажденіе хлоромъ, чѣмъ бромомъ, потому что отъ хлора получается болѣе плотный, быстрѣе осѣдающій и легче промывающійся осадокъ; операція и приборъ менѣе сложны. Нужно только избѣгать присутствія въ растворѣ амміачныхъ солей, иначе осажденіе неполное.

Осажденіе перекиси хлоромъ производятъ въ такомъ порядкѣ. Растворъ и промывныя воды по отдѣленіи основныхъ солей окиси желѣза и алюминія, содержащіе обыкновенно избытокъ уксуснокислаго натра, сгущаютъ до небольшаго объема выпариваніемъ, при чемъ иногда выдѣляются студенистыя буроватыя хлопья прошедшихъ чрезъ фильтръ глинозема и окиси желѣза; ихъ отфильтровываютъ, промываютъ и присоединяютъ къ главному осадку. Очищенный растворъ собираютъ въ стаканчикъ, если нужно, прибавляютъ уксуснонатровой соли и подкисляютъ уксусной кислотой, если онъ нейтраленъ (случайно былъ выпаренъ досуха), нагрѣваютъ въ водяной ваннѣ до 60—70° и пропускаютъ въ теченіе 10—15 минутъ при продолжающемся нагрѣваніи небыструю струю очищеннаго хлора до тѣхъ поръ, пока растворъ не начнетъ сильно пахнуть имъ. Прекращаютъ пропусканіе хлора, нагрѣваютъ жидкость до кипѣнія и кипятятъ до полнаго удаленія запаха хлора, прибавивши подъ конецъ 2—3 капли чистаго спирта для разрушенія образовавшейся марганцовой соли (розовый цвѣтъ раствора). Образовавшійся буроваточерный осадокъ водной перекиси марганца, послѣ отстаиванія, отфильтровываютъ чрезъ маленькій фильтръ

и промываютъ горячей водой. Фильтратъ отъ перекиси марганца слѣдуетъ испытать на полноту осажденія новымъ пропусканіемъ хлора при 70°, предварительно прибавивши нѣкоторое количество уксуснонатровой соли [1]).

Хорошо промытый осадокъ перекиси марганца, если онъ достаточно великъ, нельзя прямо прокаливать и взвѣшивать, потому что въ немъ всегда задерживается нѣкоторое количество щелочныхъ солей; поэтому, высушивши осадокъ перекиси, его переносятъ въ коническую колбочку, фильтръ сжигаютъ, пепелъ бросаютъ въ ту же колбочку и, вставивши воронку, приливаютъ соляной кислоты, кипятятъ до полнаго удаленія хлора. Полученный растворъ профильтровываютъ въ фарфоровую чашечку, выпариваютъ досуха, растворяютъ въ небольшомъ количествѣ воды и осаждаютъ марганецъ въ видѣ углекислой соли при кипяченіи возможно малымъ избыткомъ углекислаго натрія, прибавляя его въ кипящую жидкость по каплямъ. Осажденіе окончено, коль скоро жидкость сдѣлается замѣтно щелочной (капля раствора на красной лакмусовой бумажкѣ начнетъ давать синеватое пятно). Жидкость съ осадкомъ кипятятъ еще нѣсколько минутъ, сливаютъ жидкость, осадокъ нѣсколько разъ кипятятъ съ водою, каждый разъ удаляя её и прибавляя новую, окончательно промываютъ на фильтрѣ кипяткомъ. Фильтратъ выпариваютъ досуха въ фарфор. чашкѣ и, если при этомъ покажутся темныя пятна (закись—окись марганца), то ихъ отфильтровываютъ, промываютъ и присоединяютъ къ первому осадку. Оба осадка, первый и второй, высушиваютъ и прокаливаютъ нѣсколько разъ при полномъ доступѣ воздуха (чтобы перевести углекислый марганецъ въ закись—окись $= Mn_3O_4$) до постоянства въ вѣсѣ. Изъ вѣса полученной закись—окиси вычисляютъ количество закиси черезъ умноженіе на 0,93.

Вмѣсто соды осажденіе марганца можно производить углеамміачною солью въ небольшомъ избыткѣ; послѣ осажденія стаканчикъ оставляютъ на 12 часовъ въ тепломъ мѣстѣ, выдѣлившійся углекислый марганецъ отфильтровываютъ, промываютъ горячей водой и пр.

Если же отъ хлора осадокъ перекиси марганца малъ, какъ то

[1]) Уксуснонатровая соль часто имѣетъ щелочную реакцію; растворъ ея необходимо нейтрализовать уксусной кислотой.

бываетъ обыкновенно при анализѣ почвъ,—то, не высушивая его, а только прожавши въ пропускной бумагѣ, бросаютъ въ платиновый тигель, разрушаютъ бумагу осторожнымъ прокаливаніемъ въ закрытомъ тиглѣ, на всякій случай смачиваютъ остатокъ двумя—тремя каплями раствора щавелевой кислоты (чтобы поскорѣе перевести перекись марганца въ закись), сжигаютъ фильтръ при полномъ доступѣ воздуха и при слабомъ накаливаніи и взвѣшиваютъ. Затѣмъ, смочивши водой, испытываютъ красной бумажкой, имѣетъ ли растворъ щелочную реакцію. Если имѣетъ, то осадокъ нужно прокипятить съ водой, отфильтровать чрезъ новый маленькій фильтръ, промыть вновь кипящею водою, высушить, прокалить при полномъ доступѣ воздуха и взвѣсить Mn_3O_4.

При осажденіи марганца б р о м о м ъ (для отдѣленія отъ извести и магнезіи изъ фильтрата по выдѣленіи желѣза и алюминія) растворъ не сгущаютъ (растворъ долженъ быть сильно разведенъ), а сильно пересыщаютъ чистымъ амміакомъ, несодержащимъ углекислаго амміака (иначе осядетъ $CaCO_3$). Осажденіе марганца производятъ въ конической колбѣ, заткнутой пробкой съ двумя отверстіями; чрезъ одно проходитъ доходящая до дна газоприводная трубка, чрезъ другое—коротенькая газоотводная. Чрезъ растворъ пропускаютъ воздухъ, насыщенный парами брома,— пропущенный предварительно чрезъ стклянку Дрекселя, въ которой находится немного брома и воды. Пропусканіе паровъ брома продолжаютъ до тѣхъ поръ (минутъ 15 — 20), пока темнокоричневыя хлопья перекиси марганца не опадутъ на дно и жидкость не сдѣлается желтоватой (при проходящемъ свѣтѣ). По окончаніи осажденія жидкость должна оставаться все еще сильно амміачной, и только въ этомъ случаѣ можно разсчитывать на полное осажденіе марганца и на то, что не образуется бромистаго азота. Когда осажденіе окончено, для уничтоженія избытка брома чрезъ жидкость минутъ 15 — 20 пропускаютъ воздухъ, насыщенный амміакомъ, для чего стклянку съ бромомъ замѣняютъ стклянкою съ крѣпкимъ амміакомъ. По отстаиваніи осадка, его отфильтровываютъ, промываютъ холодной водой и далѣе съ перекисью поступаютъ такъ же, какъ и при осажденіи хлоромъ.

Болѣе простой и скорый способъ выдѣленія марганца приливаніемъ бромной воды или нѣсколькихъ капель брома въ нагрѣ-

тый до 60—70° растворъ уксуснокислыхъ солей считается неудовлетворительнымъ, хотя и практикуется нерѣдко.

Вмѣсто паровъ брома марганецъ въ видѣ перекиси можно выдѣлять изъ амміачнаго раствора растворомъ перекиси водорода.

c) Выдѣленіе и опредѣленіе извести.

Фильтратъ и промывныя воды отъ перекиси марганца сгущаютъ выпариваніемъ, прибавляютъ амміака, если растворъ былъ кислый, и изъ кипящей жидкости выдѣляютъ известь крѣпкимъ растворомъ щавелевоамміачной соли въ избыткѣ. По прибавленіи достаточнаго количества щавелевокислаго амміака жидкость съ осадкомъ ($CaC_2O_4.H_2O$) кипятятъ еще нѣкоторое время при постоянномъ помѣшиваніи стеклянной палочкой, даютъ нѣсколько отстояться и производятъ пробу на полноту осажденія тою же солью. Для отстаиванія и полнаго выдѣленія оставляютъ въ тепломъ мѣстѣ не менѣе, какъ на 12 часовъ. Затѣмъ отфильтровываютъ, промываютъ нѣсколько разъ декантаціей горячей водой, окончательно на фильтрѣ.

Такъ какъ въ осадокъ переходитъ нѣкоторое количество магнезіи, то несполна промытую (декантаціей) щавелевокислую известь въ стаканчикѣ растворяютъ въ соляной кислотѣ при нагрѣваніи и вновь выдѣляютъ въ осадокъ прибавленіемъ избытка амміака и небольшого количества щавелевоамміачной соли. Послѣ двѣнадцатичасового отстаиванія отфильтровываютъ чрезъ тотъ же фильтръ, промываютъ сначала декантаціей, окончательно на фильтрѣ кипящей водою.

Послѣ высушиванія осадокъ переносятъ въ платиновый тигель, бросаютъ туда же золу фильтра и все вмѣстѣ въ закрытомъ тиглѣ прокаливаютъ сначала весьма осторожно для выдѣленія воды и окиси углерода ($CaC_2O_4 = CaCO_3 + CO.$), а затѣмъ весьма сильно на паяльной лампѣ въ теченіе 10—20 минутъ (смотря по степени жара и по количеству осадка) для переведенія углекислой соли въ окись: $CaCO_3 = CaO + CO_2$. Послѣ взвѣшиванія, прокаливаніе повторяютъ разъ и даже два, минутъ по 10—5, до постоянства въ вѣсѣ.

d) Опредѣленіе магнезіи.

Къ фильтрату отъ щавелевокислаго кальція, сгущенному до возможно малаго объема, по охлажденіи прибавляютъ $^1/_3$ по объему 10%-го амміака, а затѣмъ — фосфорноамміачной соли (или фосфорно-амміачно-натровой) въ нѣкоторомъ избыткѣ. Тщательно переболтавъ стеклянной палочкой, не касаясь стѣнокъ стакана, даютъ жидкости нѣсколько отстояться и затѣмъ производятъ пробу на полноту осажденія: чистой палочкой берутъ каплю прозрачной жидкости и вносятъ въ смѣсь хлористаго аммонія, магнія и амміака (въ магнезіальную микстуру) въ пробиркѣ; долженъ получиться чрезъ нѣкоторое время кристаллическій осадокъ, если для осажденія магнія было прилито достаточное количество фосфорной соли. Послѣ 12-ти часоваго отстаиванія въ прохладномъ мѣстѣ кристаллическій осадокъ фосфорно-амміачно - магнезіальной соли, $MgNH_4PO_4.6H_2O$, отфильтровывается, промывается и переводится прокаливаніемъ въ пирофосфорную соль, $Mg_2P_2O_7$, какъ описано при опредѣленіи фосфорной кислоты на стр. 72.

Изъ вѣса $Mg_2P_2O_7$ узнаютъ вѣсъ магнезіи (MgO) черезъ умноженіе на 0.36.

Такъ какъ при выдѣленіи желѣза, глинозема, марганца и извести приходится прибавлять много различныхъ солей, то въ растворѣ къ опредѣленію магнія накопляется ихъ такое количество, что объемъ раствора всегда бываетъ значительный, а фосфорно-амміачно-магнезіальная соль замѣтно растворима въ водѣ и растворахъ амміачныхъ солей. Поэтому, для уменьшенія ошибки отъ растворимости, къ количеству найденнаго пирофосфорнаго магнія слѣдуетъ прибавлять по 1 милиграмму на каждые 100 куб. сант. раствора и промывной жидкости.

Желѣзо, алюминій и марганецъ въ растеніяхъ.

Изъ этихъ элементовъ только желѣзо безусловно необходимо для жизни и развитія растеній: при недостаткѣ его хлорофильныя растенія не образуютъ хлорофила, дѣлаются блѣдными и гибнутъ, хотя въ составъ хлорофила желѣзо и не входитъ. Оказывается, что и безхлорофильныя не могутъ обходиться безъ желѣза, такъ

какъ оно необходимо для образованія клѣточныхъ ядеръ,—образованій, съ которыми связаны всѣ функціи клѣтки, а слѣдовательно, и всего растенія. По Стоклазу, въ растеніяхъ, какъ и въ крови животныхъ, желѣзо входитъ въ составъ гематогена,—вещества, въ наибольшемъ количествѣ скопляющагося въ зародышѣ (иногда бѣлкѣ) сѣмянъ. При прорастаніи сѣмянъ гематогенъ идетъ на образованіе клѣточныхъ ядеръ; вскорѣ же онъ израсходывается, и для образованія новыхъ количествъ его желѣзо начинаетъ поступать въ растенія изъ почвы; при недостаткѣ желѣза клѣточныхъ ядеръ не образуется, прекращается размноженіе клѣтокъ, разстраиваются и всѣ отправленія организма.

Алюминій и марганецъ считаются ненужными растеніямъ, но постоянно присутствуютъ въ нихъ, хотя и въ очень малыхъ количествахъ. Особенно мало бываетъ алюминія (количества алюминія, желѣза и марганца, какъ элементовъ нелетучихъ, опредѣляются въ золѣ растеній) и такъ мало, что при анализахъ золы опредѣленіемъ его (алюминія) обыкновенно пренебрегаютъ, и количество глинозема въ таблицахъ не показываютъ; если же опредѣляютъ, то считаютъ его случайною примѣсью, происшедшею отъ загрязненія растеній почвою, пылью и пр. Но въ нѣкоторыхъ растеніяхъ количества алюминія такъ велики, что принять ихъ за случайныя примѣси уже никакъ невозможно. Такъ, въ золѣ плаунов разными изслѣдователями было найдено отъ 20 до 57% Al_2O_3 [1]). Въ меньшихъ количествахъ, но все же очень почтенныхъ (до 2% и болѣе), глиноземъ найденъ въ золѣ вереска, лишайниковъ, папортниковъ, мховъ, хвойныхъ, винограда и многихъ другихъ. А если бы существовали болѣе легкіе и болѣе точные способы опредѣленія малыхъ количествъ глинозема въ присутствіи желѣза (не изъ разности, какъ обыкновенно), то, навѣрное, онъ былъ бы находимъ и опредѣляемъ гораздо чаще. Въ плаунахъ, а также въ плодахъ винограда, въ сокѣ березы глиноземъ находится въ видѣ уксуснокислой соли и въ плаунахъ въ такомъ большомъ количествѣ, что настойка изъ нихъ можетъ быть употребляема (и употреблялась прежде), какъ протрава въ красильномъ дѣлѣ.

Причина накопленія глинозема и солей его въ указанныхъ растеніяхъ, равно роль и значеніе его для жизни совершенно неизвѣстны.

1) E. Wolf, Asch. anal.

Марганцемъ точно такъ же очень часто пренебрегаютъ при анализахъ золы растеній, а между тѣмъ въ небольшихъ количествахъ (обыкновенно больше, чѣмъ желѣза) онъ находится едва ли не постоянно во всякой золѣ: темный, съ зеленымъ отливомъ, цвѣтъ золы, особенно, если посильнѣе прокалить ее, всегда указываетъ на присутствіе марганца (образованіе марганцовистощелочной соли). Наиболѣе значительно содержаніе марганца у лѣсныхъ деревьевъ, особенно у хвойныхъ (отъ 5 до 40% MnO вѣса золы). Наибольшее количество найдено было у бѣлой ели (до 0.7% сухого вещества въ корѣ и молодой древесинѣ). Много марганца и у водяныхъ растеній, особенно въ лепесткахъ. У морской водоросли Padina pavonia найдено было болѣе 8% вѣса сухого вещества.

Роль и значеніе марганца для жизни растеній неизвѣстны; считается, что растеніямъ онъ совсѣмъ ненуженъ, такъ какъ въ искусственныхъ условіяхъ удается выращивать вполнѣ нормальныя растенія безъ солей марганца въ питательныхъ смѣсяхъ. Но въ виду того, что марганецъ постоянно присутствуетъ въ золѣ растеній, а въ нѣкоторыхъ растеніяхъ скопляется въ очень значительныхъ количествахъ, можно думать, что онъ имѣетъ нѣкоторое значеніе и, можетъ быть, немаловажное. Есть указанія, что марганецъ необходимо присутствуетъ въ окислительныхъ неорганизованныхъ ферментахъ—оксидазахъ, напр. лакказѣ [1]); возможно,

1) Лакказа—одинъ изъ окислительныхъ ферментовъ, оксидазъ, найденный Бертраномъ въ сокѣ лакового дерева, изъ котораго приготовляютъ черный японскій лакъ. Въ небольшихъ количествахъ оксидазы находятся, по всей вѣроятности, во всѣхъ растеніяхъ (особенно много въ нѣкоторыхъ грибахъ) и притомъ во всѣхъ клѣткахъ; они производятъ легко окисленіе органическихъ веществъ (углеводовъ, пектиновыхъ веществъ, особенно таннина, пирогаллола и другихъ многоатомныхъ феноловъ) весьма быстро при доступѣ воздуха. Такъ, напримѣръ: свѣжій разрѣзъ яблока, свеклы, картофеля (особенно прорастающаго) на воздухѣ весьма быстро чернѣетъ именно подъ вліяніемъ оксидазы. Если же промывкой, или же нагрѣваніемъ до 73°, или дѣйствіемъ ядовитыхъ веществъ, напр., сѣрнистой кислотой, удалить или убить ферментъ, то потемнѣніе разрѣза не происходитъ. Не только сулема, синильная кислота и другія ядовитыя вещества, но даже желѣзный купоросъ не только задерживаютъ дѣйствіе фермента, но могутъ и убить его.

что окислительная способность этихъ ферментовъ и зависитъ отъ присутствія марганцовыхъ соединеній, такъ какъ соединенія марганца обладаютъ способностью, съ одной стороны переходить въ высшія степени окисленія, поглощая кислородъ, съ другой, при подходящихъ условіяхъ, раскисляться: отдавая кислородъ, окислять другія вещества, т.-е. служить какъ бы передатчикомъ, переносителемъ кислорода; такъ, по изслѣдованію Бетрана, въ присутствіи ничтожныхъ количествъ солей закиси марганца кислородомъ воздуха окисляются легко многія вещества (пирогаллолъ, гидрохинонъ), которыя сами по себѣ или совсѣмъ не окисляются, или окисляются медленно. Лёвъ и Азо нашли, что малыя количества марганца ускоряютъ ростъ растеній, и что сокъ растеній, воспитанныхъ въ присутствіи марганцовыхъ солей, даетъ болѣе сильныя реакціи на оксидазы и пероксидазы, чѣмъ сокъ растеній, выращенныхъ безъ марганца. Но сколько-нибудь значительныя количества марганца оказываютъ уже вредное дѣйствіе на растенія, именно: при этомъ исчезаетъ хлорофилъ.

Количество **желѣза** въ золѣ растеній обыкновенно столь ничтожно, что присутствіе его часто едва удается обнаружить, несмотря на высокую чувствительность употребляемыхъ къ тому реакцій. Среднее содержаніе окиси желѣза въ золѣ громаднаго большинства растеній будетъ 1—2%, при чемъ въ древесныхъ растеніяхъ среднее содержаніе нѣсколько выше, въ иглахъ хвойныхъ, напримѣръ, поднимается до 5%, въ отдѣльныхъ случаяхъ доходитъ до 12—13%. Во всякомъ случаѣ, содержаніе окиси желѣза ниже, чѣмъ закиси марганца.

Открываются оксидазы при помощи спиртового раствора гваяковой смолы: отъ оксидазъ этотъ растворъ синѣетъ.

Оксидазамъ приписываютъ весьма значительную роль при различныхъ жизненныхъ процессахъ: при прорастаніи, при дыханіи и пр. Именно: благодаря оксидазамъ, въ организмахъ легко и быстро, безъ замѣтнаго повышенія температуры, происходитъ окисленіе такихъ веществъ, которыя внѣ организма окисляются или только при высокой температурѣ, или такими энергичными окислителями, какъ хамелеонъ, хромовая кислота и т. п.

По изслѣдованіямъ Portier, Schmiedeberg'a, оксидазы широко распространены и въ животномъ царствѣ; и здѣсь играютъ столь же важную роль, какъ и въ растеніяхъ, напр., при окисленіи органическихъ веществъ въ крови. Наибольшее количество оксидазъ находится въ селезенкѣ, легкихъ, печени, щитовидной желѣзѣ; у молодыхъ животныхъ ихъ больше, чѣмъ у старыхъ.

Высокимъ содержаніемъ окиси желѣза выдѣляется зола листьевъ табака (до 13%, среднее—2%) и особенно чая (до 19%, среднее—5,5%).

Часто очень богата окисью желѣза зола болотныхъ растеній и у нѣкоторыхъ достигаетъ непомѣрныхъ величинъ, напр., въ рогатыхъ болотныхъ орѣхахъ (плоды растенія—Trapa natans) окиси желѣза было находимо до 69% вѣса золы. Нахожденіе такого непомѣрнаго количества желѣза сначала объясняли тѣмъ, что воды болотъ нерѣдко желѣзисты, содержатъ въ растворѣ углекислую соль закиси желѣза ($FeCO_3$), а иногда желѣзный купоросъ. Выдѣляющимся изъ растеній кислородомъ соединенія закиси переводятся въ окись, которая и отлагается на нихъ. Но потомъ оказалось, что окись желѣза находится не на поверхности растеній, а внутри тканей (напр., у болотныхъ орѣховъ въ кожурѣ) въ соединеніи съ дубильною кислотой (G. Thoms, Versuchs—St. zu Riga, 1898, 433). Но накопленіе дубильнокислаго желѣза въ растеніи есть явленіе не прижизненное, а посмертное, а именно: накопленіе происходитъ въ томъ случаѣ, если растеніе или часть его (напр., водяной орѣхъ) очень долго остается въ богатой желѣзомъ водѣ. Извѣстно, что дубильная кислота весьма трудно диффундируетъ изъ тканей, соли же желѣза (закиси) диффундируютъ несравненно легче; онѣ, проникая внутрь тканей и соединяясь съ дубильной кислотой, скопляются тамъ и производятъ ту интенсивно черную окраску, которою отличаются долго лежавшіе въ водѣ стволы дуба, какъ и оболочка болотныхъ орѣховъ. Въ золѣ чернаго дуба, долго лежавшаго въ водѣ, Томсомъ найдено 50,1 и 60,3% Fe_2O_3); въ свѣжихъ орѣхахъ Trapae nat. содержится 6,9% дубильной кислоты (Loc. cit.). Въ дубильной кислотѣ и лежитъ причина накопленія желѣза въ растеніяхъ.

Желѣзо, алюминій и марганецъ въ почвахъ.

Во всякихъ почвахъ, особенно же глинистыхъ и суглинистыхъ, глиноземъ, окиси желѣза и марганца присутствуютъ всегда въ значительныхъ количествахъ, но всегда въ видѣ соединеній, нерастворимыхъ въ водѣ. Наибольшее количество глинозема въ почвахъ находится въ видѣ глины, т.-е. нечистой водной кремнеки-

слой соли ($Al_2O_3 2SiO_2 . 2HO_2$ + примѣси); нерѣдко много бываетъ глинозема и въ видѣ неразлагаемыхъ кислотами силикатовъ (полевые шпаты, обломки горныхъ породъ, слюда и пр.); значительно меньше бываетъ свободнаго глинозема, растворимаго въ кислотахъ ($Al_2O_3 . H_2O$) и, наконецъ, въ видѣ цеолитовъ (см. стр. 18). Растворимыхъ солей глинозема въ почвахъ нѣтъ, и быть не можетъ, такъ какъ всѣ глиноземныя соли легко разлагаются водою и, имѣя кислый характеръ, весьма легко могутъ вступить въ реакцію съ всегда присутствующею въ почвахъ углекислою известью. Такимъ образомъ, всякая глиноземная растворимая соль, если бы и оказалась въ почвѣ, немедленно должна бы была перейти въ водную окись.

Водная окись алюминія, хотя и въ небольшихъ количествахъ, присутствуетъ въ почвахъ болѣе или менѣе постоянно, но очень трудно констатируется, такъ какъ при обработкѣ почвъ слабыми кислотами въ растворъ переходитъ не только она, но и глиноземъ цеолитовъ, расчетомъ же, по количеству кремнекислоты и цеолитныхъ основаній, опредѣлить безошибочно количества глинозема свободнаго и глинозема цеолитнаго почти невозможно. Для извлеченія и опредѣленія воднаго глинозема по Кнопу, почву взбалтываютъ со смѣсью винноаммiачной и щавелевоаммiачной солей (послѣдняя для удержанія въ осадкѣ извести), но, кажется, такая смѣсь дѣйствуетъ и на цеолиты. По Мюллеру извлеченіе глинозема производятъ кипяченіемъ съ растворомъ сегнетовой соли, при чемъ извлекается его обыкновенно крайне мало.

Хотя допустить существованіе въ почвахъ растворимыхъ соединеній глинозема почти невозможно, тѣмъ не менѣе при обработкѣ почвъ водою, а также въ почвенныхъ, ключевыхъ, дренажныхъ и т. п. водахъ присутствіе малыхъ количествъ глинозема констатируется почти постоянно. Переходъ глинозема въ водный растворъ возможенъ или подъ вліяніемъ органическихъ соединеній, напр., подъ вліяніемъ амміачныхъ солей органическихъ кислотъ, — или вслѣдствіе взаимодѣйствія съ нѣкоторыми солями водныхъ кремнеземистыхъ соединеній; напр., по Бишофу, растворъ гипса при встрѣчѣ съ кремнеглиноземными соединеніями можетъ дать кремнекислый кальцій и сѣрноглиноземную соль.

Наконецъ, въ ничтожныхъ количествахъ водный глиноземъ, именно свѣже выдѣленный, какъ и кремнекислота, растворимъ въ

водѣ. Поэтому, возможно, что глиноземъ поступаетъ въ растенія въ видѣ воднаго раствора, но возможно, что и сами растенія переводятъ его въ растворимое состояніе своими корневыми выдѣленіями. Углекислота, хотя и довольно прочно присоединяется къ глинозему (напр. при осажденіи глинозема изъ квасцовъ углекислымъ амміакомъ въ осадкѣ всегда много углекислоты), но растворенію его, а слѣдовательно, и переходу въ растенія не способствуетъ.

Желѣзо во всякихъ почвахъ присутствуетъ, хотя и въ меньшихъ, чѣмъ алюминій, все-таки въ очень значительныхъ количествахъ, 1 — 5% Fe_2O_3 и болѣе. Обыкновенно, чѣмъ глинистѣе почва, тѣмъ больше въ ней желѣза. Особенно богаты желѣзомъ почвы, образовавшіяся на мѣстѣ торфяниковъ; такія почвы часто имѣютъ ярко-красный охристый цвѣтъ даже безъ прокаливанія; прокаленныя же почвы всѣ и всегда оказываются болѣе или менѣе красными именно отъ окиси желѣза. Нѣкоторыя почвы тропическихъ и сутбропическихъ странъ, отличающіяся краснымъ, краснобурымъ или темнобурымъ цвѣтомъ (латериты), часто содержатъ окиси желѣза и болѣе 10%.

Въ почвахъ болѣе или менѣе рыхлыхъ, болѣе или менѣе проницаемыхъ для воздуха, а тѣмъ болѣе культурныхъ, хорошо разрыхленныхъ, желѣзо обыкновенно предполагается въ видѣ окисныхъ соединеній. Присутствіе закиси предполагается только въ болѣе глубокихъ слояхъ, лишенныхъ воздуха, а въ поверхностныхъ слояхъ только въ томъ случаѣ, если они сильно уплотнены, залиты водою и т. п., т.-е. когда доступъ воздуха затрудненъ. Такой взглядъ основывается на мнѣніи, что закись желѣза растворима въ почвенной водѣ, содержащей углекислоту, и что соли закиси желѣза очень вредны для растеній. Но въ виду той легкости, съ которой окись желѣза возстановляется, переводится въ закись органическими веществами, необходимо допустить присутствіе хотя бы небольшихъ количествъ закиси во всякихъ почвахъ, даже культурныхъ и хорошо провѣтриваемыхъ, особенно послѣ сильныхъ дождей. Само собою разумѣется, что закись при аэраціи быстро переходитъ въ окись.

Окись желѣза въ почвахъ находится въ видѣ гидратовъ. Свѣже образовавшійся гидратъ окиси желѣза студенистъ; заполняя промежутки между болѣе крупными частицами почвы, онъ долженъ

оказывать значительное сопротивленіе проникновенію воздуха и воды чрезъ почву, но вмѣстѣ съ тѣмъ и увеличивать задерживательную способность ея, т.-е. благопріятно или вредно измѣнять ея физическія и химическія свойства. Впрочемъ, высушенный на воздухѣ, подвергшійся замораживанію, и даже просто съ теченіемъ времени гидратъ окиси желѣза (какъ и гидратъ глинозема) измѣняетъ свои свойства: не измѣняясь въ составѣ (не теряя воды), онъ дѣлается болѣе плотнымъ, менѣе желатинообразнымъ (полимеризаціи); въ химическомъ отношеніи—становится менѣе измѣнчивымъ, труднѣе растворимымъ въ кислотахъ, и въ такомъ видѣ менѣе вліяетъ на измѣненіе физическихъ свойствъ почвы.

Кромѣ вліянія на физическія свойства почвъ, водная окись желѣза оказываетъ значительное вліяніе и на химическія свойства, именно—на поглотительную способность: гидратъ окиси желѣза во влажномъ состояніи въ большихъ количествахъ поглощаетъ и съ значительною силою удерживаетъ (не образуя химически опредѣленныхъ соединеній) различные газы, въ особенности амміакъ и углекислоту.

Изъ солей окиси желѣза въ почвахъ предполагается существованіе фосфорнокислой соли и то только въ томъ случаѣ, если почва бѣдна углекислою известью (см. изслѣдованія Костычева стр. 90).

Въ части, не растворимой въ кислотахъ, окись желѣза можетъ быть въ составѣ нѣкоторыхъ минераловъ, попадающихся въ почвахъ (авгитъ, ортоклазъ, лабрадоръ). Впрочемъ, въ этой части несравненно больше бываетъ закиси, чѣмъ окиси желѣза такъ какъ закись желѣза входитъ въ составъ очень многихъ минераловъ, не рѣдкихъ и въ почвахъ. именно: въ составъ авгита, роговой обманки, черной слюды и пр.; находится и въ обломкахъ всѣхъ почти горныхъ породъ: гранита, гнейса, діорита, діабаза, трахита и пр.

Нѣкоторыя другія соединенія закиси желѣза нерѣдки въ почвахъ, особенно въ почвахъ болотныхъ, торфянистыхъ. Здѣсь на небольшой глубинѣ часто встрѣчаются прослойки синей глины, содержащей много вивіанита ($Fe_3(PO_4)_2.8H_2O$); на осушенныхъ болотахъ встрѣчаются значительныя отложенія креновокислой закиси желѣза. Соединенія эти растворимы только въ кислотахъ.

Наконецъ, желѣзо встрѣчается, опять-таки въ почвахъ кислыхъ, болотныхъ, и въ видѣ растворимыхъ въ водѣ солей закиси: желѣзнаго купороса, углекислаго желѣза ($FeCO_3$, растворимаго при помощи CO_2).

Марганецъ и въ рудахъ, и въ почвахъ всегда сопровождаетъ желѣзо: чѣмъ больше въ почвѣ желѣза, тѣмъ больше и марганца, но, конечно, желѣза всегда во много разъ больше.

Общее количество марганца, опредѣленное въ видѣ MnO, въ рѣдкихъ случаяхъ достигаетъ 1 — 2 десятыхъ долей процента, чаще нѣсколько сотыхъ (0,03 — 0.07%) и притомъ большая часть его оказывается растворимою въ кислотахъ, т.-е. большая часть находится въ почвахъ или въ видѣ углекислой соли закиси ($MnCO_3$), или въ видѣ наиболѣе постоянной закись - окиси, $Mn_3O_4.H_2O$, и только весьма небольшая часть входитъ въ составъ минераловъ, не разлагаемыхъ кислотами.

Кальцій и магній въ растеніяхъ.

Кальцій и магній безусловно необходимы для развитія и жизни всѣхъ высшихъ и низшихъ хлорофильныхъ растеній. Недостатокъ кальція въ почвахъ или искуственныхъ питательныхъ смѣсяхъ обнаруживается гораздо раньше недостатка всѣхъ другихъ элементовъ: ростокъ прекращаетъ свой ростъ значительно раньше использованія запасныхъ питательныхъ веществъ сѣмени. Повидимому, и безхлорофильныя растенія обходиться безъ кальція и магнія, по крайней мѣрѣ безъ магнія, не могутъ. Но какую роль соли этихъ элементовъ играютъ въ жизни растеній, съ какими функціями организма онѣ связаны, остается еще невыясненнымъ. На этотъ счетъ существуютъ только болѣе или менѣе вѣроятныя предположенія, основанныя главнымъ образомъ на распредѣленіи ихъ по различнымъ органамъ.

Кальцій въ наибольшемъ количествѣ скопляется въ зеленыхъ частяхъ растеній и болѣе всего—въ растеніяхъ съ сильно развитою листвою: табакѣ, картофелѣ, мотыльковыхъ; въ свѣжихъ, зеленыхъ листьяхъ его значительно больше, чѣмъ увядшихъ, отжившихъ. Наименьшія количества кальція наблюдаются въ сѣменахъ, особенно у злаковъ, въ клубняхъ и корняхъ, т. е. въ резервуарахъ запасныхъ питательныхъ веществъ. Отсюда дѣлается заклю-

ченіе, что соли кальція играютъ важную роль при образованіи органическихъ веществъ въ хлорофильныхъ зернахъ (углеводовъ, особенно крахмала), при передвиженіяхъ образовавшагося пластическаго матеріала и при превращеніяхъ его въ матеріалъ строительный (крахмала въ клѣтчатку), но не связаны ни съ отложеніемъ, ни съ превращеніямъ запасныхъ питательныхъ веществъ.

Въ растеніяхъ кальцій бываетъ связанъ очень часто съ различными кислотами. Такъ въ клѣточномъ сокѣ встрѣчаются небольшія количества хлористаго и азотнокислаго кальція. Но гораздо интереснѣе нахожденіе въ растеніяхъ кристалловъ сѣрнокислаго (у нѣкоторыхъ водорослей) и, несравненно чаще,—углекислаго кальція (цистолиты у крапивныхъ и др.). Иногда углекислый кальцій выполняетъ ткани, преимущественно у очень старыхъ растеній (клена, вяза и др.), а водоросли сем. Corallineae такъ пропитытаются имъ, что становятся похожими на кораллы, окамѣнѣваютъ (Lithotamnion).

Но гораздо чаще кальцій бываетъ соединенъ съ органическими кислотами, особенно со щавелевой кислотой. Нерастворимый въ клѣточномъ сокѣ щавелевокислый кальцій у очень многихъ растеній внутри паренхиматическихъ клѣтокъ является то въ видѣ одиночныхъ кристалловъ разной формы, то образуетъ друзы, рафиды (пучки иголъ), сферокристаллы.

Частое нахожденіе въ растеніяхъ щавелевокислаго кальція дало основаніе предположенію, что известь не только въ этихъ случаяхъ, но и многихъ другихъ, предохраняетъ растенія отъ самоотравленія, а именно: вырабатываемыя растеніями ядовитыя вещества, какова и щавелевая кислота, ядовиты не только для животныхъ, но и для самихъ растеній. Насыщаясь известью, эти вещества дѣлаются нерастворимыми въ клѣточномъ сокѣ и становятся безвредными для самихъ растеній, но защищаютъ ихъ отъ поѣданія животными. Щавелевая же кислота является въ растеніяхъ продуктомъ неполнаго возстановленія углекислоты:

$$2CO_2—O+H_2O=C_2H_2O_4.$$

Предположенія о такой роли кальція едва ли особенно вѣроятно: вѣдь щавелевая кислота не всегда бываетъ въ видѣ известковой соли, а гораздо чаще въ видѣ кислой каліевой, а иногда даже въ свободномъ состояніи (въ кислыхъ плодахъ, особенно незрѣлыхъ).

Впрочемъ Шимперъ замѣтилъ, что, въ отсутствіи кальція въ почвѣ или питательной смѣси, въ листьяхъ и почкахъ начинается накопленіе щавелевокислаго калія, при чемъ эта соль оказывается вредной, такъ какъ мѣшаетъ дѣйствію діастаза на крахмалъ, именно—мѣшаетъ переходу крахмала въ растворимое состояніе—и его передвиженію.

Наконецъ нѣкоторая, хотя и небольшая часть извести находится въ соединеніи и съ нейтральными органическими веществами: углеводами, бѣлками (вѣроятно, въ видѣ фосфорнокислой соли) и др. При обиліи въ почвѣ солей кальція растенія не такъ вытягиваются (приземисты), но зато болѣе склонны къ цвѣтенію и плодоношенію (хлопчатникъ).

Магній равномѣрнѣе кальція распредѣленъ по частямъ растенія, но все же въ большихъ количествахъ скопляется въ сѣменахъ, особенно оболочкахъ, а также въ цвѣтахъ, клубняхъ и корняхъ. Вѣроятнѣе всего, что магній въ видѣ фосфорной соли связанъ съ образованіемъ, передвиженіемъ и отложеніемъ въ запасъ бѣлковыхъ веществъ. Магній всегда присутствуетъ въ клѣточныхъ ядрахъ, почему имъ особенно богаты бываютъ органы въ періодѣ усиленнаго размноженія. Loëw считаетъ соли магнія какъ бы проводниками фосфорной кислоты по растенію.

Далѣе, магній всегда сопровождаетъ лецитинъ; а такъ какъ послѣдній образуется изъ жировъ, то магнія всегда много въ маслянистыхъ сѣмянахъ.

Въ общемъ, кальція въ растеніяхъ значительно больше, чѣмъ магнія; только въ сѣменахъ, особенно у злаковъ, а также въ клубняхъ и мясистыхъ корняхъ магній преобладаетъ надъ кальціемъ. Магній продолжаетъ поступать въ растенія и послѣ цвѣтенія и отлагается въ сѣменахъ и плодахъ, тогда какъ кальцій поступаетъ въ растенія только до цвѣтенія.

Количества извести и магнезіи въ золѣ различныхъ сельскохозяйственныхъ растеній слѣдующія:

	Въ 100 частяхъ золы содержится:						Въ 1000 част. сухихъ раст.	
	извести			магнезіи			извест.	магнез
	max.	min.	средн.	max.	min.	средн	средн.	средн.
Пшеница озимая зерно .	8.9	0.9	3.25	16.3	9.1	12 06	0.64	2.36
„ „ солома.	8.9	2.7	5.76	5.2	1.3	2.48	3.09	1.33
Пшеница яровая зерно .	4.1	1.8	2.82	13.6	10.4	11.96	0.60	2.56
„ „ солома.	14.6	2.9	6.89	4.0	1.6	2.45	3.09	1.09
Рожь зерно	6.3	1.3	2.94	15.4	9.4	11.22	0.62	2.36
„ солома	11.6	4.1	8.20	5.1	1.8	3.10	3.66	1.38
Ячмень зерно	5.6	1.2	2.64	12.7	5.0	8.83	0.69	2.31
„ солома	13.1	1.9	7.22	5.7	1.6	2.58	3.86	1.38
Овесъ зерно	8 4	1.3	3.60	10.8	4.5	7.13	1.12	2.23
„ солома	15.2	2.5	6.97	7.4	1.9	3.66	5.00	2.62
Кукуруза зерно	3.8	0.6	2.17	18.1	12.1	15.52	0.32	2.25
„ стебли							5.76	3.04
Греча зерно							0.61	1.70
„ солома							6.34	0.54
Ленъ зерно	3.2	1.3	2 07	9.5	6.6	8.10	2.99	5.27
„ стебли	28.1	14.9	22.23	11.7	3.5	6.53	7.85	2.32
Конопля зерно							12.46	3.00
„ стебли	62.7	42.5	53.02	10.8	3.5	6.71	18.82	2.38
Картофель клубни . . .	7.2	0.4	2.64	13.6	1.3	4.93	1.00	1.87
„ ботва	46.7	16.1	32.65	28.5	7.0	16.51	28.01	14.17
Свекловица корни . . .	17.8	1.6	6.08	11.9	2.3	7.86	2.33	3.01
„ ботва	32.3	5.7	29.20	20.5	6.8	11.33	30.06	16.86
Горохъ зерно	7.9	1.8	4.81	13.0	3.7	7.99	1.31	2.18
„ стебли	48.9	17.3	36.82	13.9	3.3	8.04	18.89	4.15
Луговое сѣно	40.1	6.0	15.95	24.4	1.9	6.89	11.13	4.81
Клеверное сѣно	53.4	21.9	34.91	26.1	5.3	10.90	23.95	7.48
Табакъ листья	54.3	18.1	36.02	15.7	0.7	7.36	61.81	12.63
„ стебли							15.05	0.64

Въ нѣкоторыхъ растеніяхъ количество извести достигаетъ необычайныхъ размѣровъ: до 60% и болѣе вѣса сухого вещества (у нѣкоторыхъ лишайниковъ и водорослей, напр. Lithotamnion).

Въ почвахъ кальцій и магній находятся въ видѣ различныхъ соединеній и въ различныхъ количествахъ. Обыкновенно принимаютъ, что главное соединеніе кальція въ почвахъ, это углекислый кальцій. Но почвы Россіи, по большей части, очень бѣдны этой солью. Если исключить нѣкоторыя приуральскія почвы, лежащія на мѣлу и въ массѣ чернозема заключающія кусочки мѣла (почвы нѣкоторыхъ мѣстностей Симбирской, Самарской и иногда Саратовской губерній), если исключить нѣкоторыя почвы Крыма и Кавказа, скелетъ которыхъ опять-таки состоитъ изъ кусочковъ известняка, кремня и шифера, наконецъ, за исключеніемъ отдѣльныхъ мѣстностей Царства Польскаго и клочковъ въ другихъ губерніяхъ, то громадное большинство почвъ сѣверной, средней, южной и даже Западной Россіи содержатъ ничтожныя количества углекислыхъ солей кальція,—чаще сотыя, чѣмъ десятыя, а иногда тысячныя доли процента (если судить по количеству CO_2). Но общее количество извести обыкновенно совсѣмъ не такъ мало: для глинистыхъ, суглинистыхъ почвъ и черноземовъ наичаще колеблется около 1%, рѣдко понижаясь ниже 0,5%, нерѣдко переходитъ и за 1%, достигая иногда нѣсколькихъ процентовъ. Песчаныя и торфяныя почвы содержатъ только ничтожныя количества извести, углекислой же соли въ торфяныхъ почвахъ и совсѣмъ нѣтъ.

Такъ какъ большая часть общаго количества извести русскихъ почвъ обыкновенно растворима въ кислотахъ, даже слабыхъ, и такъ какъ фосфорнокислыхъ, азотнокислыхъ, сѣрнокислыхъ и др. солей извести бываетъ очень мало, то очевидно, что наибольшее количество извести здѣсь принадлежитъ силикатамъ, разлагаемымъ кислотами, т.-е. главнымъ образомъ цеолитомъ. Конечно, нѣкоторая доля извести всегда оказывается и въ части, нерастворимой въ кислотахъ, т.-е. входитъ въ составъ неразлагаемыхъ кислотами силикатовъ,—въ составъ минераловъ анортита, олигоклаза, авгита, роговой обманки и др., а равно и въ составъ обломковъ горныхъ породъ.

Въ черноземныхъ почвахъ значительная доля извести бываетъ связана съ органическимъ веществомъ,—находится въ видѣ не-

растворимыхъ солей гуминовыхъ кислотъ [частью въ видѣ двойныхъ известковощелочныхъ]. Явствуетъ это изъ того, что гуминовыя кислоты прямо не извлекаются изъ почвъ ни амміакомъ, ни щелочами, но извлекаются при обработкѣ углекислыми щелочами, т.-е. послѣ превращенія извести въ углекислую соль и перехода гуминовоизвестковой соли въ гуминовощелочную; извлекаются онѣ и послѣ обработки почвы кислотами, т.-е. послѣ разрушенія солей и послѣ перевода гуминовой кислоты въ свободное состояніе.

Кромѣ малыхъ количествъ фосфорноизвестковой и сѣрнокальціевой солей, есть полное основаніе предполагать присутствіе въ почвахъ еще и другихъ известковыхъ солей: азотнокальціевой, хлористаго и фтористаго кальція.

Азотнокислый кальцій долженъ присутствовать въ почвахъ, хотя бы и въ ничтожныхъ количествахъ, уже потому, что образующаяся во время грозъ и падающая съ дождевою водою, а равно образующаяся при окисленіи азотистыхъ органическихъ веществъ (при нитрификаціи) азотная кислота, прежде чѣмъ успѣетъ вымыться водою, насыщается присутствующею въ почвахъ углекислою известью. По всей вѣроятности въ видѣ именно азотнокислой соли известь и поступаетъ въ растенія; именно эта соль оказывается и наиболѣе удобною для введенія извести въ питательные растворы при культурныхъ опытахъ. О присутствіи въ почвахъ азотнокислаго кальція можно дѣлать заключеніе еще изъ того, что въ водной вытяжкѣ изъ почвъ, а равно въ подпочвенныхъ, колодезныхъ и др. водахъ, въ небольшомъ количествѣ оказывается известь въ сопровожденіи хлора, азотной и сѣрной кислотъ.

О присутствіи въ почвахъ хлористаго кальція можно заключать еще и изъ того, что разъ въ почвахъ присутствуетъ хлоръ — напримѣръ, въ видѣ хлористаго натрія, непремѣнно долженъ быть и хлористый кальцій, потому что хлористый натрій при долгомъ соприкосновеніи какъ съ гипсомъ, такъ и съ углекислымъ кальціемъ и съ известковыми цеолитами, вступаетъ съ ними въ реакціи обмѣна, результатомъ чего будетъ появленіе хлористаго кальція.

Хлористый кальцій въ сколько-нибудь значительныхъ количествахъ вреденъ для растеній, но, вслѣдствіе быстраго вымыванія

атмосферными водами, накопленія его въ почвахъ быть не можетъ; введенный въ почву искусственно, или происшедшій послѣ введенія въ почву хлористыхъ удобреній (повареная соль, стассфуртскія соли) хлористый кальцій исчезаетъ изъ почвы послѣ первыхъ же сильныхъ дождей.

О присутствіи въ почвахъ фтористаго кальція [или, можетъ быть, апатита $3Ca_3(PO_4)_2CaC\,F$.] можно заключать изъ того, что фтористый кальцій входитъ въ составъ костей, а въ организмъ животныхъ попадаетъ, конечно, изъ почвы чрезъ растенія. Но въ почвахъ фтористыхъ металловъ такъ ничтожно мало, что доказать ихъ присутстіе надлежащими реакціями въ большинствѣ случаевъ невозможно.

Въ подпочвахъ въ громадномъ большинствѣ случаевъ извести больше, чѣмъ въ почвахъ, и притомъ наичаще въ видѣ углекислой соли.

Магній въ почвахъ находится приблизительно въ видѣ такихъ же солей, какъ и кальцій, т.-е. растворимыхъ: сѣрнокислаго, хлористаго и азотнокислаго; нерастворимыхъ въ водѣ, но растворимыхъ въ кислотахъ (или разлагаемыхъ кислотами): — углекислаго, фосфорнокислаго (еще $MgNH_4PO_4.6H_2O$), а также, вѣроятно — въ видѣ цеолитовъ, простыхъ и двойныхъ перегнойныхъ солей; и, наконецъ, — въ видѣ неразлагаемыхъ кислотами силикатовъ: черной слюды, авгита, роговой обманки и пр. Болѣе или менѣе значительныя количества магнезіи находятся въ почвахъ, происшедшихъ изъ діоритовъ, діабазовъ, трахитовъ, базальтовъ — зеленокаменныхъ и темнокаменныхъ горныхъ породъ. Въ русскихъ почвахъ магнезіи вообще немного, обыкновенно менѣе 1%, и почти всегда значительно меньше, чѣмъ извести. Только въ тѣхъ случаяхъ, когда извести очень мало (менѣе $0{,}5\%$), количества магнезіи и извести уравниваются, иногда же магнезія даже превышаетъ. Напримѣръ, — въ почвахъ Казанской губ. количество магнезіи, растворимой въ соляной кислотѣ, всегда почти больше количества извести, нерѣдко превышаетъ 1%. (См. анализы проф. Сорокина.)

Преобладаніе извести надъ магнезіею въ большинствѣ почвъ неудивительно потому, что и въ большинствѣ горныхъ породъ преобладаетъ известь (см. О распредѣленіи кальція и магнія въ природѣ. Н. Н. Любавина). Хотя магній и безусловно необходимъ растеніямъ, но значительныя количества его, и не только въ видѣ

растворимыхъ солей, но даже въ видѣ углесоли, дѣлаютъ почву безплодною, такъ какъ большія количества магнія очень вредны для растеній.

Вредъ отъ магнезіальныхъ солей особенно ясно обнаруживается при удобреніяхъ стассфуртскими солями (каинитомъ, карналитомъ); если онѣ содержатъ много хлористаго или сѣрнокислаго магнія (иногда до 10%). Вредъ отъ нихъ устраняется внесеніемъ въ почву углекислой извести, при чемъ магнезіальныя соли переходятъ въ углекислую соль. Но, какъ сказано, и углекислый магній въ большихъ количествахъ вреденъ для растеній. Для устраненія вреда отъ него наиболѣе дѣйствительнымъ средствомъ оказывается внесеніе фосфорнокислыхъ солей (суперфосфата) и даже гипса.

Послѣднее было бы понятно, если бы оправдалась теорія Loëw'a, что для растеній вредны не абсолютныя количества магнезіи, а перевѣсъ ея надъ известью, или, точнѣе, что разныя растенія успѣшно произрастаютъ только при опредѣленномъ соотношеніи между известью и магнезіею, и что для нихъ одинаково вредны какъ значительный перевѣсъ извести надъ магнезіей, такъ, особенно, магнезіи надъ известью.

По его опытамъ для большинства растеній наилучшее отношеніе между магнезіей и известью, какъ 1 : 3. Въ случаѣ избытка магнезіальныхъ солей внесеніе какой бы то ни было известковой соли будетъ полезно именно потому, что этимъ дается перевѣсъ извести надъ магнезіей.

Но теорія эта не выдерживаетъ критики по крайней мѣрѣ въ той части, которая считаетъ вреднымъ перевѣсъ извести надъ магнезіей болѣе, чѣмъ въ три раза; въ большинствѣ русскихъ культурныхъ почвъ количества извести превышаютъ количество магнезіи не въ три, а по крайней мѣрѣ въ 10 разъ, а между тѣмъ, по опытамъ Дояренко, внесеніе въ такія почвы даже значительныхъ количествъ $CaCO_3$ не только оказывается безвреднымъ, но даже полезнымъ. (Ж. оп. агрономіи 1903. II, 183.)

Опредѣленіе сѣрной кислоты и щелочей.

Содержаніе въ почвахъ щелочей (K_2O, Na_2O, Li_2O), могущихъ переходить въ растворъ при обработкѣ почвъ кислотами, очень не-

велико, почему приходится брать такое количество солянокислой вытяжки, которое бы отвѣчало, примѣрно, ста граммамъ почвы, напр., 150—200 куб. сант. изъ 500, отвѣчающихъ 300 гр. почвы. Такъ какъ опредѣленіе количества калія совершается въ видѣ хлороплатината, то необходимо заранѣе избавиться отъ сѣрной кислоты, такъ какъ сѣрнокислыя соли щелочей нерастворимы въ спиртѣ и не могутъ быть отмыты отъ хлороплатината калія. Сѣрную кислоту выдѣляютъ и опредѣляютъ изъ одной порціи со щелочами.

Выдѣленіе и опредѣленіе сѣрной кислоты. Растворъ хлористыхъ металловъ, изъ котораго уже удалена кремнекислота, въ достаточной величины стаканѣ (ок. 400 куб. с.) сначала насыщаютъ амміакомъ и затѣмъ снова довольно сильно подкисляютъ соляной кислотой. Присутствіе амміачныхъ солей (NH_4Cl) способствуетъ лучшему осажденію сѣрнокислаго барія, растворъ же предъ осажденіемъ долженъ быть сильно кислымъ, въ противномъ случаѣ, при нагрѣваніи, отъ дѣйствія воды можетъ произойти выдѣленіе основныхъ желѣзныхъ и глиноземныхъ солей [напр.: $AlCl_3 + 2\,H_2O = 2\,HCl + Al(OH)_2Cl$].

Передъ осажденіемъ изслѣдуемый растворъ нагрѣваютъ до кипѣнія и по каплямъ прибавляютъ въ него растворъ хлористаго барія. Если отъ первыхъ пяти-шести капель не получится обильнаго бѣлаго осадка $BaSO_4$, а только слабая муть, то это значитъ, что сѣрной кислоты въ растворѣ очень мало, а, слѣдовательно, дальнѣйшее прибавленіе $BaCl_2$ не нужно. Если же отъ первыхъ капель образуется значительный, быстро появляющійся осадокъ, то раствора хлористаго барія нужно прибавлять (въ нѣсколько пріемовъ) до тѣхъ поръ, пока хлористый барій не перестанетъ вызывать появленіе осадка. Чтобы можно было видѣть появленіе новаго осадка отъ хлористаго барія, предъ каждымъ прибавленіемъ реактива необходимо оставлять жидкость на нѣкоторое время для освѣтлѣнія въ покоѣ. Послѣ прибавленія достаточнаго количества реактива жидкость съ осадкомъ кипятятъ нѣкоторое время (минутъ 10—15) при постоянномъ помѣшиваніи стеклянной палочкой—и до тѣхъ поръ, пока осадокъ будетъ опадать быстро. Снявъ съ огня, даютъ осадку вполнѣ отстояться,—лучше всего на пару.

Къ фильтрованію приступаютъ не раньше, пока жидкость не

освѣтлится вполнѣ[1]). При малыхъ количествахъ сѣрной кислоты осадокъ сѣрнокислаго барія долго виситъ въ жидкости, растворъ медленно и плохо освѣтляется; въ такомъ случаѣ приходится оставлять его въ тепломъ мѣстѣ на продолжительное время (сутки и болѣе) до совершеннаго отстаиванія, иначе сѣрнокислый барій будетъ непремѣнно проходить сквозь фильтръ. Предъ фильтрованіемъ, во всякомъ случаѣ, нужно убѣдиться въ полнотѣ осажденія сѣрной кислоты, или проще—въ томъ, что въ жидкости есть избытокъ хлористаго барія. Для этого нужно въ весьма слабую кипящую сѣрную кислоту внести на палочкѣ каплю совершенно отстоявшейся испытуемой жидкости изъ стакана; появленіе мути въ сѣрной кислотѣ укажетъ на присутствіе избытка барія въ растворѣ.

Вполнѣ освѣтлившуюся жидкость процѣживаютъ чрезъ маленькій фильтръ изъ плотной шведской бумаги; осадокъ промываютъ горячей водой, подкисленной соляною кислотою для удержанія желѣза въ растворѣ (иначе можетъ образоваться основная соль окиси желѣза, которая и примѣшается къ осадку). Подъ конецъ промываютъ кипящею водою.

По окончаніи промыванія (проба на полноту промыванія азотнокислымъ серебромъ или желтою солью въ каплѣ промывной жидкости; нужно отмыть сполна соли желѣза) фильтръ съ осадкомъ можно не высушивать, а, вынувши изъ воронки для осушенія, положить на пропускную бумагу, затѣмъ прожать между нѣсколькими слоями бумаги и еще влажный помѣстить въ платиновый тигель, гдѣ и обуглить при возможно низкой температурѣ (въ закрытомъ тиглѣ). По окончаніи выдѣленія газовъ и паровъ, тигель ставятъ наклонно, прикрываютъ наискось крышкой, дабы усилить притокъ

[1]) Простая операція осажденія сѣрной кислоты описывается здѣсь такъ подробно потому, что неудачи съ нею очень часты: несмотря на всѣ предосторожности, осадокъ при фильтрованіи и, особенно, при промываніи проходитъ сквозь фильтръ; приходится профильтровывать чрезъ тотъ же фильтръ нѣсколько разъ, при чемъ поры фильтра засоряются и жидкость потомъ начнетъ проходить совершенно свѣтлой. Для выигрыша времени передъ переносомъ осадка на фильтръ стаканчикъ съ профильтрованной жидкостью (свѣтлой) нужно удалить, а подставить подъ воронку другой маленькій стаканчикъ, и въ случаѣ, если начнетъ проходить осадокъ, то придется перефильтровать только эту небольшую порцію жидкости. Мѣнять стаканчики (пріемники) нужно и передъ тѣмъ, какъ начать промываніе осадка водой.

воздуха, сжигаютъ фильтръ при возможно низкой температурѣ такъ, чтобы дно тигля было едва красно. Когда зола фильтра сдѣлается совершенно бѣлой, осадокъ смачиваютъ 1—2 каплями крѣпкой азотной кислоты и въ закрытомъ тиглѣ прокаливаютъ сначала весьма осторожно, подъ конецъ минутъ 15 сильно.

Осадокъ послѣ прокаливанія долженъ быть совершенно бѣлъ. Если онъ буроватъ, то значитъ, онъ содержитъ окись желѣза. Въ такомъ случаѣ нужно его смочить крѣпкой соляной кислотой, дать постоять въ тепломъ мѣстѣ, выпарить кислоту, смочить вновь слабой соляной кислотой, смыть въ стаканчикъ, дать отстояться, вновь отфильтровать, промыть, прокалить и взвѣсить. Изъ вѣса осадка сѣрнокислаго барія количество сѣрной кислоты (SO_3) узнается черезъ умноженіе его на 0,3432.

Чтобы избѣжать примѣси окиси желѣза къ сѣрнокислому барію, особенно при малыхъ количествахъ сѣрной кислоты и большомъ количествѣ солей желѣза, какъ то бываетъ постоянно при анализѣ почвъ, можно окись желѣза и глиноземъ выдѣлить предварительно амміакомъ при кипяченіи и уже изъ фильтрата, сгущеннаго выпариваніемъ и подкисленнаго соляной кислотой, осаждать сѣрную кислоту хлористымъ баріемъ, какъ описано выше.

Отдѣленіе и опредѣленіе щелочей. Изъ фильтрата, по отдѣленіи сѣрнокислаго барія, сначала выдѣляютъ амміакомъ окись желѣза, глиноземъ и фосфорную кислоту, а затѣмъ углеамміачной солью — кальцій и избытокъ прибавленнаго барія. Обыкновенно осажденіе всѣхъ этихъ веществъ производятъ одновременно и въ случаѣ, если не имѣютъ намѣренія опредѣлять сѣрную кислоту, то не отфильтровываютъ и сѣрнокислый барій. Самое выдѣленіе производятъ изъ нагрѣтой до кипѣнія жидкости, прибавляя амміакъ до тѣхъ поръ, пока жидкость не будетъ сильно имъ пахнуть. Затѣмъ въ ту же смѣсь прибавляютъ раствора углеамміачной соли въ небольшомъ избыткѣ,—пока перестанетъ появляться бѣлый осадокъ углекислыхъ солей. Для отстаиванія оставляютъ на нѣсколько часовъ въ тепломъ мѣстѣ, промываютъ продолжительное время декантаціей водою, содержащей немного амміака, до тѣхъ поръ, пока фильтратъ будетъ давать только муть съ азотнокислымъ серебромъ (послѣ подкисленія азотной кислотой). Окончательно извлекаютъ всѣ щелочи промываніемъ осадка на фильтрѣ. Этотъ осадокъ можетъ служить для пов-

торнаго опредѣленія фосфорной кислоты. Для этого его смываютъ съ фильтра, растворяютъ въ азотной кислотѣ и, послѣ очищенія фильтрованіемъ, осаждаютъ фосфорную кислоту молибденовою жидкостью, какъ на стр. 68.

При большомъ содержаніи въ почвѣ желѣза, отъ амміака и углеамміачной соли получается громадный осадокъ, къ тому же—аморфный, студенистый, требующій для извлеченія изъ него щелочей большого количества воды и продолжительнаго промыванія. Для уменьшенія объема осадка поступаютъ иногда такъ: осажденіе амміакомъ и углеамміачною солью производятъ въ большой фарфоровой чашкѣ при нагрѣваніи, затѣмъ все вмѣстѣ (жидкость съ осадкомъ) выпариваютъ на пару досуха, высушиваютъ, а потомъ и осторожно прокаливаютъ на песчаной банѣ до начала улетучиванія нашатыря.

Сухую массу, принявшую очень небольшой объемъ, размачиваютъ нѣколько часовъ въ водѣ, всѣ кусочки растираютъ фарфоровымъ пестикомъ, смываютъ въ стаканъ и, давши хорошо осадку отстояться, промываютъ сначала декантаціей, окончательно на фильтрѣ.

Иногда, при неаккуратномъ выполненіи и несоблюденіи условій полнаго осажденія, въ растворъ переходитъ значительное количество извести. Необходимо, поэтому, сгущенный растворъ попробовать щавелево-амміачною солью при нагрѣваніи. Если отъ щавелевоамміачной соли получится значительный осадокъ, то лучше его отфильтровать.

Фильтратъ и промывныя воды отъ желѣза, глинозема и изъести выпариваютъ, высушиваютъ и прокаливаютъ для удаленія амміачныхъ солей. Выпариваніе и прокаливаніе лучше производить въ большой платиновой чашкѣ, внутренній край которой смазать саломъ во избѣжаніе переползанія амміачныхъ солей чрезъ края чашки. Смазываніе жиромъ нужно производить такъ, чтобы на краяхъ чашки остались невѣсомыя его количества. Для этого края сухой чашки обводятъ нѣсколько разъ жирнымъ пальцемъ, затѣмъ излишекъ жира удаляютъ протираніемъ пропускною бумагою, послѣ чего почти нисколько не остается жира, все же смазанная поверхность не смачивается водою. За неимѣніемъ большой платиновой чашки, выпариваніе можно произвести и въ фарфоровой, но для прокаливанія еще влажную массу нужно перенести въ платиновую и въ ней прокалить.

Во избѣжаніе потерь, удаленіе амміачныхъ солей производятъ съ крайней осторожностью. Если не вполнѣ сухую массу амміачныхъ солей начать прокаливать сразу на большомъ пламени, то можетъ произойти сильное разбрасываніе отъ образованія водяныхъ паровъ.

Не спасетъ отъ разбрасыванія и потери даже и покрытіе чашки пластинкою, часовымъ стекломъ и т. п. Поэтому вначалѣ чашку необходимо нагрѣвать весьма осторожно,—лучше всего поставить ее на кольцо высокаго штатива и, начиная съ краевъ, обводить пламенемъ горѣлки до тѣхъ поръ, пока совершенно не прекратится шипѣніе; затѣмъ уже, постепенно увеличивая жаръ, прокаливать до прекращенія выдѣленія бѣлаго дыма. Во всякомъ случаѣ жаръ не долженъ быть очень силенъ, иначе произойдетъ улетучиваніе щелочей; достаточно нагрѣвать такъ, чтобы дно платиновой чашки было едва красно.

Если желаютъ избѣжать большого количества амміачныхъ солей, то, по осажденіи сѣрной кислоты хлористымъ баріемъ, окись желѣза, глиноземъ и фосфорную кислоту выдѣляютъ не амміакомъ, а чистымъ известковымъ молокомъ. Выдѣленіе производятъ при кипяченіи въ объемистой фарфоровой чашкѣ; известковое молоко прибавляютъ въ небольшомъ избыткѣ и, по прибавленіи, кипятятъ до полнаго удаленія амміака, если были амміачныя соли. Послѣ кипяченія жидкость должна имѣть ясно щелочную реакцію,—должна сильно окрашивать въ бурый цвѣтъ куркумовую бумажку. Осадокъ отъ извести отфильтровываютъ и промываютъ по обыкновенному. Изъ фильтрата удаляютъ известь и прибавленный баритъ щавелево-амміачною солью при кипяченіи; фильтратъ выпариваютъ и прокаливаютъ по описанному. Выгода этого способа заключается въ томъ, что вмѣстѣ съ окисью желѣза и глиноземомъ здѣсь выдѣляется и магнезія; при первыхъ же способахъ магнезія остается въ растворѣ вмѣстѣ со щелочами. Но въ присутствіи амміачныхъ солей выдѣлить всю магнезію почти невозможно.

Послѣ удаленія амміачныхъ солей и охлажденія чашки остатокъ отъ прокаливанія обливаютъ очень небольшимъ количествомъ воды, кипятятъ и отфильтровываютъ грязный остатокъ (уголь, пыль, небольшія количества глинозема, окиси желѣза и магнезіи) чрезъ маленькій фильтръ и промываютъ горячею водою (малыми порціями) до полнаго извлеченія щелочей (проба азотнокислымъ

серебромъ въ части промывныхъ водъ при подкисленіи азотной кислотой).

Теперь предстоитъ нелегкая задача удалить изъ жидкости магнезію и небольшія количества перешедшихъ въ растворъ барита и извести (они въ присутствіи большого количества амміачныхъ солей углекислымъ амміакомъ не могутъ быть выдѣлены сполна).

Магнезія отдѣляется отъ щелочей (KCl, NaCl и LiCl) нѣсколькими способами, и всѣ они очень хлопотливы, всѣ не вполнѣ достигаютъ цѣли, потому что водная окись магнія, въ видѣ которой при всѣхъ этихъ способахъ выдѣляется магній, нѣсколько растворима въ водѣ [1 часть $Mg(OH)_2$ ок. 50 тысячъ воды] и можетъ быть удалена сполна только повторными осажденіями.

1) Магнезію, по удаленіи амміачныхъ солей, выдѣляютъ при кипяченіи избыткомъ или ѣдкаго барита, или известковаго молока, или свѣже осажденною водною окисью ртути. При этомъ хлористый магній превращается въ водную магнезію, а на его мѣсто въ растворъ переходятъ или хлористый барій, или хлористый кальцій, или хлорная ртуть:

$$MgCl_2 + Ca(OH)_2 = Mg(OH)_2 + CaCl_2;$$
$$MgCl_2 + Hg(HO)_2 = Mg(OH)_2 + HgCl_2.$$

Осадокъ водной магнезіи [съ примѣсью $Ca(OH)_2$ или $Hg(OH)_2$] отфильтровывается и, въ виду растворимости магнезіи, промывается возможно малымъ количествомъ воды.

Изъ фильтрата хлорную ртуть выдѣляютъ выпариваніемъ и прокаливаніемъ въ фарфоровой чашкѣ (въ шкафу съ сильной тягой), при чемъ $HgCl_2$ улетучивается, а KCl + NaCl остаются.

При выдѣленіи магнезіи баритомъ или известью избытокъ ихъ, а равно $CaCl_2$ или $BaCl_2$, удаляютъ изъ фильтрата либо углекислымъ аммоніемъ (баритъ), либо щавелевокислымъ аммоніемъ (известь) при кипяченіи. Послѣ отстаиванія въ тепломъ мѣстѣ въ теченіе около полусутокъ, осадокъ отфильтровывается и промывается горячей водой ($BaCO_3$ промывается водой съ амміакомъ), фильтратъ выпаривается досуха, и амміачныя соли вновь удаляются прокаливаніемъ въ платиновой чашкѣ, какъ было выше описано.

2) Магнезію можно удалять фосфорно-амміачною солью (въ видѣ осадка $MgNH_4PO_4 . 6H_2O$), изъ фильтрата же, по удаленіи

амміака кипяченіемъ, избытокъ прибавленной фосфорной кислоты удаляютъ хлорнымъ желѣзомъ въ небольшомъ избыткѣ (пока первоначально бѣловатый осадокъ не побурѣетъ), при чемъ подъ конецъ прибавить нѣсколько капель углеамміачной соли для удаленія избытка желѣза. (Операцію производятъ при кипяченіи). Затѣмъ, по отдѣленіи осадка, слѣдуетъ выпариваніе и прокаливаніе для удаленія амміачныхъ солей, очищеніе щелочей и ихъ опредѣленіе, какъ описано далѣе. Способъ этотъ даетъ хорошіе результаты, не болѣе мѣшкотенъ, чѣмъ другіе, и особенно удобенъ въ тѣхъ случаяхъ, когда изъ одной и той же порціи раствора желаютъ выдѣлить и опредѣлить всѣ основанія: окись желѣза и глиноземъ — уксусно-амміачною солью, марганецъ — сѣрнистымъ аммоніемъ, известь—щавелево-амміачною солью и, наконецъ, магнезію—фосфорно-амміачною солью, какъ сейчасъ описано.

3) Наиболѣе удобнымъ намъ кажется третій способъ удаленія магнезіи, именно—при помощи щавелевой кислоты. Онъ состоитъ въ томъ, что растворъ хлористыхъ металловъ: KCl, NaCl и $MgCl_2$ (по удаленіи амміачныхъ солей), выпариваютъ съ избыткомъ совершенно чистой кристаллической щавелевой кислоты (примѣрно четверное количество противъ количества хлористыхъ металловъ)[1]). При выпариваніи досуха щавелевая кислота вытѣсняетъ изъ хлористыхъ металловъ хлористый водородъ, при чемъ хлористый магній сполна, хлористые калій и натрій въ значительной части превращаются въ щавелевокислыя соли:

$$MgCl_2 + C_2H_2O_4 = 2HCl + MgC_2O_4;$$
$$2KCl + C_2H_2O_4 = 2HCl + K_2C_2O_4.$$

Послѣ выпариванія, сухой остатокъ осторожно прокаливаютъ въ платиновой чашкѣ, при чемъ щавелевокислыя соли разлагаются съ выдѣленіемъ окиси углерода и образованіемъ углекислыхъ солей:

$$K_2C_2O_4 = CO + K_2CO_3;$$
$$MgC_2O_4 = CO + MgCO_3.$$

[1]) Чистоту щавелевой кислоты опредѣляютъ прокаливаніемъ 3—4 граммовъ ея въ платиновомъ тиглѣ, при чемъ не должно оставаться почти никакого остатка; во всякомъ случаѣ, остатокъ, если таковой окажется, при смачиваніи водою не долженъ окрашивать лакмусовую бумажку въ синій цвѣтъ, что указываетъ на содержаніе въ щавелевой кислотѣ углекислаго калія.

При дальнѣйшемъ прокаливаніи углекислыя щелочи не измѣняются, углекислый же магній превращается въ окись:

$$MgCO_3 = MgO + CO_2.$$

Смотря по силѣ прокаливанія, въ углекислыя соли или въ окиси превращаются также и щавелевокислыя соли барія и кальція, примѣшавшіяся сюда вслѣдствіе неполнаго выдѣленія ихъ углекислымъ амміакомъ.

Для извлеченія щелочей изъ этой смѣси, остатокъ отъ прокаливанія обливаютъ въ платиновой чашкѣ очень малымъ количествомъ горячей воды, 3—4 раза декантируютъ кипящей водой и окончательно промываютъ на фильтрѣ возможно малыми количествами кипящей воды, дабы избѣжать растворенія извести и магнезіи. Но избавиться отъ извести и магнезіи сразу никогда не удается. Поэтому фильтратъ и промывныя воды переливаютъ опять въ платиновую чашку, опять прибавляютъ щавелевой кислоты 1—2 грамма ($^1/_2$ чайной ложечки), вновь выпариваютъ и прокаливаютъ въ шкапу съ хорошей тягой, дабы избѣжать вдыханія сильно раздражающихъ дыхательные органы мелкихъ кристалликовъ кислоты.

Остатокъ отъ прокаливанія обрабатываютъ кипяткомъ и промываютъ, какъ и въ первый разъ. Для полнаго удаленія магнезіи и извести, операцію со щавелевой кислотой повторяютъ еще разъ или два, вообще до тѣхъ поръ, пока остатокъ отъ прокаливанія будетъ вполнѣ растворяться въ водѣ.

Методъ этотъ въ дѣйствительности совсѣмъ не такъ мѣшкотенъ, какъ кажется: выпариванія и прокаливанія со щавелевой кислотой и послѣдующія промыванія маленькихъ остатковъ [при употребленіи малыхъ количествъ воды] совершаются быстро.

Полученный по окончательномъ отдѣленіи магнезіи и прочихъ основаній растворъ подкисляютъ слабой соляной кислотой для превращенія углекислыхъ солей въ хлористые металлы, выпариваютъ на водяной банѣ во взвѣшенномъ стаканчикѣ досуха, высушиваютъ до постояннаго вѣса при 120 —130° и взвѣшиваютъ сумму хлористыхъ металловъ.

Очень часто въ смѣси хлористыхъ металловъ оказывается небольшая примѣсь кремнекислоты (отъ разъѣданія стекла, изъ воды и реактивовъ); передъ окончательнымъ высушиваніемъ и взвѣшиваніемъ слѣдуетъ ее отфильтровать.

Если въ смѣси хлористыхъ металловъ подозрѣваютъ присутствіе значительныхъ количествъ литія и желаютъ его опредѣлить, то изъ сухой смѣси хлористыхъ металловъ извлекаютъ хлористый литій смѣсью равныхъ объемовъ спирта и эѳира (безводныхъ), настаивая соли со спиртомъ и эѳиромъ въ теченіе 24 часовъ; затѣмъ остатокъ промываютъ тою же смѣсью спирта и эѳира нѣсколько разъ, по возможности безъ доступа воздуха, вновь высушиваютъ до постояннаго вѣса и опредѣляютъ сумму KCl и NaCl; количество хлористаго литія опредѣлится изъ разности. Впрочемъ, если отогнать спиртъ и эѳиръ, а остатокъ высушить и взвѣсить, то количество LiCl опредѣлится прямо. Умножая количество хлористаго литія на 0.3537, узнаютъ количество окиси (Li_2O).

Хлористый калій отдѣляютъ отъ хлористаго натрія при помощи хлорной платины. Для этого сухія и взвѣшенныя соли (NaCl и KCl) растворяютъ въ небольшомъ количествѣ воды и къ раствору прибавляютъ такое количество хлорной платины, чтобы ея было вполнѣ достаточно для образованія двойныхъ солей: $PtCl_4.2KCl$ и $PtCl_4.2NaCl$. Такъ какъ относительныя количества NaCl и KCl въ смѣси извѣстны, и такъ какъ хлорной платины долженъ быть нѣкоторый избытокъ, то расчетъ производятъ такъ, какъ-будто въ смѣси есть только одинъ хлористый натрій. $2NaCl = 117$, $Pt = 195$ (круглое число), $PtCl_4.8\,aq = 480$. На 1 вѣсовую часть хлористаго натрія приходится 1,7 вѣсов. частей металлической платины, или 4,1 вѣс. ч. кристаллической хлорной платины. Приливши хлорной платины, выпариваютъ на водяной банѣ (отнюдь не на голомъ огнѣ) въ стаканчикѣ почти досуха [1]); затѣмъ остатокъ обливаютъ смѣсью безводныхъ спирта (3 об.) и эѳира (1 объемъ), перемѣшиваютъ стеклянной палочкой, разбивая всѣ комочки, даютъ отстояться. Растворъ надъ осадкомъ долженъ быть сильно окрашенъ въ красноватый цвѣтъ избыткомъ хлорной платины и хлороплатинатомъ натрія. Слабоокрашенный, а тѣмъ болѣе безцвѣтный растворъ указываетъ на недостатокъ хлорной платины. Въ такомъ случаѣ хлористый натрій, какъ нерастворимый въ смѣси спирта и эѳира, можетъ быть въ осадкѣ вмѣстѣ съ хлороплатинатомъ калія, увеличитъ его вѣсъ, и опре-

[1]) До густоты сиропа: если выпарить досуха, то хлорная платина и хлороплатинатъ натрія потеряютъ часть кристаллизаціонной воды и будутъ очень трудно растворяться въ смѣси спирта и эѳира.

дѣленіе калія будетъ не вѣрно. Для устраненія ошибки прибавляютъ сюда же еще хлорной платины и нѣсколько капель соляной кислоты (дабы воспрепятствовать разложенію хлорной платины спиртомъ при выпариваніи), весьма осторожно удаляютъ спиртъ, эѳиръ и воду выпариваніемъ до густоты сиропа и, по охлажденіи, вновь обливаютъ смѣсью спирта и эѳира [1]).

Отстоявшійся кристаллическій, желтаго цвѣта, осадокъ хлороплатината калія ($K_2PtCl_6.H_2O$) отфильтровываютъ чрезъ маленькій бумажный фильтръ, промываютъ начисто тою же смѣсью спирта и эѳира до тѣхъ поръ, пока совершенно свѣтлый фильтратъ по разбавленіи водою и подкисленіи азотной кислотой не перестанетъ мутиться отъ прибавленія азотнокислаго серебра.

Промытый осадокъ хлороплатината, если онъ малъ, на фильтрѣ же растворяютъ въ кипящей водѣ и растворъ собираютъ во взвѣшенный стаканчикъ. Если же осадокъ достаточно великъ, то его, чтобы не сдѣлать объемъ раствора слишкомъ большимъ, смываютъ съ фильтра водою въ другой стаканчикъ, нагрѣваніемъ до кипѣнія переводятъ въ растворъ, фильтруютъ чрезъ тотъ же фильтръ, промываютъ стаканъ и фильтръ кипящей водой. Растворъ, прибавивши нѣсколько капель соляной кислоты, выпариваютъ въ стаканчикѣ на пару досуха, высушиваютъ до постояннаго вѣса при 130° въ сушильномъ шкафу и взвѣшиваютъ. Умножая вѣсъ сухого хлороплатината на 0.194, узнаютъ вѣсъ окиси калія (K_2O), а при умноженіи на 0.307 получаютъ вѣсъ хлористаго калія.

Въ томъ случаѣ, если опасаются, что отъ хлороплатината калія не удалось отдѣлить хлористаго натрія другихъ хлористыхъ или сѣрнокислыхъ металловъ, то осадокъ хлороплатината высушиваютъ на фильтрѣ, вмѣстѣ съ фильтромъ переносятъ въ фарфоровый тигель, закрываютъ крышкой и осторожно прокаливаютъ, при чемъ хлороплатинатъ разлагается на $2KCl + 2Cl_2 + Pt$. Для болѣе полнаго разложенія въ тигель (по охлажденіи) прибавляютъ въ нѣсколько пріемовъ понемногу щавелевой кислоты въ кристаллахъ и каждый разъ прокаливаютъ, лучше—въ струѣ

[1]) Выпариваніе, отстаиваніе и фильтрованіе хлороплатината должно производить въ отсутствіи амміачныхъ паровъ: амміакъ съ хлорной платиной дастъ нерастворимый въ смѣси спирта и эѳира хлороплатинатъ аммонія ($2NH_4Cl.PtCl_4$).

водорода въ тиглѣ съ продырявленной крышкой, чрезъ которую по особой трубочкѣ притекаетъ сухой водородъ (тигель Розе). Когда достигнуто полное разрушеніе хлорной платины, нѣсколько времени прокаливаютъ открытый тигель, дабы сжечь уголь отъ фильтра. По охлажденіи остатокъ выбрасываютъ въ стаканъ, обмываютъ водою, кипятятъ, отфильтровываютъ платину, начисто промываютъ горячей водой отъ KCl (проба азотнокислымъ серебромъ), высушиваютъ, прокаливаютъ въ фарфоровомъ тиглѣ и взвѣшиваютъ платину + зола фильтра.

Изъ вѣса платины, умноженіемъ на 0.477, узнаютъ вѣсъ K_2O, а умножая послѣдній на 1.584, узнаютъ вѣсъ хлористаго калія.

Хлороплатинатъ калія при разсматриваніи въ лупу, лучше подъ микроскопомъ, является въ видѣ желтыхъ октаэдровъ. Примѣсь безцвѣтныхъ кристалловъ указываетъ на неполное отдѣленіе отъ хлористаго натрія. Нужно его или вновь обработать водой съ прибавкой хлорной платины, или опредѣлить платину — металлъ.

Опредѣленіе количества хлороплатината совершается быстрѣе, если отфильтровывать его чрезъ тигель съ дырчатымъ дномъ, какъ описано при опредѣленіи фосфорной кислоты въ видѣ магнезіальной соли (стр. 74).

За неимѣніемъ такового тигля можно фильтровать и промывать чрезъ асбестовый фильтръ. Такой фильтръ приготовляется изъ трубки, діаметромъ около $1^1/_2$ сант. и длиною около 10—12 сант., одинъ конецъ которой вытянутъ въ узенькую трубочку. Въ суженную часть трубки помѣщаютъ немного (съ горошину) волокнистаго асбеста или стеклянной ваты, а сверху вливаютъ кашицу изъ мелкоизмельченнаго асбеста, который, по вытеканіи воды, долженъ осѣсть ровнымъ слоемъ. Слой асбеста долженъ быть такой толщины, чтобы чрезъ него фильтровалась чистая вода по каплямъ. Если слой тонокъ, нужно еще прибавить кашицы.

Асбестовый фильтръ промываютъ сначала горячей азотной кислотой, потомъ начисто водою, а для удаленія послѣдней спиртомъ и эѳиромъ, примѣняя легкое отсасываніе насосомъ или аспираторомъ, при чемъ трубочку вставляютъ въ горло конической колбы, изъ которой и вытягиваютъ воздухъ. Затѣмъ трубку съ

асбестомъ высушиваютъ и взвѣшиваютъ. Чрезъ приготовленный такимъ образомъ фильтръ отфильтровываютъ хлороплатинатъ калія, промываютъ его смѣсью спирта и эѳира, примѣняя легкое отсасываніе, высушиваютъ при 130° и взвѣшиваютъ.

Другіе способы опредѣленія калія, какъ-то: опредѣленіе въ видѣ хлороплатината, но безъ выдѣленія хлористыхъ металловъ 2-й группы ($CaCl_2$, $MgCl_2$ и прибавленнаго для осажденія сѣрной кислоты $BaCl_2$), большимъ избыткомъ хлорной платины, или опредѣленіе въ видѣ хлорнокислаго калія ($KClO_4$)—здѣсь непримѣнимы, въ 1-ыхъ, по неудобству выполненія ихъ вслѣдствіе большихъ количествъ другихъ металловъ по сравненію съ количествомъ калія, во 2-ыхъ, по неточности ихъ и въ 3-ихъ, по невозможности опредѣлить тогда количество натрія. Эти способы будутъ описаны при калійныхъ удобреніяхъ.

Наконецъ, для быстраго отдѣленія калія и натрія отъ другихъ металловъ примѣняютъ такой способъ.

200 куб. с. солянокислаго раствора (по удаленіи кремневой кислоты), отвѣчающаго 120 гр. почвы, помѣщаютъ въ литровую колбу, разбавляютъ двумя—тремя объемами воды, нагрѣваютъ до кипѣнія и малыми порціями прибавляютъ чистаго, не содержащаго щелочей раствора ѣдкаго барита до ясно щелочной реакціи, еще нѣкоторое время нагрѣваютъ на водяной банѣ, даютъ охладиться, доводятъ чистой водой до черты (1000 куб. с.), тщательно перемѣшиваютъ и отфильтровываютъ чрезъ сухой складчатый фильтръ ровно 500 куб. с. Въ осадкѣ глиноземъ, окись желѣза вмѣстѣ съ сѣрной и фосфорной кислотой и магнезія. Въ растворѣ известь, баритъ и щелочи.

500 куб. с. чистаго фильтрата, отвѣчающаго 60 гр. почвы, опять въ литровой колбѣ продолжительное время нагрѣваютъ съ небольшимъ избыткомъ углекислаго аммонія, (осаждаются известь и баритъ), опять по охлажденіи доводятъ до 1000 куб. с. и отфильтровываютъ чрезъ сухой складчатый фильтръ половину раствора, отвѣчающаго 30 гр. почвы.

Этотъ растворъ выпариваютъ въ большой платиновой чашкѣ, (смазавши края ея вазелиномъ или саломъ, какъ было указано раньше стр. 128) досуха, прокаливаніемъ удаляютъ амміачныя соли, растворяютъ въ возможно маломъ количествѣ воды, отфильтровываютъ небольшія количества $BaCO_3$ и $CaCO_3$, подкисляютъ

фильтратъ соляною кислотою, выпариваютъ, высушиваютъ и взвѣшиваютъ сумму хлористыхъ калія и натрія. Калій отъ натрія отдѣляютъ при помощи хлорной платины по выше-описанному.

При такомъ способѣ избѣгается продолжительное и утомительное промываніе осадковъ окисей желѣза, алюминія и пр. Но способъ не можетъ быть точнымъ потому, что при дѣленіи растворовъ пополамъ (два раза) въ дѣйствительности не происходитъ дѣленія растворимыхъ солей на двѣ равныя части, такъ какъ въ одной половинѣ будетъ растворъ, а въ другой растворъ съ осадкомъ, занимающимъ нѣкоторый объемъ; во 2-ыхъ, студенистые осадки задерживаютъ въ себѣ много растворимыхъ солей; въ 3-ихъ, ѣдкій баритъ при кипяченіи сильно разъѣдаетъ стекло и переводитъ изъ него въ растворъ щелочи.

Калій хотя и есть одинъ изъ наиболѣе важныхъ для питанія растеній элементовъ и нуженъ имъ въ большихъ количествахъ, чѣмъ фосфорная кислота, но опредѣленіе его въ почвахъ производится вообще рѣже, чѣмъ опредѣленіе фосфорной кислоты или азота,—прежде всего по причинѣ большой трудности и хлопотливости этого опредѣленія. Далѣе, опыты удобренія калійными солями очень часто оказываются безрезультатными, изъ чего заключаютъ, что запасъ калія въ большинствѣ почвъ значителенъ, что растенія гораздо рѣже страдаютъ отъ недостатка калія, чѣмъ отъ недостатка фосфорной кислоты. Поэтому-то опредѣленіе количества калія въ почвахъ и считается для практическаго сельскаго хозяйства гораздо менѣе важнымъ, чѣмъ опредѣленіе фосфорной кислоты, азота, перегноя и пр.

Наконецъ, свѣдѣнія о томъ, въ видѣ какихъ соединеній калій находится въ почвахъ, какія изъ нихъ доступны, и какія недоступны растеніямъ, почему на одной и той же почвѣ одни растенія не ощущаютъ недостатка въ калiѣ, а другія, даже близкія къ первымъ, очевидно, нуждаются въ немъ,—еще менѣе полны и опредѣленны, ибо методы опредѣленія усвояемыхъ соединеній калія изъ общаго почвеннаго запаса еще менѣе разработаны, чѣмъ для фосфорной кислоты или азота. Поэтому-то по содержанію калія въ той или другой почвѣ еще труднѣе судить о ея плодородіи, о ея урожайности. Но нѣтъ сомнѣнія въ томъ, что по величинѣ запаса калія, опредѣляемаго анализомъ, можно опредѣленно судить о богатствѣ почвы каліемъ, о возможности или невозможности

тѣми или другими способами обработки, тѣми или другими методами культуры достигнуть повышенія урожаевъ безъ примѣненія калійныхъ удобреній. Въ случаѣ же, если запасъ калія, переходящаго въ растворъ при обработкѣ той или другой кислотой, окажется малымъ (по сравненію съ другими почвами), то сама собою сдѣлается ясной необходимость внесенія калійныхъ удобреній.

Калій въ растеніяхъ.

Въ громадномъ большинствѣ растеній какъ сухопутныхъ, такъ и водяныхъ, и даже многихъ морскихъ, калій (K_2O) оказывается преобладающимъ надъ всѣми другими минеральными основаніями; только въ древесныхъ растеніяхъ количество его уступаетъ количеству извести. Особенно много калія въ корнеплодахъ (картофель, свекла), виноградѣ, гречихѣ, хмелѣ, табакѣ, а равно въ масличныхъ, мотыльковыхъ и многихъ, такъ называемыхъ, сорныхъ травахъ: крапива, бурьяны и пр. Впрочемъ, калій распредѣляется весьма неравномѣрно по различнымъ частямъ одного и того же растенія: въ однѣхъ (сѣмена, плоды, листья и, вообще, зеленыя части) калій преобладаетъ надъ известью, въ другихъ (кора, стебли, солома) преобладаетъ известь.

При культурныхъ опытахъ выращиванія растеній въ искусственныхъ средахъ (водныхъ растворахъ, пескѣ и пр.) ни разу не удалось вырастить ни одного высшаго растенія безъ калія: безъ солей калія не происходитъ образованія органическаго вещества (крахмала въ хлорофильныхъ зернахъ по Nobbe). Изъ этого заключаютъ, что калій безусловно необходимъ для жизни растеній, и для развитія ихъ не можетъ быть замѣненъ никакимъ изъ сходныхъ съ нимъ элементовъ (натріемъ, литіемъ, рубидіемъ). Но въ вопросѣ, какую роль играетъ онъ въ жизни растеній, съ какими жизненными функціями организма онъ связанъ, остается еще весьма много невыясненнаго, неопредѣленнаго. Изъ того, что калій въ наибольшемъ количествѣ встрѣчается въ растеніяхъ, образующихъ много углеводовъ (свекла, картофель), въ наибольшемъ количествѣ сосредоточивается въ тѣхъ частяхъ, въ тѣхъ тканяхъ, гдѣ происходитъ образованіе (содержащія хлорофилъ ткани листьевъ и пр.), передвиженіе и отложеніе

углеводовъ (паренхиматическая ткань сердцевины и коры), заключаютъ, что присутствіе калія тѣсно связано именно съ образованіемъ и передвиженіемъ углеводовъ,—главнымъ образомъ крахмала. Наблюдено и нѣкоторое соотношеніе между количествами калія и крахмала: по Zöller'у у ячменя это отношеніе равно 1 къ 97. Существуютъ мнѣнія, что калій съ углеводами находится въ такомъ же тѣсномъ отношеніи, какъ фосфорная кислота съ бѣлками. И дѣйствительно,—не только изъ цѣльнаго растенія, но даже и изъ выдѣленнаго уже и очищеннаго крахмала безъ разрушенія его ни водою, ни кислотами извлечь все количество заключающихся въ немъ солей калія нельзя. Слѣдовательно, калій и крахмалъ находятся въ какомъ-то тѣсномъ, химическомъ соединеніи. Но соединенія крахмала и другихъ углеводовъ съ каліемъ (а равно и съ другими минеральными основаніями) во всякомъ случаѣ непрочны и непостоянны, иначе бы они были получены и искусственно, внѣ организмовъ (извѣстны, впрочемъ, соединенія сахара съ известью, баритомъ и пр). Но, именно благодаря непрочности, эти соединенія и должны играть въ организмѣ важную роль,—должны проявлять большую склонность къ такимъ превращеніямъ, какихъ внѣ организма произвести не удается: „*непрочные комплексы органическихъ веществъ съ минеральными солями*, по мнѣнію проф. Густавсона, *должны играть выдающуюся роль въ синтетическихъ реакціяхъ, совершающихся въ растительныхъ организмахъ, должны при обыкновенныхъ условіяхъ и обыкновенной температурѣ проявлять склонность и способность къ такимъ реакціямъ, какихъ они (органическія соединенія) лишены въ свободномъ состояніи. Два органическихъ вещества a и b, вполнѣ индифферентныя другъ къ другу, неспособныя и несклонныя соединяться и такъ или иначе другъ на друга реагировать, пріобрѣтаютъ эту способность послѣ того, какъ одно изъ нихъ, или оба соединятся съ третьимъ—минеральнымъ c. Происшедшіе весьма непрочные комплексы ac и bc уже должны обладать иными свойствами, иными способностями: приведенные въ соприкосновеніе другъ съ другомъ они уже легко могутъ взаимодѣйствовать другъ на друга, давая новыя тѣла (ab или нѣкоторыя иныя) и освобождая минеральное c въ неизмѣненномъ видѣ. Словомъ, роль минеральныхъ солей въ органической жизни должна быть сходна съ ролью организованныхъ и неорганизованныхъ ферментовъ*“.

(Подробное развитіе этой теоріи см. въ приложеніи къ книгѣ проф. Густавсона „20 лекцій агрономической химіи“, стр. 223 и слѣд.)

Кромѣ неизвѣстныхъ и непостоянныхъ соединеній съ углеводами, калій находится въ растеніяхъ весьма часто въ видѣ солей органическихъ кислотъ, растворенныхъ въ клѣточномъ сокѣ, напримѣръ: въ видѣ кислой виннокислой соли въ сокѣ винограда, въ видѣ кислой щавелевой соли—въ сокѣ щавеля, кислицы и др., въ видѣ солей лимонной, яблочной и др. кислотъ въ сокахъ многихъ кислыхъ плодовъ и пр.

Наконецъ, калій встрѣчается въ растеніяхъ и въ видѣ солей минеральныхъ кислотъ, наичаще въ видѣ азотнокислой (селитры), а иногда и въ видѣ хлористаго калія, растворенныхъ обыкновенно въ клѣточномъ сокѣ; количества этихъ солей бываютъ такъ велики, что часть ихъ выдѣляется и выкристаллизовывается на поверхности листьевъ (KCl). Есть основаніе думать, что KCl и KNO_3 въ сколько-нибудь значительныхъ количествахъ накопляются въ растеніяхъ только при большомъ содержаніи ихъ въ почвахъ, напримѣръ, при обильномъ удобреніи навозомъ, или растворимыми солями; въ этихъ случаяхъ эти соли поглощаются растеніями частью какъ бы про запасъ,—на случай недостатка, и не по причинѣ дѣйствительной потребности въ нихъ, а вслѣдствіе тѣхъ же причинъ, по которымъ растенія поглощаютъ и такія соли, которыя имъ не только не нужны (NaCl), но даже и вредны (соли мѣди, мышьяка и пр.), лишь бы такія соли присутствовали въ почвѣ,—т.-е. вслѣдствіе общихъ законовъ эндосмоса.

Натрій въ сухопутныхъ растеніяхъ находится въ значительно меньшихъ количествахъ, чѣмъ калій (въ среднемъ, менѣе разъ въ десять); въ нѣкоторыхъ случаяхъ натрій и совсѣмъ не найденъ, или найденъ въ ничтожно малыхъ количествахъ. Такъ Шмидтъ не нашелъ натрія въ сѣменахъ ячменя, ржи и пшеницы, Шнедерманъ—въ сѣменахъ овса, Эрдманъ—въ сѣменахъ рѣпы и гороха, Буссенго—въ клубняхъ картофеля, въ сѣменахъ бобовъ и фасоли (слѣды), Э. Вольфъ не нашелъ натрія во всѣхъ почти частяхъ каштана, Вакенредеръ—въ сѣменахъ сосны, (см. Mulder, Chemie d. Ackerkrume II, 382). Впрочемъ, возможно, что во многихъ анализахъ не было найдено натрія только вслѣдствіе неточности и несовершенства практиковавшихся методовъ анализа. При болѣе новыхъ анализахъ натрій найденъ вездѣ, хотя иногда въ ничтожно малыхъ количествахъ (иногда количество натрія просто не опредѣлено и въ результатахъ не обозначено), но очень нерѣдко находимы были и значительныя его количества. Въ общемъ, количество натрія у сухопутныхъ растеній значительно больше въ стебляхъ и особенно листьяхъ, чѣмъ въ сѣменахъ и плодахъ, больше даже, чѣмъ въ корняхъ и клубняхъ. Очень мало натрія въ древесныхъ растеніяхъ, особенно хвойныхъ. Особенно малымъ содержаніемъ натрія, по сравненію съ каліемъ, отличаются грибы и нѣкоторыя другія тайнобрачныя, за исключеніемъ шампиньона, трюфеля и нѣкоторыхъ другихъ.

Зато въ морскихъ растеніяхъ, а равно въ растеніяхъ приморскихъ, и солончаковыхъ, количество натрія иногда очень велико и почти всегда весьма значительно превышаетъ количество калія. Такъ, напримѣръ, въ золѣ Delesseria 20, 6% Na_2O и только 8, 6% K_2O; въ золѣ Sphaerococcus 26, 4% Na_2O и 3,9 K_2O и пр. Впрочемъ, и въ морскихъ растеніяхъ далеко не всегда наблюдается перевѣсъ натрія надъ каліемъ: иногда количества ихъ приблизительно одинаковы, а въ иныхъ случаяхъ, въ нѣкоторыхъ органахъ, найдено даже преобладаніе калія надъ натріемъ, несмотря на громадное преобладаніе натрія въ морской водѣ.

Уже этотъ одинъ фактъ можетъ служитъ достаточнымъ основаніемъ къ заключенію, что соединенія калія необходимы растеніямъ, а соли натрія поступаютъ только вслѣдствіе постояннаго нахожденія ихъ въ водѣ и почвахъ.

Впрочемъ, анализы растеній морскихъ и солончаковыхъ такъ немногочисленны, что особыхъ выводовъ и заключеній дѣлать не приходится. Одно бросается въ глаза: въ тѣхъ растеніяхъ, въ которыхъ много натрія,—много и хлора, напримѣръ: въ золѣ фукусовъ найдено 5—13% K_2O, 14—26% Na_2O и 18—20% хлора. Изъ этого можно вывести заключеніе, что натрій поступаетъ въ такія растенія и находится въ нихъ главнымъ образомъ въ видѣ хлористаго натрія. Впрочемъ, количество хлора въ растеніяхъ никогда не бываетъ эквивалентно количеству натрія, а всегда меньше, такъ что нѣкоторая часть натрія должна быть въ нихъ въ видѣ другихъ соединеній, напримѣръ—въ видѣ іодистаго натрія или въ соединеніи съ органическими кислотами и пр.

Хотя въ однѣхъ частяхъ растеній (стебляхъ и особенно листьяхъ) натрія больше, чѣмъ въ другихъ (сѣменахъ, плодахъ и даже

корняхъ), но все же распредѣленіе натрія по частямъ растеній гораздо равномѣрнѣе, чѣмъ распредѣленіе калія или фосфора: для натрія не наблюдается такого скопленія гдѣ-либо, какъ для калія и фосфора. Изъ этого заключаютъ, что нахожденіе натрія въ растеніяхъ не связано ни съ образованіемъ какихъ-либо органическихъ веществъ, ни съ какими-либо опредѣленными функціями растительнаго организма. Болѣе же значительное нахожденіе натрія въ стебляхъ и, особенно, листьяхъ объясняется усиленнымъ испареніемъ въ этихъ органахъ влаги, вслѣдствіе чего усиливается здѣсь концентрація соляного раствора (клѣточнаго сока). Изъ этого уже можно сдѣлать заключеніе, что натрій не необходимъ растеніямъ. Опытами же выращиванія растеній въ искусственныхъ средахъ вполнѣ доказано, что всѣ высшія растенія, въ томъ числѣ и солончаковыя и даже морскія, и безъ солей натрія могутъ достигать вполнѣ роскошнаго развитія. Слѣдовательно, ни для образованія органическихъ веществъ, ни для правильнаго функціонированія растительнаго организма натрій не только не нуженъ, но, повидимому, для большинства растеній не является даже полезнымъ элементомъ. Этому нисколько не противорѣчитъ даже всѣмъ извѣстный фактъ, что внесеніе въ почву повареной соли въ нѣкоторыхъ случаяхъ благопріятно отражается на урожаяхъ,—значительно повышаетъ ихъ, ибо благотворное вліяніе повареной соли объясняется способностью ея вступать въ реакціи взаимнаго обмѣна съ нѣкоторыми нерастворимыми и недоступными растеніямъ соединеніями калія въ почвахъ, именно—съ цеолитами и двойными известковокалійными солями гуминовыхъ кислотъ. Калій, входящій въ составъ цеолитовъ и въ составъ двойныхъ известково-щелочныхъ солей гуминовыхъ кислотъ, трудно доступенъ растеніямъ; при взаимодѣйствіи съ повареною солью нѣкоторая часть натрія вступаетъ на мѣсто калія, а освободившійся калій дѣлается достояніемъ растеній.

Растворъ повареной соли, безъ сомнѣнія, можетъ взаимодѣйствовать и съ нерастворимыми фосфорнокислыми солями извести, образуя хлористый кальцій и растворимую, легко усвояемую растеніями фосфорнонатровую соль.

Такимъ образомъ, благотворное дѣйствіе повареной соли (и другихъ натровыхъ солей) не прямое, а косвенное, и не можетъ служить доказательствомъ ни необходимости, ни даже полезности для растеній солей натрія.

Впрочемъ, даже на основаніи совершенно точныхъ культурныхъ опытовъ трудно съ полною категоричностью доказать ненужность для растеній солей натрія. Дѣло въ томъ, что потребность растеній въ разныхъ элементахъ весьма неодинакова: калій и кальцій требуются имъ въ очень большихъ количествахъ, фосфорная кислота въ меньшихъ, магній и сѣра въ еще меньшихъ и, наконецъ, желѣзо совсѣмъ въ ничтожныхъ. Очень возможно, что въ ничтожныхъ же количествахъ необходимы имъ и хлоръ, и натрій, и кремній, и другіе элементы. Если опыты выращиванія растеній и удаются вполнѣ безъ прибавленія въ питательные растворы сейчасъ указанныхъ элементовъ, то это еще не значитъ, чтобы они не принимали участія въ жизни воспитываемаго растенія, ибо устранить ихъ вполнѣ, особенно натрій, крайне трудно: малыя количества ихъ (натрія, кремнія) постоянно присутствуютъ даже въ самыхъ чистыхъ соляхъ, употребляемыхъ для опытовъ; присутствіе кремнія и натрія почти неизбѣжно въ самой чистой дистилированной водѣ, употребляемой для приготовленія растворовъ и для поливки, такъ какъ сохраняется она обыкновенно въ стеклянной посудѣ, а стекло, хотя и безконечно мало, въ водѣ растворяется. Кромѣ того, хлористый натрій можетъ попадать и съ воздухомъ. Наконецъ, и въ самыхъ сѣменахъ, употребляемыхъ для посѣва, всегда присутствуютъ, хотя бы ничтожныя, но, можетъ быть, достаточныя для потребностей большинства растеній количества и натрія, и хлора, и кремнія.

Еще труднѣе отрицать „*полезность*“ солей натрія для растеній, а для тѣхъ, которыя содержатъ его въ значительныхъ количествахъ,—прямо-таки невозможно. Если болѣе или менѣе значительное накопленіе натрія въ листьяхъ сухопутныхъ растеній можно объяснить испареніемъ, то какъ объяснить накопленіе натріевыхъ соединеній въ нѣкоторыхъ водяныхъ и морскихъ растеніяхъ? По законамъ эндосмоса проникновеніе растворимой соли прекращается, коль скоро содержаніе ея внѣ и внутри клѣтокъ сдѣлается одинаковымъ, а между тѣмъ, содержаніе соединенія натрія внутри морскихъ растеній иногда въ нѣсколько разъ превосходитъ содержаніе его въ морской водѣ. Очевидно, что накопленіе соединеній натрія здѣсь есть такая же необходимость, такая же насущная потребность организма, какъ накопленіе іода и брома нѣкоторыми изъ морскихъ водорослей (нерѣдко свыше 1% іода

и болѣе 0,5% брома въ золѣ нѣкоторыхъ фукусовъ, ламинарій, макроцистовъ при 30 и болѣе % золы, тогда какъ въ морской водѣ іода только милліонныя доли, а брома слѣды) или накопленіе цинка въ нѣкоторыхъ прирудниковыхъ растеніяхъ (Thlaspi calaminaria, особенно Viola calaminaria,—до 20% ZnO въ золѣ и притомъ постоянно). Если іодъ, бромъ, цинкъ и другіе, рѣдко встрѣчающіеся въ растеніяхъ элементы не находятся въ большинствѣ другихъ растеній, если неизвѣстно, для какихъ отправленій нужны эти элементы, съ какими функціями организма (напр., у водорослей) они связаны, то это еще не значитъ, что они и не нужны организмамъ и безполезны для нихъ. Даже вполнѣ удачное выращиваніе растеній въ искусственныхъ средахъ безъ тѣхъ элементовъ, которые въ естественныхъ условіяхъ постоянно въ нихъ оказываются, еще не служитъ доказательствомъ ихъ безполезности, такъ какъ, не зная функцій, съ какими связано присутствіе того или другого элемента, нельзя опредѣлить и тѣхъ ненормальностей, какія вызываются въ организмѣ отсутствіемъ этихъ элементовъ. Съ каждымъ элементомъ изъ рѣдко встрѣчающихся въ растеніяхъ можетъ повториться то же самое, что оказалось съ хлоромъ: хлоръ считается элементомъ ненужнымъ для растеній, такъ какъ и безъ него почти всегда въ искусственныхъ средахъ удается воспитать растенія, повидимому, совершенно нормальныя. Но съ нѣкоторыми растеніями, при нѣкоторыхъ, еще не опредѣленныхъ условіяхъ происходитъ неудача: не образуется плодовъ и сѣмянъ вслѣдствіе затруднительности передачи углеводовъ изъ листьевъ, при чемъ листья переполняются крахмаломъ и получаютъ уродливый видъ (гречиха).

Можно сдѣлать заключеніе, что въ другихъ случаяхъ (удачныхъ) тѣ же растенія (та же гречиха) могутъ обходиться тѣми минимальными количествами хлора, какія постоянно бываютъ въ сѣменахъ. Отсюда слѣдуетъ, что хлоръ необходимъ растеніямъ. Если же при нѣкоторыхъ условіяхъ, точно неизвѣстныхъ, растенія могутъ и совсѣмъ обходиться безъ хлора, то слѣдуетъ, что хлоръ во всякомъ случаѣ полезенъ растеніямъ и притомъ—однимъ больше, другимъ меньше. Точно то же нужно думать и про натрій, и про другіе элементы, встрѣчающіеся то въ тѣхъ, то въ другихъ растеніяхъ: однимъ они необходимы, хотя бы и въ ничтожныхъ количествахъ, другимъ въ большей или меньшей степени полезны.

Если натрій не необходимъ растеніямъ, то все-таки полезенъ, повидимому, всѣмъ растеніямъ тѣмъ, что можетъ восполнять недостатокъ другихъ необходимыхъ элементовъ,—хотя отчасти замѣняетъ безусловно необходимые элементы, особенно калій, при недостаткѣ ихъ. Такъ, опытами Вольфа найдено, что для нормальнаго развитія овса необходимо фосфорной кислоты не менѣе 0,5% (P_2O_5) противъ общаго вѣса сухого вещества растенія, калія (K_2O) необходимо не менѣе 0,8%, извести (CaO) не менѣе 0,25%, магнезіи (MgO) и сѣрной кислоты (SO_3) не менѣе 0,2% каждаго. Такимъ образомъ, въ суммѣ, всѣхъ минеральныхъ веществъ должно бы быть не менѣе 1,95%. Но минимумы отдѣльныхъ веществъ были найдены такъ, что въ каждомъ отдѣльномъ опытѣ въ минимумѣ было одно только какое-либо вещество, всѣхъ же остальныхъ былъ избытокъ, почему, въ дѣйствительности, сумма минеральныхъ веществъ въ золѣ противъ вѣса растенія въ высушенномъ состояніи никогда не спускалась ниже 3%, въ естественныхъ же условіяхъ почти всегда болѣе 5%. Такимъ образомъ оказывается, что растеніе можетъ довольствоваться минимальнымъ количествомъ какого-либо вещества только при нѣкоторомъ избыткѣ другихъ, при чемъ для растенія безразлично, какія вещества будутъ восполнять этотъ недостатокъ. Слѣдовательно, если натрій сполна не можетъ замѣнить калія или кальція, если кремнекислота (SiO_2) не можетъ замѣнить сполна фосфорную или сѣрную кислоту въ ихъ физіологическихъ функціяхъ, то все-таки они (натрій и кремнекислота) до извѣстнаго предѣла могутъ ограничить потребность въ нихъ растеній,—до нѣкоторой степени могутъ восполнить недостатокъ того или другого минеральнаго вещества. Конечно, все сейчасъ сказанное про натрій вполнѣ приложимо и къ другимъ встрѣчающимся въ растеніяхъ минеральнымъ элементамъ, не представляющимся необходимыми для ихъ жизни и нормальнаго развитія, каковы литій, марганецъ, кремній и др.

Литій въ малыхъ количествахъ широко распространенъ въ растеніяхъ, особенно—въ растеніяхъ, выросшихъ на почвахъ, содержащихъ литинистую слюду и происшедшихъ изъ нѣкоторыхъ сортовъ гранита, богатыхъ такою слюдою. Въ табакѣ, виноградѣ, ячменѣ литій находится почти постоянно, и является какъ бы необходимымъ: по мнѣнію Сальмъ-Горстмара ячмень безъ солей

литія не можетъ образовать плодовъ. При анализахъ золы растеній количество литія опредѣлялось крайне рѣдко, а потому ничего болѣе сказать ни о количествахъ его, ни о распредѣленіи по частямъ растеній, не представляется возможнымъ.

Количества калія и натра въ сельскохозяйственныхъ растеніяхъ, какъ и фосфорной кислоты, весьма неодинаковы, и не только въ однихъ и тѣхъ же растеніяхъ, выросшихъ на разныхъ почвахъ при различныхъ условіяхъ, но и въ разныхъ частяхъ одного и того же растенія. Наибольшее вліяніе на содержаніе этихъ основаній въ растеніяхъ, разумѣется, оказываетъ составъ почвы,— богатство или бѣдность ея даннымъ веществомъ; вліяютъ и другія условія произростанія: влажность, тепло и проч. Но преимущественное значеніе имѣютъ сами растенія: одни изъ нихъ гораздо больше нуждаются въ калiѣ, и даже при неблагопріятныхъ условіяхъ накопляютъ его гораздо больше, чѣмъ другія при самыхъ благопріятныхъ. Не даромъ съ давнихъ поръ одни растенія считаются по преимуществу калійными (гречиха, картофель и пр.), другія известковыми (мотыльковыя и др.), третьи кремнекислыми (злаки).

Наибольшее, наименьшее и среднее содержаніе калія и натра въ золѣ главнѣйшихъ сельскохозяйственныхъ растеній приводится здѣсь по таблицамъ Э. Вольфа, количество же золы приведено при фосфорной кислотѣ (см. стр. 85).

		Въ 100 вѣс. частяхъ золы				Среднее содержаніе въ 1000 част. сухихъ растеній.	
		содержится: калія			натра.		
		Max.	Minim.	Среднее	Среднее	Калія.	Натра.
Пшеница озимая.	Зерно.	41.1	23.2	31.2	2.1	6.1	0.4
	Солома.	27.4	9.5	13.6	1.4	7.3	0.7
Пшеница яровая.	Зерно.	36.3	25.0	30.5	1.7	6.5	0.4
	Солома.	43.4	10.1	28.9	2.7	12.9	1.2
Рожь.	Зерно.	37.5	27.8	32.1	1.5	6.7	0.3
	Солома.	32.5	9.8	22.6	1.7	10.1	0.8
Ячмень.	Зерно.	32.2	11.4	20.9	2.4	5.6	0.6
	Солома.	44.5	10.8	23.3	3.5	12.4	1.9
Овесъ	Зерно.	26.2	12.6	17.9	1.7	5.6	0.5
	Солома.	45.2	11.0	26.4	3.3	20.7	2.4
Ленъ.	Зерно.	36.0	27.1	30.6	2.1	11.3	0.8
	Стебли.	46.0	9.7	31.1	8.1	11.0	2.9
Греча	Зерно.					3.2	0.8
	Солома.					28.8	1.4
Конопля	Зерно.					10.7	0.4
	Стебли.	35.2	11 0	17.3	1.7	6.1	0.6
Кукуруза.	Зерно.	38.1	24.4	29.8	1.1	4.3	0.2
	Стебли.					19.3	0 6
Картофель. . . .	Клубни.	73.6	44.0	60·1	3.0	22.8	1.1
	Ботва.	42.8	6.4	21.8	2.3	18.7	2.0
Свекловица. . . .	Корни.	78.1	26.9	53.1	8.9	20.3	3.4
	Ботва.	44.2	12.6	26.3	13.7	39.1	20.5
Горохъ.	Зерно.	51.8	35.8	43.1	1.0	11.8	0.3
	Солома.	35.9	9.3	22.9	4.1	11.7	2.1
Луговое сѣно		56.6	7.6	26.7	3.7	18.6	2.6
Клеверное сѣно		52.0	8.8	32.3	2.0	22.1	1.3
Табакъ листья.		52.7	11.4	29.1	3.2	49.9	5.5

Калій и натрій въ почвахъ.

Какъ и фосфорная кислота, калій и натрій находятся въ почвахъ въ видѣ различныхъ соединеній, различно доступныхъ растеніямъ, съ неодинаковой легкостью ими усвояемыхъ. Виды соединеній для калія (и натрія), пожалуй, будутъ многочисленнѣе и разнообразнѣе, чѣмъ для фосфорной кислоты, но точное опредѣленіе, въ какихъ комбинаціяхъ находятся они въ почвахъ, а тѣмъ болѣе опредѣленіе количествъ тѣхъ или другихъ соединеній еще затруднительнѣе. Въ общихъ чертахъ можно сказать, что нѣкоторая часть калія и натрія находятся въ видѣ солей, растворимыхъ въ чистой водѣ и способныхъ прямо поступать въ растенія,—это будутъ: азотнокислыя, хлористыя, а также, можетъ быть, и сѣрнокислыя соли. Въ рѣдкихъ только мѣстахъ встрѣчаются почвы, содержащія углекислыя соли (двууглекислыя), наичаще—углекислый натрій (въ Венгріи Székso, пушты), но иногда и углекислый калій (въ Саратовской губ.). Такія почвы имѣютъ ясно щелочную реакцію и, несмотря на обиліе питательныхъ веществъ, оказываются неплодородными, особенно въ засушливые годы, ибо углекислыя щелочи, особенно углекислый калій, даже и въ весьма слабыхъ растворахъ, дѣйствуютъ гибельно на растенія, размягчая и разрушая ткани корней.

Можетъ быть, очень небольшая часть щелочей находится въ почвахъ и въ видѣ кремнекислыхъ солей, ибо при обработкѣ почвъ водою въ растворъ, вмѣстѣ съ щелочными солями и солями извести и магнезіи, всегда переходятъ малыя количества кремнекислоты. Вѣроятнѣе, впрочемъ, что эта кремнекислота происходитъ отъ разложенія углекислотою цеолитовъ почвы (см. далѣе). Наконецъ, щелочи могутъ находиться и переходятъ въ водный растворъ въ видѣ солей органическихъ кислотъ: гуминовой, креновой и др., которыя точно такъ же всегда извлекаются изъ почвъ водой, хотя и въ ничтожныхъ количествахъ.

Количество переходящихъ въ растворъ щелочныхъ солей при обработкѣ почвъ водою обыкновенно ничтожно, если только почва не солончаковая; особенно мало солей калія, хотя бы, въ дѣйствительности, въ почвѣ ихъ было и гораздо больше, чѣмъ натровыхъ. Это потому, что калій очень стойко задерживается почвами и

не вымывается изъ нихъ водою, между тѣмъ какъ растворимыя соединенія натрія почвами не задерживаются. Это свойство почвъ, называемое поглотительною способностью, по предположенію, зависитъ отъ присутствія въ почвахъ цеолитовъ (водные двойные силикаты, см. стр. 18). Какіе именно цеолиты присутствуютъ въ почвахъ, да и присутствуютъ ли, точно доказать невозможно, но въ природѣ извѣстно нѣсколько такихъ соединеній, напр. анальцимъ ($Na_2O.\ Al_2O_3.\ 4SiO_2.2H_2O$), натролитъ ($Na_2O.\ Al_2O_3.\ 3SiO_2.\ 2H_2O$), сколецитъ ($CaO.Al_2O_3.3SiO_2.2H_2O$) и др. Всѣ они нерастворимы въ водѣ и всѣ легко обмѣниваютъ окись натрія или окись кальція на K_2O, когда приходятъ въ соприкосновеніе съ растворимыми солями калія, при чемъ въ растворъ переходитъ или натрій, или кальцій, образуется же вмѣсто натроваго или известковаго цеолита каліевый или смѣшанный каліево-натровый, каліево-известковый цеолитъ. Такимъ образомъ, калій, введенный въ почву въ видѣ растворимой соли, если въ ней есть цеолиты, переходитъ въ нерастворимое состояніе, закрѣпляется тамъ. (Подробнѣе о цеолитахъ см. въ главѣ о поглотительной способности почвъ).

Цеолиты суть члены второй категоріи соединеній калія и натрія въ почвахъ,—соединеній, нерастворимыхъ въ водѣ, но разлагаемыхъ кислотами, въ томъ числѣ и кислыми выдѣленіями корней, вслѣдствіе чего изъ этихъ соединеній, съ большею или меньшею легкостью, растенія могутъ извлекать необходимыя для своего питанія калій и другія основанія.

Кромѣ нерастворимыхъ въ водѣ цеолитовъ Mulder (II, 427) предполагаетъ возможность присутствія въ почвахъ, сходныхъ съ цеолитами, двойныхъ силикатовъ (щелочей и извести, или щелочей и магнезіи), въ водѣ растворимыхъ. Искуственно такія соли получены Боллеемъ при смѣшеніи известковой воды (или водной магнезіи) съ избыткомъ растворимаго стекла. На возможность образованія подобныхъ двойныхъ солей указываетъ и Бишофъ (Geologie, I, 510 и 769). Но въ почвахъ существовать такія соединенія едва ли могутъ, такъ какъ должны быстро разлагаться углекислотою, да едва ли гдѣ въ природѣ существуютъ подходящія для ихъ образованія условія.

Къ этой же второй категоріи веществъ, нерастворимыхъ въ водѣ, но растворимыхъ или разлагаемыхъ кислотами и кислыми корневыми выдѣленіями, относятся двойныя соли гуминовыхъ кис-

лотъ, напр., известково-калійная, известково-натровая и пр. Эти соли въ почвахъ могутъ образоваться всякій разъ, когда растворы щелочныхъ солей приходятъ въ соприкосновеніе съ нерастворимыми известковыми или магнезіальными солями гуминовыхъ кислотъ. Изъ этихъ двойныхъ солей, какъ изъ цеолитовъ, растенія могутъ черпать необходимыя имъ основанія или послѣ разложенія ихъ кислыми корневыми выдѣленіями (при чемъ гуминовыя кислоты дѣлаются свободными), или послѣ разрушенія ихъ вслѣдствіе окисленія.

Наконецъ, въ почвахъ можно предполагать существованіе нѣкоторыхъ двойныхъ солей калія или натрія съ солями кальція и магнія, очень трудно растворимыхъ въ водѣ, напримѣръ:

$CaSO_4.K_2SO_4.H_2O$, или $MgCO_3.Na_2CO_3.6H_2O$, или
$K_2SO_4.MgSO_4.2CaSO_4.H_2O$.

Искусственно такія соли образуются простымъ смѣшеніемъ растворовъ соотвѣтствующихъ простыхъ солей, или при двойныхъ разложеніяхъ, а послѣдняя соль находится и въ природѣ въ Стассфуртскихъ залежахъ и называется полигалитомъ. Возможно, что сѣрная кислота почвъ находится именно въ видѣ такихъ солей. Дѣйствительно ли присутствуютъ въ почвахъ такія или подобныя соли,—доказать, конечно, невозможно, но нельзя и отрицать возможности ихъ образованія тамъ, если допускается возможность присутствія углекислыхъ, сѣрнокислыхъ и другихъ солей калія, натрія, извести и магнезіи. Косвеннымъ доказательствомъ присутствія въ почвахъ такихъ солей можетъ служить тотъ фактъ, что при обработкѣ почвъ все новыми и новыми количествами воды во всѣхъ порціяхъ растворовъ находятся, хотя и ничтожныя и послѣдовательно убывающія, количества растворимыхъ солей калія и сѣрной кислоты, а не все количество ихъ, особенно калія, извлекается первыми порціями воды, какъ то должно было бы быть, если бы калій не былъ въ видѣ трудно растворимыхъ соединеній.

Наконецъ, третья категорія соединеній калія и натрія въ почвахъ—соединенія, нерастворимыя ни въ водѣ, ни въ кислотахъ: это будетъ та часть калія и натрія, которая входитъ въ составъ обломковъ горныхъ породъ (гранита, діорита и др.) и минераловъ, входившихъ въ составъ этихъ породъ, напр., ортоклаза, слюды и пр. Въ почвахъ первичныхъ, въ почвахъ, лежащихъ близко къ

тѣмъ горнымъ породамъ, изъ которыхъ онѣ произошли, напр., въ русскихъ сѣверныхъ, такихъ остатковъ много,—много, слѣдовательно, въ нихъ и калія. Въ почвахъ перемытыхъ, мелкоземистыхъ, напр., въ нашихъ черноземахъ, такихъ остатковъ весьма мало, и количество нерастворимаго въ кислотахъ калія также мало.

Запасъ калія въ составѣ остатковъ горныхъ породъ и не вывѣтрившихся минераловъ считается для большинства растеній, по крайней мѣрѣ для растеній культурныхъ, вполнѣ недоступнымъ. Но со временемъ, по мѣрѣ вывѣтриванія этихъ остатковъ, калій освобождается въ видѣ углекислыхъ и кремнекислыхъ солей и дѣлается доступнымъ. Такимъ образомъ, калій въ этомъ видѣ является какъ бы запаснымъ капиталомъ почвы, назначеннымъ для поддержанія ея плодородія въ болѣе или менѣе отдаленномъ будущемъ.

Общее количество калія (K_2O) въ различныхъ почвахъ и въ различныхъ видахъ, по категоріямъ, весьма неодинаково. Наиболѣе богаты имъ почвы, происшедшія изъ гранитовъ, сіенитовъ, гнейсовъ,—почвы глинистыя и суглинистыя; наиболѣе бѣдны имъ почвы известковыя торфяныя и подзолистыя. Максимальное количество всего калія въ культурныхъ почвахъ доходитъ въ иныхъ случаяхъ до 4—5%, но среднее для хорошихъ почвъ 1—2%, при чемъ обыкновенно съ углубленіемъ количество калія возрастаетъ, если только составъ нижнихъ слоевъ и подпочвы не сильно разнится отъ минералогическаго состава верхнихъ слоевъ. Черноземныя почвы по содержанію калія вообще являются средними; общее содержаніе калія въ 1% для большинства изъ нихъ является уже очень высокимъ, но иногда заходитъ и за 2%, чаще же—только доли процента. Большая часть всего запаса калія у черноземовъ растворима въ кислотахъ,—въ нихъ очень мало содержится обломковъ горныхъ породъ и невывѣтрившихся минераловъ.

Общее количество натра (Na_2O) въ громадномъ большинствѣ изслѣдованныхъ почвъ ниже, чѣмъ калія; только въ водныхъ вытяжкахъ нерѣдко натръ преобладаетъ надъ каліемъ. Впрочемъ, въ зависимости отъ горныхъ породъ, давшихъ начало той или другой почвѣ, бываетъ и обратное.

Наибольшій интересъ съ точки зрѣнія практическаго сельскаго хозяйства должно бы представлять сопоставленіе % содержанія въ почвахъ калія всѣхъ трехъ категорій, т.-е. растворимаго въ

водѣ, растворимаго въ кислотахъ и нерастворимаго въ послѣднихъ,—для нагляднаго ознакомленія съ тою долею запаса, какая можетъ во всякое время сдѣлаться достояніемъ растеній, какая можетъ быть имъ доступна съ большимъ или меньшимъ трудомъ въ ближайшее время и, наконецъ, какая составляетъ для даннаго времени болѣе или менѣе мертвый капиталъ. Къ сожалѣнію, такихъ опредѣленій сдѣлано очень мало. Приведу для примѣра одинъ анализъ очень плодородной почвы изъ Верхней Австріи и подпочвы къ ней:

		въ 100 000 частяхъ	Калія	Натра
почва	растворимыхъ въ водѣ		13.1	8.3
	„ „ въ соляной к.		455	484
	нерастворимыхъ въ кислотахъ		1400	1116,7
подпочва	растворимыхъ въ водѣ		14.5	7.3
	„ „ въ соляной к.		116	135

Гораздо больше имѣется анализовъ почвъ, въ которыхъ опредѣлено процентное содержаніе калія и натра какъ растворимыхъ въ крѣпкихъ кислотахъ (главнымъ образомъ въ соляной), такъ и нерастворимыхъ, т. е. входящихъ въ составъ минераловъ, не разлагаемыхъ кислотами. Изъ анализовъ иностранныхъ почвъ приведу анализы Э. Вольфа шести образцовъ почвы, взятыхъ близъ Гогенгейма на опытномъ полѣ (почвы глинистыя).

		№ 1	№ 2	№ 3	№ 4	№ 5	№ 6
растворимыхъ въ соляной к.	калія	0,320%	0.236	0.472	0.372	0.296	0.320
	натра	0.036	0.044	0.060	0.072	0.036	0.044
нерастворимыхъ въ соляной к.	калія	0.540	0.444	0.580	0.424	0.248	0.324
	натра	0.072	0.056			0.160	0.180

Эти анализы особенно интересны тѣмъ, что показываютъ, насколько можетъ быть неодинаковъ составъ почвы даже въ недальнихъ другъ отъ друга разстояніяхъ, и насколько важно для сужденія о достоинствѣ почвы цѣлаго участка брать нѣсколько пробъ изъ разныхъ мѣстъ, а не довольствоваться однимъ. Для другихъ составныхъ частей колебанія найдены здѣсь даже еще большія, чѣмъ для калія и натра; такъ, содержаніе фосфорной кислоты колебалось отъ слѣдовъ до 0.164%, извести отъ 0.144 до

0.400%, магнезіи отъ 0.080% до 0.240% въ растворимой части и отъ 0.028% до 1.196% извести въ нерастворимой и т. д. Эти же анализы показываютъ несоотвѣтствіе между химическимъ и механическимъ составомъ почвы. По механическому анализу составъ этихъ почвъ будетъ таковъ:

	№ 1	№ 2	№ 3	№ 4	№ 5	№ 6
тонкихъ глинистыхъ частицъ	62.3%	61.5	46.6	50.0	26.7	29.8
песчаной пыли	10.0	4.8	13.4	18.4	28.6	18.0
мелкаго песку	14.5	15.9	16.8	16.5	19.3	20.4
грубаго песку	3.7	10.9	13.4	5 9	14.8	20.5
потеря отъ прокаливанія	9.5	6.9	9.8	9.2	10.6	11.4

Для русскихъ почвъ наиболѣе интересны анализы проф. Шмидта: Физико-химич. изслѣдованія почвъ и подпочвъ черноземной полосы Россіи. Изъ нихъ видно:

	Калія (K_2O)		Натра (Na_2O)	
	Почва.	Подпочва не ниже 4 фут.	Почва.	Подпочва не ниже 4 фут.
Наивысшее содержаніе въ %	2.61	2.97	1.02	1.17
наименьшее „	1.37	1.26	0.076	0.23
среднее „	2.19	2.10	0.72	—
Изъ нихъ растворяется:				
въ 10 % HCl при кипяченіи.				
maxim.	1.41	1.34	0.286	0.266
minimum.	0.25	0.24	0.009	0.021
среднее.	0.705	—	0.054	—
въ 5% HCl при обыкновенной.				
температурѣ max.	0.269	0.330	0.041	0.200
minim.	0.051	0.034	0.003	0.002
среднее.	0.077	—	0.021	—
въ 1% HCl при обыкновенной				
температурѣ max	0.084	0.090	0.012	0.042
minim	0.061	0.059	0.005	0.005

Еще большія колебанія въ содержаніи щелочей по группамъ представляютъ черноземы Полтавской губ. по анализамъ Г. Шешукова и другихъ.

	Калія. max.	min.	Натра. max.	min.
Для горовыхъ черноземовъ:				
общее количество . .	2.31%	0.94	1.23	0.32
растворимыхъ въ 10% HCl при кипяченіи. . . .	0.71	0.21	0.34	0.11
„ въ 1% HCl при об.t. .	0.046	0.024	0.026	0.005

Для долинныхъ черноземовъ:	Калія. max.	min.	Натра. max.	min.
общее количество: . .	1.66	1.06	0.982	0.423
растворимыхъ въ 10% HCl . . .	0.745	0.119	0.449	0.093
въ 1% HCl . . .	0.042	0.028	0.066	0.005
Для лѣсостепныхъ и лѣсныхъ				
суглинковъ: общее количество.	1.757	0.358	0.748	0.166
растворимыхъ въ 10% HCl.	0.956	0.188	0.449	0.071
въ 1% HCl .	0.018	—	0.006	—
Для солонцеватыхъ почвъ				
общее количество: . .	1.686	0.587	6.468	0.211
растворимыхъ въ 10% HCl . . .	0.456	0.131	2.010	0.162

Петцольдъ для черноземовъ изъ Тамбовской губ. нашелъ еще болѣе высокія цыфры.

	Почва садовая.	Луговая.	Пахатная.
Калія, растворимаго въ соляной кислотѣ (послѣ прокаливанія) . .	2.32%	1.33%	0.63
нерастворимаго въ сол. к. . . .	3.49	1.50	3.08
Натра, растворимаго въ HCl	0.87	0.98	0.43
нерастворимаго	1.44	0.77	1.58

По анализамъ П. А. Григорьева и др., произведеннымъ въ лабораторіи Петровской Академіи, содержаніе калія въ черноземахъ Самарской, Симбирской, Тульской, Черниговской, Подольской и Бессарабской губ. какъ растворимаго, такъ и нерастворимаго въ кислотахъ, гораздо ниже, а именно:

Растворимыхъ въ соляной кислотѣ (30% на холоду) безъ разрушенія органическихъ веществъ:	Калія. Почва.	Подпочва.	Натра. Почва.	Подпочва.
maximum	0.222	0.120	0.125	0.140
minim.	0.043	0.066	0.001	0.005
среднее	0.088	0.093	0.039	0.072

Нерастворимыхъ въ соляной кислотѣ калія и натра вмѣстѣ въ почвахъ этихъ содержится:

maxim. = 4.138
minim. = 0.056
среднее = 1.123

Для почвъ Остзейскихъ губерній (главнымъ образомъ Курляндской г.) въ лабораторіи испытательной станціи при Рижскомъ Политехникумѣ найдено (почвы преимущественно глинистыя): калія, растворимаго въ соляной кислотѣ:

(10% при нагрѣваніи) maxim. = 0.310%
minim. = 0.006%
Среднее для 19 почвъ „ 0.114%
Нерастворимаго въ соляной кислотѣ maxim. = 3.97
minim. = 1.18%
Среднее для 19 почвъ „ „ 2.034%

Для подпочвъ къ тѣмъ же почвамъ:

Калія растворимаго въ 10% соляной к. max. = 0.544.
min. = 0.009
среднее. = 0.191
Калія, нерастворимаго въ соляной к. max. = 3.30
min. = 0.87
среднее. = 1.865

Среднее содержаніе растворимаго въ кислотѣ калія для 142 образцовъ почвъ и 142 подпочвъ:

	Почва.	Подпочва.
для лучшихъ (по урожайности) .	0.1567	0.1677
„ среднихъ.	0.1377	0.1576
„ худшихъ.	0.1152	0.1435

Для другихъ почвъ изъ той же области и анализированныхъ въ той же лабораторіи получены результаты болѣе высокіе. Такъ для почвъ и подпочвъ, анализированныхъ въ 1893 и въ 1894 г. содержаніе натра и калія, растворимыхъ въ соляной кислотѣ, оказывалось слѣдующее:

	1893.		1894.	
	Почва.	Подпочва.	Почва.	Подпочва.
Наибольшее	0.809	1.221	0.594	1.0.22
Наименьшее	0.0440	0.0510	0.0619	0.0451
Среднее для лучшихъ. . . .	0.3065	0.4006	0.3063	0.3935
„ „ среднихъ. . . .	0.3511	0.5107	0.2216	0.2717
„ „ худшихъ. . . .	0.2066	0.249	0.2285	0.3478

Остзейскія почвы по содержанію растворимаго въ соляной кислотѣ калія оказываются, можно сказать, очень богатыми. Въ большинствѣ случаевъ для почвъ сѣверной, средней и южной Россіи другими изслѣдователями были получены болѣе скромныя цифры. Такъ проф. Сорокинымъ для глинистыхъ и суглинистыхъ почвъ Казанской губ. растворимаго въ соляной кислотѣ (10% при кипяченіи) калія найдено наибольшее количество 0,32% (за исключеніемъ одной въ 0,547%) и среднее 0,28%; натра наибольшее въ 0,180% и среднее 0,054%. Мною для разныхъ почвъ, въ томъ числѣ и черноземныхъ, наибольшее количество калія было найдено въ 0,151% (30% соляная кислота при обыкновенной температурѣ), а среднее болѣе, чѣмъ изъ 50 опредѣленій=0.09%; наибольшее количество натра 0,136 %, а среднее 0,038.

Опредѣленіе общаго количества веществъ, растворяющихся въ кислотахъ.

Такое опредѣленіе имѣетъ значеніе, главнымъ образомъ, для провѣрки результатовъ отдѣльныхъ опредѣленій. Отвѣшиваютъ такое количество воздушно-сухой почвы, которое бы отвѣчало 10 граммамъ высушенной, и съ нею поступаютъ совершенно такъ же, какъ поступали при приготовленіи кислотной вытяжки, т.-е., если вытяжку приготовляли на холоду, то навѣску обливаютъ соляной кислотой въ 30% по расчету: на 10 гр. сухой почвы

33,3 к. с. кислоты минусъ количество гигроскопической воды. Въ стклянкѣ съ притертой пробкой взбалтываютъ въ теченіе 48 часовъ, даютъ стоять столько же времени, сколько стояла большая порція.

Если кислотную вытяжку приготовляли при нагрѣваніи, то и малую навѣску обрабатываютъ кислотой той же крѣпости, въ такомъ же относительномъ количествѣ и въ тѣхъ же условіяхъ, какъ и большую. Затѣмъ все,—и жидкость, и нерастворимый остатокъ переносятъ въ достаточной емкости стаканъ, тщательно все смываютъ водою, приливаютъ, если нужно, еще воды, хорошо перемѣшиваютъ и даютъ отстояться. Освѣтлившійся растворъ процѣживаютъ сквозь большой, предварительно высушенный при 105—110° и взвѣшенный фильтръ, остатокъ промываютъ нѣсколько разъ декантаціей весьма слабой соляной кислотой (1—2%), окончательно на фильтрѣ водой до исчезновенія реакціи на хлоръ. Подъ конецъ, когда почти вся кислота удалена, начинаютъ проходить сквозь фильтръ тонкія частицы почвы. Для избѣжанія этого промывку на фильтрѣ лучше производить весьма слабою азотною кислотою и, по исчезновеніи реакціи на хлоръ, раза два – три чистою водою.

Промытый остатокъ вмѣстѣ съ фильтромъ высушиваютъ до постоянства въ вѣсѣ при той температурѣ, при которой сушились почва и фильтръ (105—110°), и взвѣшиваютъ. Разность вѣсовъ, по вычитаніи вѣса фильтра, и покажетъ количество нерастворимаго остатка, а вмѣстѣ и общее количество перешедшихъ въ растворъ веществъ при употребленіи той или другой кислоты. Это опредѣленіе служитъ показателемъ того, какъ вообще почва относится къ кислотамъ; съ другой стороны, служитъ для контроля при опредѣленіи всѣхъ основаній и кислотъ: найденная сумма всѣхъ окисей и всѣхъ кислотъ (въ видѣ ангидридовъ) должна быть болѣе или менѣе близка къ этому числу. Впрочемъ, полнаго совпаденія обыкновенно не получается.

Если было найдено замѣтное количество хлора, то изъ полученной суммы окисей вычитаютъ количество кислорода, эквивалентное количеству найденнаго хлора, такъ какъ металлы уже перечислены на окиси, тогда какъ часть ихъ была соединена не съ кислородомъ, а съ хлоромъ. Такъ какъ 71 вѣс. частей хлора отвѣчаютъ 16 вѣс. ч. кислорода ($Cl_2=O_1$), то найденное количе-

ство хлора нужно умножить на $^{16}/_{71}$ (или на 0.2253) и произведеніе вычесть изъ суммы окисей.

Высушенный и взвѣшенный остатокъ нерастворимыхъ въ кислотѣ веществъ, тщательно снятый съ фильтра и хорошо перемѣшанный, сохраняется въ стклянкѣ съ хорошо притертою пробкою, еще лучше—надъ сѣрною кислотою въ экссикаторѣ. Онъ можетъ служить для опредѣленія: 1) нерастворимыхъ въ кислотѣ органическихъ веществъ, 2) выдѣлившейся изъ силикатовъ кремневой кислоты, 3) глины, 4) песка и 5) неразлагаемыхъ силикатовъ и горныхъ породъ.

Если имѣютъ намѣреніе сдѣлать всѣ, или большую часть такихъ опредѣленій, то навѣску для опредѣленія общаго количества растворимыхъ веществъ берутъ болѣе 10-ти граммовъ, напр. 30—50, и соотвѣтственное количество кислоты.

1) Для опредѣленія количества органическихъ веществъ, не растворяющихся въ кислотѣ, отвѣшиваютъ около 5 граммовъ высушеннаго при 105—110° нерастворимаго въ кислотѣ остатка и въ платиновомъ тиглѣ прокаливаютъ при полномъ доступѣ воздухѣ до постояннаго вѣса при возможно низкой температурѣ. Для перевода окисей, образовавшихся при прокаливаніи изъ углекислыхъ солей, обратно въ углекислыя, остатокъ отъ прокаливанія смачиваютъ растворомъ углекислаго аммонія, оставляютъ на нѣкоторое время, затѣмъ выпариваютъ растворъ и сушатъ остатокъ опять до постояннаго вѣса при той же температурѣ. Разность вѣсовъ покажетъ количество сгорѣвшихъ органическихъ веществъ.

2) Для опредѣленія кремневой кислоты, выдѣлившейся изъ водныхъ силикатовъ, отвѣшиваютъ около 5 гр. того же остатка и въ платиновой (лучше серебряной) чашкѣ кипятятъ въ теченіе 2-хъ часовъ съ крѣпкимъ растворомъ соды, къ которой прибавлено нѣсколько капель ѣдкаго натра. При кипяченіи приходится смѣсь безпрерывно перемѣшивать платиновой ложечкой, и отъ времени до времени прибавлять испаряющуюся воду. Послѣ отстаиванія сливаютъ прозрачную жидкость чрезъ фильтръ, промываютъ разъ—два декантаціей горячею водою и повторяютъ кипяченіе съ содою по крайней мѣрѣ еще разъ. Вновь фильтруютъ, промываютъ сначала горячей водою, подъ конецъ, чтобы не проходили мелкія частицы почвы,—слабою кислотою или слабымъ растворомъ азотноамміачной соли.

Фильтратъ пересыщаютъ соляною кислотою, многократнымъ выпариваніемъ (или сушеніемъ при 125—130° Ц.) переводятъ кремнекислоту въ нерастворимое состояніе, отдѣляютъ отъ хлористыхъ солей и опредѣляютъ, какъ описано раньше (стр. 62).

Должно сознаться, что методъ извлеченія кремнекислоты очень мѣшкотный и непріятный, да и неточный, такъ какъ количества SiO_2 оказываются слишкомъ высокими вслѣдствіи того, что сода при кипяченіи растворяетъ не одну только свободную кремнекислоту, но дѣйствуетъ и на силикаты. Поэтому, кипяченіе съ содой можно замѣнить 2—3-хкратнымъ выпариваніемъ на водяной банѣ съ содой или съ весьма слабымъ растворомъ ѣдкой щелочи. Обработку щелочью повторяютъ до тѣхъ поръ, пока въ фильтратѣ перестанетъ обнаруживаться кремнекислота при кипяченіи съ растворомъ нашатыря.

Извлеченіе кремнекислоты и опредѣленіе ея количества производится съ цѣлью опредѣлить по ней количество (примѣрное) разложенныхъ кислотами цеолитовъ. Но для этого нужно опредѣлить еще содержаніе свободной кремнекислоты въ почвѣ до обработки кислотою, а также принять во вниманіе и количество кремнекислоты, переходящей въ кислую вытяжку.

Опредѣленіе свободной кремнекислоты въ почвѣ производится совершенно въ тѣхъ же условіяхъ. Навѣска 5—10 гр.

Такъ какъ составъ почвенныхъ цеолитовъ не только разнообразенъ, но и измѣнчивъ (стр. 18), то о количествѣ ихъ по кремнекислотѣ судятъ только приблизительно.

Опредѣленіе глины.

Остатокъ почвы послѣ обработки ея кислотой и затѣмъ содой (см. впереди только-что описанное), еще разъ прокипяченный съ крѣпкой соляной кислотой, промытый послѣдовательно горячей водой, амміакомъ и вновь кислотой, состоитъ изъ кварцеваго песка, неразлагаемыхъ соляною кислотою силикатовъ и глины, т.-е. воднаго кремнекислаго алюминія.

Для опредѣленія глины остатокъ этотъ, послѣ высушиванія и взвѣшиванія, перемѣщаютъ въ платиновую чашку, туда же бросаютъ золу фильтра, обливаютъ такимъ количествомъ крѣпкой

сѣрной кислоты, чтобы получилась полужидкая масса, тщательно перемѣшиваютъ платиновой ложечкой, закрываютъ платиновой крышкой и нагрѣваютъ въ теченіе по крайней мѣрѣ 6-ти часовъ на асбестовой пластинкѣ при температурѣ кипѣнія сѣрной кислоты (въ вытяжномъ шкафу), до полнаго испаренія ея, отъ времени до времени перемѣшивая массу. При очень глинистыхъ почвахъ обработку сѣрной кислотой повторяютъ еще разъ или два. Послѣ окончательнаго удаленія сѣрной кислоты (въ открытой чашкѣ) бѣлый сухой порошокъ смачиваютъ крѣпкой соляной кислотой, оставляютъ на нѣсколько часовъ въ тепломъ мѣстѣ для перевода въ хлористые металлы глинозема и окиси желѣза, извлеченныхъ изъ глины сѣрной кислотой сначала въ видѣ сѣрнокислыхъ солей, но перешедшихъ въ окиси при прокаливаніи [$Al_2(SO_4)_3 = Al_2O_3 + 3SO_3$]. Послѣ стоянія кислоту выпариваютъ досуха на паровой банѣ, повторяютъ обработку соляной кислотой еще раза два-три, въ послѣдній разъ кислоту выпариваютъ не досуха, разбавляютъ водой, отфильтровываютъ, промываютъ слабой соляной кислотой и подъ конецъ водой. Изъ фильтрата выдѣляютъ алюминій въ видѣ $Al(OH)_3$ возможно малымъ избыткомъ чистаго амміака (по каплямъ, пока не появится запахъ амміака въ жидкости), отфильтровываютъ, промываютъ, высушиваютъ, прокаливаютъ и взвѣшиваютъ Al_2O_3. Если глиноземъ (Al_2O_3) будетъ имѣть буро-красный цвѣтъ, какъ это часто бываетъ, то въ немъ опредѣляютъ содержаніе окиси желѣза переводомъ въ закись и титрованіемъ хамелеономъ, какъ на стр. 103, глиноземъ же опредѣлится тогда изъ разности. По количеству глинозема разсчитываютъ количество глины, умножая его вѣсъ на 2,529, какъ то требуется для глины по формулѣ Форхгаммера: $Al_2O_3.2SiO_2.2H_2O$.

При обработкѣ сѣрной кислотой въ растворъ, кромѣ глинозема, переходятъ обыкновенно малыя количества желѣза, извести, магнезіи и щелочей *), которыя обыкновенно не опредѣляютъ. Опредѣленіе ихъ, если желаютъ, производятъ по методамъ, изложеннымъ ранѣе, дѣля растворъ на части, изъ которыхъ въ одной ($^3/_4$) опредѣляютъ щелочи, въ другой ($^1/_4$) все остальное.

Въ остаткѣ по извлеченіи глинозема и проч., кромѣ песка и неразлагаемыхъ сѣрною кислотою силикатовъ, будетъ находиться

*) Изъ водныхъ силикатовъ, трудно разлагаемыхъ соляною кислотою, частью и изъ безводныхъ отъ разложенія ихъ сѣрною кислотою.

еще и кремнекислота, входившая въ составъ глины. Ее можно извлечь кипяченіемъ съ содой и нѣсколькими каплями ѣдкаго натра и опредѣлить, какъ описано на стр. 158, а по ея количеству, умножая на 2,15, разсчитать количество глины, исходя изъ только что показаннаго состава глины.

Кремекислоту можно и не опредѣлять прямо выдѣленіемъ изъ щелочнаго фильтра, а можно опредѣлить изъ разности, если до и послѣ извлеченія ея содой остатокъ осторожно прокалить и взвѣсить.

Наконецъ, количество глины (съ примѣсями) можетъ быть опредѣлено по разности вѣсовъ между, 1-е, навѣской почвы, обработанной соляною кислотою, содой и пр. и прокаленною и, 2-е, вѣсомъ остатка послѣ обработки той же навѣски сѣрною кислотою, содой и пр. и тоже прокаленнаго.

Опредѣленіе количества глины описаннымъ сейчасъ способомъ очень утомительно и трудно выполнимо, да къ тому же и не вполнѣ точно, такъ какъ, во 1-хъ, нѣтъ возможности соляною кислотою и пр. извлечь изъ почвы всѣ вещества, такъ чтобы въ остаткѣ были только песокъ, глина и неразлагаемые силикаты; во 2-хъ потому, что сѣрная кислота при кипяченіи затрогиваетъ и нѣкоторые минералы почвеннаго скелета. Но за неимѣніемъ лучшаго этотъ способъ примѣняется при анализѣ не только почвъ, но и разнаго рода глинъ.

Такъ какъ опредѣленіе количества глины имѣетъ весьма важное значеніе для сужденія о достоинствахъ почвы и о многихъ изъ ея физическихъ, частью и химическихъ свойствъ, то для опредѣленія глины очень многіе искали болѣе скорыхъ и менѣе сложныхъ методовъ. Изъ нихъ на первомъ мѣстѣ ставится всегда механическій способъ—отмучиваніемъ. Но онъ, помимо трудности отдѣленія глины отъ мелкихъ кварцевыхъ частицъ (*«песчаная пыль»*), непримѣнимъ для опредѣленія того, что собственно называютъ глиною, т.-е. кремнекислаго глинозема, ибо наиболѣе тонкая, отдѣляемая при отмучиваніи часть почвы представляетъ изъ себя не глину собственно, а смѣсь всѣхъ безформенныхъ, легко взмучиваемыхъ и долго висящихъ въ жидкости частицъ, въ которыхъ, кромѣ глины, находятся еще: окись желѣза, углекислая и фосфорнокислая известь, аморфная кремнекислота, органическія вещества, мелкія частицы слюды и даже значительная часть

наиболѣе тонкихъ частицъ кварца. Поэтому эту смѣсь наиболѣе тонкихъ продуктовъ отмучиванія и не называютъ даже глиною, а иломъ. Между количествами ила, опредѣленными отмучиваніемъ, и глиною, найденною химическимъ путемъ, въ одной и той же почвѣ постоянно бываетъ значительная разница, именно, ила всегда значительно больше, чѣмъ глины (кремнекислаго алюминія).

Было предложеніе опредѣлять количество глины по количеству такъ называемой химически связанной воды, т.-е. той воды, количество которой опредѣляется изъ разности, если изъ общей потери отъ прокаливанія вычесть количество перегноя и количество гигроскопической воды, опредѣляемой высушиваніемъ при 105 –110° ц. (Опредѣленіе химически связанной воды см. далѣе). Но если этотъ способъ и даетъ иногда результаты, близкіе къ результатамъ механическаго анализа, то по самому существу не можетъ служить для опредѣленія количества того вещества, которое принято называть глиной въ химическомъ смыслѣ, т.-е. количества кремнекислаго глинозема,—потому не можетъ, что химически связанная вода есть вода отчасти конституціонная, входящая въ составъ глины, цеолитовъ, водныхъ окисей желѣза, алюминія, гидратной кремнекислоты и проч., но есть также вода и кристаллизаціонная, напр. входящая въ составъ гипса ($CaSO_4.2H_2O$) и другихъ солей; есть отчасти вода, механически задерживаемая съ такою силою органическими веществами почвы, что удалить ее высушиваніемъ безъ разрушенія части самого вещества невозможно. Во всѣхъ этихъ соединеніяхъ количество прочно связанной воды весьма неодинаково, и странно, поэтому, по суммарной водѣ высчитывать количество не только одного вещества, хотя бы и преобладающаго надъ всѣми остальными, но даже и сумму всѣхъ этихъ веществъ, т.-е. то, что принято называть иломъ. Наконецъ, самый способъ опредѣленія количества химически связанной воды изъ разности вѣсовъ: потеря отъ прокаливанія минусъ перегной и гигроскопическая вода,—весьма неточенъ, потому что въ эту потерю входитъ не только всѣхъ видовъ вода и органическое вещество, но еще и амміачныя соли и азотная кислота, и нерѣдко болѣе или менѣе значительныя количества углекислоты, особенно при почвахъ мергелистыхъ и известковыхъ, такъ какъ урегулировать нагрѣваніе настолько, чтобы не происходило разложенія углекислыхъ магнезіи и извести, крайне трудно, обратное же переведеніе ихъ въ углекислыя соли смачиваніемъ растворомъ углекислаго амміака недостижимо, какъ о томъ будетъ сказано позже при опредѣленіи химически связанной воды. Съ другой стороны: количество перегноя (гумуса) разсчитывается по среднему содержанію углерода въ 58%, между тѣмъ какъ содержаніе углерода въ различныхъ перегнойныхъ веществахъ колеблется между 45% и 65%; такимъ образомъ, въ однихъ случаяхъ количество перегноя оказывается сильно преувеличеннымъ, въ другихъ—преуменьшеннымъ, количество же химически связанной воды, а слѣд. и глины, тоже преувеличеннымъ или преуменьшеннымъ, только въ обратномъ отношеніи.

Для грубаго опредѣленія глины и вмѣстѣ скелета почвы, т.-е. кварцеваго песка и неразлагаемыхъ силикатовъ А. Н. Сабанинъ предлагаетъ небольшую навѣску (1—2 грамма) нагрѣвать въ теченіе 2—3 часовъ съ крѣпкою сѣрною кислотою (10 куб. с.) въ колбочкѣ, какъ дѣлается при опредѣленіи азота по Кьельдалю; закончить окисленіе органическаго вещества азотною кислотою, прибавляя ее по каплямъ, (лучше бросать кристаллики селитры); по охлажденіи разбавить водою, смыть въ стаканъ, по отстаиваніи отфильтровать, промыть соляною кислотою и водою для удаленія гипса, прокалить и взвѣсить скелетъ (песокъ и неразлагаемые силикаты.) Правда, въ остаткѣ будетъ еще и кремнекислота отъ разложившихся силикатовъ и глины, но зависящее отъ нея преувеличеніе количества песка и горныхъ породъ компенсируется въ значительной мѣрѣ преуменьшеніемъ отъ разложенія сѣрною кислотою нѣкотораго количества безводныхъ силикатовъ

Опредѣленіе количества кварцеваго песка и неразлагаемыхъ кислотами силикатовъ.

Если остатокъ почвы послѣ обработки сѣрною кислотою для разложенія глины (стр. 160), прокипятить съ содою для извлеченія кремневой кислоты (стр. 158), тщательно промыть соляною кислотою и водою, затѣмъ прокалить вмѣстѣ съ фильтромъ и взвѣсить, то опредѣлится количество кварцеваго песка и неразло-

*) Объ опредѣленіи глины по химически связанной водѣ см. въ „Извѣстіяхъ Моск. Сельскохоз. Института“ ст. В. В. Винера, V, 117.

жившихся силикатовъ (обломки горныхъ породъ, полевой шпатъ, слюда и пр.) Небольшая часть его изслѣдуется подъ микроскопомъ для опредѣленія минералогическаго состава его, большая же часть идетъ на опредѣленіе отдѣльныхъ составныхъ частей, при чемъ можно опредѣлить:

1) Или только количество песка, а по разности—количество силикатовъ;

2) Или, кромѣ количества силикатовъ, можно опредѣлить содержаніе въ нихъ питательныхъ для растеній веществъ, главнымъ образомъ—калія;

3) Или, наконецъ, можно произвести полный анализъ и по нему съ большею или меньшею вѣроятностью разсчитать количество различныхъ минераловъ.

Во всякомъ случаѣ, остатокъ этотъ предъ анализомъ долженъ быть тщательно растертъ въ агатовой ступкѣ въ тончайшій, неощутимый на ощупь порошокъ и просѣянъ чрезъ тонкое и частое полотно.

1) Для опредѣленія общаго количества неразлагаемыхъ кислотами силикатовъ и количества песка часть этого порошка 0,5—1 гр. вѣсомъ (предъ взвѣшиваніемъ прокалить) по А. Мюллеру *) обрабатывается въ платиновой чашкѣ крѣпкимъ растворомъ фосфорной кислоты (15—20 граммъ раствора фосфорной кислоты, въ которыхъ содержится 6—10 граммовъ P_2O_5) при нагрѣваніи до 190—200° въ теченіе 5—6 часовъ въ воздушной банѣ и при частомъ помѣшиваніи платиновой ложечкой. При этихъ условіяхъ фосфорная кислота не дѣйствуетъ на кварцъ, а разлагаетъ силикаты съ выдѣленіемъ кремнекислоты въ видѣ студня. По окончаніи разложенія массу кипятятъ съ водою и содою для растворенія кремнекислоты, остатокъ же (песокъ) кипятятъ сначала съ соляною кислотою, затѣмъ опять съ содою, промываютъ опять кислотою, наконецъ водою, прокаливаютъ и взвѣшиваютъ. Количество силикатовъ узнается изъ разности.

E. Iannasch u Heldenreich **) для разложенія силикатовъ предлагаютъ безводную борную кислоту (борный ангидридъ), очищенную отъ примѣсей двухъ-трехкратной перекристаллизаціей, потомъ сплавленную въ платиновомъ тиглѣ (малыми порціями) и измельченную въ тонкій порошокъ. На 1 гр. изслѣдуемаго вещества берутъ 4—8 граммовъ борной кислоты (ангидрида), смотря по составу и по разлагаемости силикатовъ; наибольшее количество борной кислоты (8 на 1) употребляютъ для полевыхъ шпатовъ.

*) Journ. f. pract. Chemie XCVIII, 14. Вольфъ. Руководство къ сельскохоз. хим. изслѣдованіямъ, переводъ Густавсона, стр. 25.

**) Zeitschr. f. anorg. Ch. 96 г. XII, 208; J. König Unters. landw. Stoffe 36, 2-е изд.

Сплавленіе съ борною кислотою производятъ въ закрытомъ платиновомъ тиглѣ сначала (10—15 минутъ) на весьма слабомъ пламени, пока не удалится окончательно вся вода; затѣмъ, постепенно повышая температуру, даютъ полный жаръ, когда масса начнетъ спокойно плавиться; оканчиваютъ сплавленіе на паяльной лампѣ. Чтобы сплавъ лучше и быстрѣе отсталъ отъ стѣнокъ тигля, его быстро охлаждаютъ, ставя раскаленный тигель на массивную металлическую подставку, или на треугольникѣ опуская въ холодную воду. Отставшій сплавъ перемѣщаютъ въ платиновую чашку и кипятятъ на слабомъ пламени съ водой и слабой соляной кислотой, при чемъ растворяются борная кислота и всѣ основанія, остается песокъ и студенистая кремневая кислота. Если предполагаютъ ограничиться только опредѣленіемъ песка и общаго количества силикатовъ, то удаляютъ большую часть кислой жидкости многократной декантаціей водою, затѣмъ кремнекислоту растворяютъ въ содѣ при кипяченіи, остатокъ (песокъ) много разъ промываютъ горячей водою, затѣмъ слабою кислотою, водою, наконецъ, высушиваютъ, прокаливаютъ и взвѣшиваютъ. Количество силикатовъ опредѣлится изъ разности.

Если же желаютъ произвести подробный анализъ основаній (для чего нужно брать навѣску въ 3—5 граммовъ), то сплавъ растворяютъ въ соляной кислотѣ при кипяченіи, полученный растворъ выпариваютъ при постоянномъ помѣшиваніи досуха (совершенно), а изъ сухой массы (борная кислота, кремнекислота и всѣ бывшія въ силикатахъ основанія) удаляютъ борную кислоту переводомъ въ борнометиловый эфиръ [летучая при 65° жидкость состава $B(OCH_3)_3$], что достигается при помощи кипяченія указаннаго остатка съ метиловымъ спиртомъ, насыщеннымъ хлористовороднымъ газомъ.

Для полученія раствора HCl въ метиловомъ спиртѣ сухой

хлористый водородъ (пропустить чрезъ безводную сѣрную кислоту и трубку съ хлористымъ кальціемъ) въ теченіе 2—3 часовъ довольно быстрою струею пропускаютъ чрезъ охлаждаемый до 0^0 метиловый спиртъ (250—300 куб. сант.).

Вышеуказанная сухая масса въ фарфоровой (или, лучше, платиновой) чашкѣ обливается 60—70 куб. сантиметрами раствора хлористаго водорода въ метиловомъ спиртѣ, перемѣшивается и выпаривается на водяной банѣ досуха. Обработку повторяютъ еще нѣсколько разъ, не менѣе 3—4-хъ, пока не удалится вся борная кислота (зеленое пламя при зажиганіи).

По удаленіи борной кислоты массу еще разъ выпариваютъ досуха и сушатъ около 1 часу при 110^0 для перевода кремнекислоты въ нерастворимое состояніе. Затѣмъ, смачиваютъ крѣпкою соляною кислотою, давши постоять 10—15 минутъ въ тепломъ мѣстѣ, разбавляютъ водою, нагрѣваютъ $^1/_4$ часа на водяной банѣ, отфильтровываютъ кремнекислоту, промываютъ сначала слабой соляной кислотой и подъ конецъ водою начисто. Такъ какъ нѣкоторое количество кремнекислоты переходитъ въ растворъ, то фильтратъ нужно еще разъ выпарить досуха и повторить съ нимъ всю сейчасъ описанную обработку. Въ фильтратѣ опредѣляютъ основанія тѣми же методами, какіе описаны при анализѣ солянокислой вытяжки почвы.

Изъ остатка, состоящаго изъ кварцеваго песка и кремнекислоты, извлекаютъ послѣднюю кипяченіемъ съ содою и, послѣ промывки, опредѣляютъ количество песка.

Хотя этотъ способъ разложенія силикатовъ для опредѣленія песка и заключающихся въ силикатахъ основаній примѣнимъ и къ почвамъ, несмотря на малое содержаніе въ нихъ силикатовъ по сравненію съ пескомъ, но навѣску почвы приходится брать значительно большую и употреблять большія количества борной кислоты, удаленіе которой затруднительно. Поэтому, для опредѣленія заключающихся въ неразлагаемыхъ силикатахъ основаній пользуются чаще старыми методами разложенія силикатовъ: сплавленіемъ съ известью для опредѣленія щелочей и сплавленіемъ съ углекислыми щелочами для опредѣленія глинозема, извести, магнезіи и пр. или, наконецъ, разлагаютъ силикаты плавиковою кислотою.

При разложеніи силикатовъ газообразнымъ фтористымъ водородомъ отвѣшенное количество матеріала, растертаго въ тончайшій порошокъ и просѣяннаго чрезъ частое полотно, помѣщается въ платиновую чашечку съ плоскимъ дномъ и смачивается слабою сѣрною кислотою. Чашечка на свинцовомъ треножникѣ помѣщается въ большую свинцовую чашку съ двойными краями. Въ послѣднюю предварительно насыпается достаточное количество порошка плавиковаго шпата (лучше, кріолита—$AlFl_3 . 3\,NaFl$.) который смѣшивается посредствомъ платиновой или свинцовой ложечки съ двумя частями безводной сѣрной кислоты. Свинцовая чашка закрывается такой же крышкой, замазывается по краямъ гипсомъ и ставится на нѣсколько дней (5—6) въ теплое мѣсто ($50—60^0$) [1]) или на песочную баню, нагрѣваемую весьма слабымъ пламенемъ; за температурой бани слѣдятъ по термометру. Образующійся при этихъ условіяхъ дѣйствіемъ кислоты на плавиковый шпатъ ($CaFl_2 + H_2SO_4 = 2HFl + CaSO_4$) фтористый водородъ поглощается жидкостью и дѣйствуетъ на кремнекислоту (свободную и силиката) съ образованіемъ газообразнаго фтористаго кремнія и кремнефтористоводородной кислоты:

$$SiO_2 + 4HFl = SiFl_4 + 2H_2O;$$
$$3SiFl_4 + 2H_2O = 2H_2SiFl_6 + SiO_2nH_2O.$$

Всѣ бывшія въ силикатѣ основанія превращаются во фтористыя и кремнефтористоводородныя соли.

Для ускоренія разложенія отъ времени до времени можно снимать крышку (нѣсколько охладивъ приборъ) и перемѣшивать силикатъ толстой платиновой проволокой (въ такомъ случаѣ крышку не примазывать гипсомъ).

Когда разложеніе можно считать оконченнымъ, платиновую чашечку съ содержимымъ вынимаютъ изъ прибора, прибавляютъ въ нее по каплямъ крѣпкой сѣрной кислоты въ количествѣ, достаточномъ для переведенія всѣхъ основаній въ сѣрнокислыя соли, и на песочной банѣ или асбестовой пластинкѣ осторожно нагрѣваютъ (сначало весьма слабо, затѣмъ—сильнѣе) до полнаго удаленія избытка сѣрной кислоты; при этомъ весь кремній и весь фторъ выдѣляются въ видѣ фтористаго кремнія и фтористаго водорода, напр.

$$K_2SiFl_6 + H_2SO_4 = K_2SO_4 + 2HFl + SiFl_4.$$

[1]) Всѣ операціи съ фтористымъ водородомъ, въ виду его ядовитости, нужно производить въ шкафу съ хорошей тягой.

По удаленіи избытка сѣрной кислоты сухой остатокъ обливаютъ крѣпкой соляной кислотой и ставятъ на нѣсколько часовъ въ теплое мѣсто для перевода въ растворимое состояніе окиси желѣза и глинозема, образовавшихся при прокаливаніи чрезъ разложеніе сѣрнокислыхъ солей. Удаливши избытокъ соляной кислоты выпариваніемъ (прибавить нѣсколько капель азотной), обливаютъ водой и кипятятъ, при чемъ, если разложеніе было полно, все должно перейти въ растворъ, за исключеніемъ сѣрнокислыхъ барія, стронція и свинца, если таковыя соли могли здѣсь оказаться, чего для почвъ ожидать нельзя. Если останется нерастворимый остатокъ, его отфильтровываютъ, промываютъ, высушиваютъ и вновь подвергаютъ той же обработкѣ фтористымъ водородомъ и пр. Если же и послѣ вторичной обработки остается весьма маленькій остатокъ, не растворяющійся въ кислотѣ, то его отфильтровываютъ, прокаливаютъ, взвѣшиваютъ, и вѣсъ вычитаютъ изъ вѣса взятаго вещества.

Если имѣется готовая плавиковая кислота, то прежде всего необходимо убѣдиться въ ея чистотѣ: она не должна давать осадка съ амміакомъ, при выпариваніи въ платиновой чашкѣ не должна оставлять нелетучаго остатка; кислота должна быть настолько крѣпка, что должна дымить на воздухѣ. Такою кислотою прямо обливаютъ въ платиновой чашкѣ тонкоизмельченный силикатъ и такимъ количествомъ, чтобы получилась полужидкая кашица; хорошо перемѣшиваютъ платиновой ложечкой и, закрывъ платиновой крышкой, оставляютъ въ тепломъ мѣстѣ на нѣсколько часовъ, пока при помѣшиваніи ложечкой совершенно не будетъ слышно ни малѣйшаго хрустѣнія. Прибавляютъ затѣмъ по каплямъ сѣрной кислоты, нѣсколько разведенной водою, выпариваютъ на водяной банѣ досуха и далѣе поступаютъ, какъ только что описано.

Нѣкоторые совѣтуютъ къ плавиковой кислотѣ для разложенія силикатовъ прибавлять такой же, или двойной объемъ крѣпкой соляной.

Изъ раствора, полученнаго послѣ обработки силиката плавиковой, сѣрной, и, наконецъ, соляной кислотой, по удаленіи ея избытка, осаждаютъ окись желѣза и глиноземъ амміакомъ при кипяченіи, за ними послѣдовательно известь щавелевоамміачною солью, магнезію—фосфорноамміачною; избытокъ прибавленной фосфорной кислоты удаляютъ хлорнымъ желѣзомъ и амміакомъ; удаливъ амміачныя соли выпариваніемъ и прокаливаніемъ, изъ остатка удаляютъ сѣрную и фосфорную кислоту уксуснокислымъ баріемъ при кипяченіи, избытокъ уксуснокислаго барія удаляютъ прокаливаніемъ (превращается въ углекислую соль) и прибавленіемъ щавелевой кислоты, въ концѣ концовъ щелочи очищаютъ, переводятъ въ хлористые металлы и раздѣляютъ при помощи хлорной платины, какъ описано при опредѣленіи щелочей на стр. 133.

Въ большинствѣ случаевъ основанія, кромѣ глинозема и щелочей, въ почвенныхъ силикатахъ или совсѣмъ отсутствуютъ, или находятся въ такомъ ничтожномъ количествѣ, что опредѣлять ихъ не приходится. Присутствіе замѣтныхъ количествъ извести и магнезіи указываетъ на присутствіе въ гипсѣ силикатовъ известковаго полевого шпата и слюды.

Найденное количество калія (K_2O) перечисляютъ на каліевый полевой шпатъ, умножая количество калія на 5,921 (формула $K_2O.Al_2O_3.6SiO_2$ требуетъ K_2O—16,89%, Al_2O_3—18.43% и SiO_2—64.68%).

Найденное количество натра (Na_2O), если его болѣе $^1/_{10}$ количества кали, перечисляютъ на натровый полевой шпатъ (альбитъ), умноженіемъ на 8.46. (Формула альбита $Na_2O.Al_2O_3.6SiO_2$ требуетъ Na_2O—11.82%, Al_2O_3—19.56%, SiO_2—68.62%.)

Количество извести (CaO), если оно больше $^1/_{20}$ количества калія и натра, перечисляется на известковый полевой шпатъ, анортитъ, чрезъ умноженіе количества извести на 4.975. (Формула анортита $CaO.Al_2O_3.2SiO_2$ требуетъ: CaO—20.1%, Al_2O_3—36,82%, SiO_2—43.08)

Если найдено очень мало желѣза и извести и сравнительно много магнезіи (больше $^1/_{20}$ калія и натра *) то ее перечисляютъ на магнезіальную слюду, въ присутствіи которой въ остаткѣ легко убѣдиться даже простымъ глазомъ, еще лучше—при нѣкоторомъ увеличеніи. Количество магнезіальной слюды узнается черезъ перемноженіе количества магнезіи на 3.355. (Формула магнезіальной

*) Количества натра, меньшія $^1/_{10}$ калія, и количества извести и магнезіи, меньшія $^1/_{20}$ калія и натра, нужно считать составными частями калійнаго или натроваго полевыхъ шпатовъ, которые всегда содержатъ эти окиси, а также закись желѣза и др., какъ почти постоянныя примѣси.

слюды $2MgO.\ Al_2O_3.\ 2SiO_2$ требуетъ: MgO—29.8%, Al_2O_3—25.5% SiO_2—44.7%)

Количество магнезіальной слюды, разсчитанное по магнезіи будетъ гораздо меньше дѣйствительнаго, потому что она разлагается, хотя далеко и несполна, крѣпкою сѣрною кислотою.

Въ почвѣ можетъ оказаться присутствіе не магнезіальной (черной), а калійной слюды (бѣлой), но количество ея, при одновременномъ присутствіи ортоклаза, разсчитать нельзя, потому что элементарный составъ ихъ одинаковъ, разница только въ количествѣ составныхъ частей. (Въ слюдѣ наиболѣе чистой K_2O—13%, Al_2O_3—38,2%, SiO_2—44,6% и воды—4,2%, но обыкновенно $^1/_4$—$^1/_3$ количества калія замѣнены натромъ или закисью марганца, такъ что калія не болѣе 9—10%).

Если рядомъ съ магнезіей и известью найдено болѣе или менѣе значительное количество желѣза, особенно, если при изслѣдованіи неразлагаемаго сѣрною кислотою остатка, въ немъ замѣчено присутствіе не листочковъ слюды, а темные или совсѣмъ черные кусочки и зерна, то значитъ, что въ остаткѣ были авгитъ и роговая обманка. Составъ ихъ слѣдующій:

Авгитъ:

CaO—21,9%, MgO—14,5%, FeO—9,8%, Al_2O_3—4,2%, SiO_2—49,6%

Роговая Обманка:

CaO—13%, MgO—13,2%, FeO—17%, Al_2O_3—5,8%, SiO_2—51%.

Составъ авгита и роговой обманки собственно, настолько сложенъ и непостояненъ, что расчесть, хотя бы приблизительно, количество того и другого по количеству найденныхъ основаній едва-ли возможно. Да и для минераловъ, выше указанныхъ, расчетъ можетъ быть болѣе или менѣе вѣрнымъ только въ томъ случаѣ, если изслѣдованіемъ остатка съ помощью поляризаціоннаго микроскопа доказано присутствіе рядомъ съ пескомъ, одного, самое большее двухъ минераловъ. А такъ какъ наичаще въ остаткѣ оказывается минераловъ нѣсколько, то и расчетъ можетъ быть только очень приблизительный.

Вычисливши по количеству основаній количество разныхъ минераловъ, высчитываютъ по составу ихъ количества заключающихся въ нихъ глинозема и кремнезема. Разъ количество кремнекислоты въ остаткѣ опредѣлено (сплавленіемъ со щелочами и выдѣленіемъ соляною кислотою и пр.) прямымъ взвѣшиваніемъ, а

количество ея въ силикатахъ вычислено, то, вычтя второе число изъ перваго, изъ разности опредѣлимъ количество кварцеваго песку.

Если найденное количество глинозема окажется больше того, что по расчету должно бы быть въ предполагаемыхъ минералахъ, то этотъ остатокъ считаютъ принадлежащимъ той части глины, которая не была разложена сѣрною кислотою; умножая его на 2,169, узнаютъ количество безводной глины въ неразложенномъ сѣрной кислотой остаткѣ. (Составъ безводной глины: $Al_2O_3.2SiO_2$ = 46,1% Al_2O_3 + 53,9% SiO_2.) Это количество глины нужно причислить къ тому количеству, которое найдено при разложеніи извѣстнаго остатка (стр. 160) сѣрною кислотою.

Описанный способъ изслѣдованія почвы послѣдовательнымъ извлеченіемъ изъ нея различныхъ веществъ при помощи кислотъ соляной, сѣрной и плавиковой (или сплавленіемъ), — способъ трудный и продолжительный, но только такой способъ изслѣдованія, если присоединить еще къ нему изслѣдованіе водной вытяжки, можетъ считаться единственно раціональнымъ, потому что онъ только даетъ болѣе или менѣе полное представленіе не только объ элементарномъ составѣ почвы, не только о количествѣ тѣхъ или другихъ элементовъ, но и о ихъ комбинаціяхъ, т. е. въ видѣ какихъ соединеній эти элементы находятся въ почвѣ, въ какихъ отношеніяхъ стоятъ другъ къ другу. Изъ этого же можно уже дѣлать нѣкоторые выводы и заключенія, важныя и для практическаго сельскаго хозяйства—объ усвояемости или не усвояемости найденныхъ элементовъ, о плодородіи или неплодородіи данной почвы, о необходимости или безполезности внесенія въ нее тѣхъ или другихъ удобреній.

Въ виду сложности такого способа изслѣдованія предлагаются иногда массовые способы анализа почвы, т.-е. опредѣленія всего количества каждой изъ составныхъ частей почвы за одинъ разъ чрезъ обработку почвы разу крѣпкой сѣрной кислотой при кипяченіи или даже прямо плавиковой кислотой. Помимо уже сказаннаго, что такіе массовые способы не даютъ никакого представленія о тѣхъ комбинаціяхъ, въ которыхъ элементы находятся между собою въ почвахъ, и насколько доступны они растеніямъ,—способы эти крайне неудобны для выполненія, хотя бы, напр., обработка большихъ количествъ почвъ сѣрною, а тѣмъ болѣе плавиковою кислотою; для почвъ же мергелистыхъ, известковыхъ, частью и чер-

ноземныхъ они представляютъ почти непреодолимыя затрудненія вслѣдствіе массы образующагося трудно растворимаго сѣрнокислаго кальція (и фтористаго при обработкѣ плавиковою кислотою), который очень плотно облегаетъ еще неразложившіяся части почвъ и препятствуетъ дальнѣйшему дѣйствію кислоты; приходится нѣсколько разъ прерывать разложеніе, удалять гипсъ соляною кислотою, а остатокъ подвергать вновь той же операціи. Въ концѣ концовъ накопляются такія количества раствора, притомъ очень жидкаго и очень кислаго, что работа съ нимъ становится настоящей мукой.

Поэтому, въ нашемъ изложеніи различныхъ способовъ анализа почвъ не считаемъ нужнымъ останавливаться на описаніи массовыхъ способовъ тѣмъ болѣе, что обработка почвы сѣрною или плавиковою кислотою производится точно такъ же, какъ обработка нерастворимаго въ соляной кислотѣ остатка, только навѣску берутъ больше (10—20—50 гр.) и предварительно прокаливаютъ ее для разрушенія органическихъ веществъ. Опредѣленіе отдѣльныхъ веществъ (основаній и кислотъ) производится по тѣмъ же методамъ, какіе здѣсь описаны.

Приготовленіе и анализъ азотнокислой вытяжки почвы.

Вмѣсто обработки почвы соляной кислотой съ цѣлью извлеченія изъ нея извѣстныхъ группъ веществъ во французскихъ лабораторіяхъ весьма распространена, а на французскихъ испытательныхъ станціяхъ исключительно примѣняется обработка крѣпкой азотной кислотой при нагрѣваніи съ цѣлью не только извлечь изъ почвы растворимыя въ кислотѣ вещества, но одновременно и разрушить въ большей или меньшей мѣрѣ и органическое вещество. Несмотря на такую распространенность этого способа, согласія въ примѣненіи его, не только въ деталяхъ, но и въ главныхъ моментахъ, нѣтъ, по крайней мѣрѣ въ наиболѣе солидныхъ и наиболѣе распространенныхъ руководствахъ по сельскохозяйственному анализу, Grandeau—Traitè d'analyse des matières agricoles, Fremy—Encyclopedie chimique T. IV, Peligot—Traitè chimie analytique, appliquèe à l' agriculture, нѣтъ точныхъ указаній на отношенія между количествами анализируемой почвы

и количествомъ кислоты, ни крѣпости ея (обыкновенно говорится: acide azotique commerciale) ни условій и продолжительности дѣйствія. Кромѣ того, есть и такія отступленія: тогда какъ для извлеченія, напр., фосфорной кислоты изъ почвы обыкновенно рекомендуется азотная кислота продажная (?), для извлеченія основаній, напр., щелочей, въ нѣкоторыхъ руководствахъ (Peligot) рекомендуется уже царская водка.

Поэтому мы въ изложеніи способа обработки почвы азотною кислотою и методовъ анализа кислотной вытяжки будемъ придерживаться обстоятельнаго описанія, составленнаго проф. Густавсономъ и помѣщеннаго въ аналитической химіи, изданной подъ редакціей проф. Менделѣева (выпускъ III-й), отступая отъ него только въ нѣкоторыхъ частностяхъ согласно указаніямъ руководства Р. Фрезеніуса и др.

Смотря по предполагаемой детальности изслѣдованія, отвѣшиваютъ 100—200 гр. воздушно-сухой почвы и въ объёмистой колбѣ обливаютъ тройнымъ по вѣсу количествомъ азотной кислоты чистой, уд. в. 1.38 ($60^0/_0$). Чтобы реакція не шла слишкомъ бурно, особенно при почвахъ черноземныхъ *), оставляютъ смѣсь въ теплѣ на сутки, затѣмъ начинаютъ нагрѣвать на водяной или песчаной банѣ сначала слабо, затѣмъ до кипѣнія и кипятятъ до тѣхъ поръ, пока не прекратится выдѣленіе бурыхъ паровъ—признакъ прекращенія разрушенія органическихъ веществъ. По охлажденіи прибавляютъ двойной объемъ воды, перемѣшиваютъ, даютъ отстояться, отцѣживаютъ жидкость и промываютъ остатокъ.

Этотъ остатокъ, если собрать его на взвѣшенномъ фильтрѣ, высушить при 120—130^0 и взвѣсить, можетъ пойти на слѣдующія опредѣленія:

1) Десятая или двадцатая часть его прокаливается и взвѣшивается. По сравненію съ вѣсомъ почвы прокаленной, но необработанной азотною кислотою, опредѣляется общее количество мине-

*) При почвахъ, богатыхъ углекислыми солями, прибавляютъ кислоту малыми порціями при постоянномъ помѣшиваніи, пока не прекратится выдѣленіе углекислаго газа, но и послѣ того, наичаще въ началѣ нагрѣванія, жидкость такъ сильно пѣнится, что можетъ быть потеря чрезъ выползаніе изъ колбы. Выползаніе можно предотвратить частымъ и энергичнымъ взбалтываніемъ; помогаетъ иногда прибавка небольшихъ количествъ спирта.

ральныхъ веществъ, растворившихся въ азотной кислотѣ, что служитъ для общаго сужденія о почвѣ, а также для провѣрки результатовъ анализа въ случаѣ опредѣленія всѣхъ составныхъ частей, перешедшихъ въ растворъ.

2) Опредѣленная часть (3—5 гр.) высушеннаго при 120°—130°, но непрокаленнаго остатка обрабатываютъ при кипяченіи содою и ѣдкою щелочью для извлеченія кремневой кислоты, выдѣлившейся изъ водныхъ силикатовъ при дѣйствіи азотной кислоты. Изъ полученнаго щелочнаго раствора кремнекислоту выдѣляютъ соляною кислотою и опредѣляютъ, какъ описано на стр. 63. Или опредѣняютъ кремнекислоту изъ разности между вѣсами почвы до обработки содою и послѣ обработки, при чемъ остатокъ нужно хорошо промыть весьма слабою кислотою и водою, а затѣмъ высушить при той же температурѣ (120—130°).

3) Эта же (2-я) порція послѣ извлеченія изъ нея кремнекислоты можетъ послужить для опредѣленія количества глины въ почвѣ разложеніемъ ея сѣрною кислотою совершенно такъ, какъ описано на стр. 160. Для опредѣленія глины, конечно, можно взять и новую порцію того же остатка отъ обработки азотною кислотою.

Если не имѣютъ въ виду подвергать изслѣдованію нерастворимый въ кислотѣ остатокъ, или, если общее количество растворимыхъ, а равно и нерастворимыхъ въ азотной кислотѣ веществъ, опредѣляютъ въ небольшой (10 гр.), особой навѣскѣ, то, во избѣженіе утомительнаго промыванія очень большого остатка, азотнокислую вытяжку приготовляютъ такимъ образомъ:

Навѣску почвы помѣщаютъ въ колбу и взвѣшиваютъ на грубыхъ вѣсахъ съ точностью до 0.1 гр.; обливаютъ тройнымъ количествомъ азотной кислоты уд. в. 1.38 и взвѣшиваютъ вновь. Затѣмъ кипятятъ до полнаго разрушенія органическихъ веществъ, охлаждаютъ и доливаютъ той же кислотой до прежняго вѣса (колба + почва + азотная кислота). Разбавивши тройнымъ количествомъ воды, вновь взвѣшиваютъ. Такъ какъ количество веществъ, перешедшихъ въ растворъ и улетучившихся при разложеніи углекислыхъ солей и органическихъ веществъ обыкновенно невелико по сравненію съ вѣсомъ всей жидкости, то безъ большой погрѣшности можно принять вѣсъ раствора равнымъ общему вѣсу безъ вѣса колбы + почва. Затѣмъ, перемѣшавши хорошо и давши отстояться, сливаютъ и отфильтровываютъ половину, три четверти или, вообще, опредѣленную часть всего раствора (отвѣчающее $^1/_2$—$^3/_4$ количества отвѣшенной почвы) и его изслѣдуютъ.

Такъ или иначе полученную и профильтрованную вытяжку выпариваютъ въ большой фарфоровой чашкѣ до малаго объема, (почти досуха), переливаютъ въ маленькую фарфоровую чашку (или такой же тигель), выпариваютъ совершенно досуха и слабо прокаливаютъ на песчаной банѣ для разрушенія перешедшихъ въ растворъ и несполна окислившихся органическихъ веществъ. Послѣ разрушенія органическихъ веществъ охлажденный остатокъ обливаютъ въ той же чашкѣ крѣпкой азотной кислотой, даютъ постоять 1—2 часа въ тепломъ мѣстѣ, вновь выпариваютъ и прокаливаютъ при 180—200° (въ коробкѣ съ двойнымъ дномъ, сдѣланной изъ асбестоваго картона, или въ легкоплавномъ сплавѣ Вуда, измѣряя температуру сплава термометромъ) до полнаго прекращенія выдѣленія бурыхъ окисловъ азота и до тѣхъ поръ, пока масса не окрасится равномѣрно въ черный цвѣтъ. При этой температурѣ (ок. 200° Ц.) сполна разлагаются азотнокислыя соли желѣза и алюминія, превращаясь въ окиси; азотномагніевая же соль разлагается только отчасти съ образованіемъ основной соли: $MgOMg(NO_3)_2$, почти нерастворимой въ водѣ. Азотнокислыя соли щелочей и извести при этой температурѣ не измѣняются. Не должна разлагаться и соль марганца, но при неравномѣрности нагрѣванія можетъ отчасти разложиться и она, почему и попадетъ въ осадокъ вмѣстѣ съ окисью желѣза и глиноземомъ. Для того, чтобы нагрѣваніе было равномѣрнѣе и разложеніе шло быстрѣе, массу во время нагрѣванія слѣдуетъ перемѣшивать стеклянной палочкой.

Конецъ разложенія азотнокислыхъ солей можно опредѣлить по прекращенію выдѣленія кислыхъ паровъ: синяя лакмусовая бумажка, смоченная водою, не должна болѣе краснѣть, если ее держать надъ чашкой; палочка, смоченная амміакомъ, не должна окружаться бѣлымъ дымомъ.

Послѣ охлажденія массу обливаютъ крѣпкимъ растворомъ азотноамміачной соли и осторожно нагрѣваютъ (не кипятятъ!) до прекращенія выдѣленія амміака, не давая раствору испаряться. При обильномъ выдѣленіи амміака прибавляютъ азотноамміачной соли еще разъ или два и продолжаютъ нагрѣваніе до полнаго прекращенія.

При этомъ основная азотномагніева соль переходитъ въ среднюю и растворяется: $MgOMg(NO_3)_2 + 2NH_4NO_3 = 3Mg(NO_3)_2 + 2NH_3 + H_2O$.

Если же при нагрѣваніи съ азотноамміачною солью не было выдѣленія амміака, то есть основаніе подозрѣвать, что нагрѣваніе азотнокислыхъ солей было недостаточно; тогда растворъ разбавляютъ горячей водой, перемѣшиваютъ и даютъ отстояться; въ освѣтлѣвшую жидкость вливаютъ нѣсколько капель амміака, который не долженъ вызывать ни малѣйшей мути при правильномъ веденіи операціи. Появленіе мути—признакъ неполнаго разложенія азотнокислыхъ желѣза и алюминія,—они перешли въ растворъ и дали муть отъ амміака. Въ такомъ случаѣ нужно снова все выпарить досуха и вновь подвергнуть осторожному прокаливанію при той же температурѣ [180°—200°].

Если операція прокаливанія была произведена въ надлежащей мѣрѣ, то послѣ нагрѣванія съ растворомъ азотноамміачной соли и по разбавленіи горячею водою въ растворѣ будутъ: азотнокислыя соли щелочей, извести, магнезіи и закиси марганца, въ осадкѣ же останутся: окись желѣза, глиноземъ, фосфорная и кремневая кислоты (при продолжительномъ нагрѣваніи можетъ быть и часть марганца). Растворъ отфильтровываютъ отъ осадка, осадокъ нагрѣваютъ съ растворомъ азотноамміачной соли еще разъ или два для полнаго извлеченія магнезіи, декантируютъ и, наконецъ, промываютъ водой окончательно. (Осадокъ промывается легко и скоро).

Анализъ остатка. Нерастворимый остатокъ ($Fe_2O_3 + Al_2O_3 + P_2O_5 + SiO_2$ + слѣды окиси марганца)—смачивается достаточнымъ количествомъ крѣпкой соляной кислоты и послѣ стоянія въ тепломъ мѣстѣ (2—3 часа) растворяется въ прибавленной водѣ при нагрѣваніи на пару; если растворе́ніе неполное, жидкость и осадокъ бураго цвѣта, то прибавить еще соляной кислоты. Обыкновенно же все растворяется сполна, кромѣ небольшихъ хлопьевъ кремнекислоты, для удаленія которой растворъ приходится раза два-три выпарить досуха, вновь растворить въ соляной кислотѣ, отфильтровать кремнекислоту, промыть ее слабой кислотой и водой, прокалить и взвѣсить.

Опредѣленіе глинозема.

Изъ фильтрата отъ кремнекислоты сначала выдѣляютъ глиноземъ (вмѣстѣ и фосфорную кислоту) сѣрноватистонатровой солью. Для осажденія прежде всего нейтрализуютъ избытокъ кислоты содой, разбавляютъ растворъ очень большимъ количествомъ воды (такъ, чтобы на одну вѣс. часть окисей приходилось около 500 куб. с. воды). Затѣмъ въ холодный растворъ прибавляютъ сначала небольшое количество сѣрноватистонатровой соли и ожидаютъ, пока происшедшее темно-фіолетовое окрашиваніе не исчезнетъ и растворъ не обезцвѣтится совершенно (переходъ соли окиси желѣза въ соль закиси); потомъ, прибавивши еще сѣрноватистонатровой соли, кипятятъ долгое время до полнаго исчезновенія запаха сѣрнистой кислоты. Тогда весь глиноземъ въ осадкѣ въ видѣ гидрата окиси:

$$Al_2Cl_6 + 3Na_2S_2O_3 + 3H_2O = Al_2(OH)_6 + 6NaCl + 3SO_2 + 3S.$$

Желѣзо же все въ растворѣ въ видѣ соли закиси (двойной соли съ сѣрноватистонатровой солью?):

$$Fe_2Cl_6 + Na_2S_2O_3 + H_2O = 2FeCl_2 + 2NaCl + H_2SO_4 + S.$$

Вмѣстѣ съ глиноземомъ будетъ въ осадкѣ вся фосфорная кислота и выдѣлившаяся сѣра. Осадокъ отфильтровывается, промывается горячей водой (легко и скоро), высушивается и прокаливается, при чемъ сѣра выгораетъ, — взвѣшивается окись алюминія + фосфорный ангидридъ.

Фильтратъ отъ глинозема и пр. необходимо выпарить и вновь осадить сѣрноватистонатровой солью, дабы убѣдиться въ полнотѣ осажденія глинозема [1]).

Осадка быть не должно. Если онъ окажется, то, отфильтровавши, кипяченіе съ сѣрноватистонатровой солью нужно произвести еще разъ.

---

[1]) Способъ этотъ представляетъ то большое неудобство, что, если при первомъ осажденіи не произошло полнаго выдѣленія глинозема, то его не будетъ и послѣ втораго, третьяго и т. д. кипяченія.

Опредѣленіе фосфорной кислоты.

Опредѣленіе фосфорной кислоты въ осадкѣ съ глиноземомъ довольно затруднительно, такъ какъ прокаленный глиноземъ очень трудно растворяется въ кислотахъ: приходится очень долгое время оставлять въ тепломъ мѣстѣ, обливши крѣпкой соляной кислотой, и, когда окись алюминія перейдетъ въ хлористый алюминій, все можно растворить въ водѣ, для удаленія соляной кислоты нѣсколько разъ (4 — 5) выпарить (досуха) со слабой азотной кислотой, затѣмъ осадить фосфорную кислоту молибденовою жидкостью и опредѣлить въ видѣ пирофосфорнаго магнія, какъ описано на стр. 73. Количество глинозема опредѣлится изъ разности.

Переведеніе глинозема и фосфорной кислоты въ растворъ скорѣе достигается сплавленіемъ прокаленнаго и взвѣшеннаго осадка съ четвернымъ количествомъ смѣси поташа и соды (или одной соды); сплавъ разлагаютъ азотной кислотой и изъ кислаго раствора осаждаютъ фосфорную кислоту молибденовой жидкостью.

Гораздо удобнѣе для опредѣленія фосфорной кислоты воспользоваться опредѣленною частью азотнокислой вытяжки изъ почвы; по выдѣленіи изъ нея кремневой кислоты 4-хъ кратнымъ выпариваніемъ досуха, осадить фосфорную кислоту молибденовымъ аммоніемъ.

Опредѣленіе окиси желѣза.

Растворъ, по отдѣленіи глинозема и фосфорной кислоты, содержащій закись желѣза и избытокъ сѣрноватистонатровой соли, вмѣстѣ съ промывными водами выпариваютъ до небольшого объема, подкисляютъ соляной кислотой, снова кипятятъ до полнаго удаленія сѣрнистой кислоты, желѣзо переводятъ въ окись, бросая въ жидкость при кипяченіи кусочки бертолетовой соли, пока не появится запахъ хлора (или приливая бромъ, или хлорную воду). Когда выдѣлившаяся сѣра приметъ красивый желтый цвѣтъ и начнетъ собираться въ комочки, ее отфильтровываютъ, промываютъ и изъ фильтрата осаждаютъ желѣзо амміакомъ при кипяченіи; отфильтровываютъ и промываютъ гидратъ окиси, высушиваютъ, прокаливаютъ и взвѣшиваютъ безводную окись.

Опредѣленіе извести.

Анализъ фильтрата отъ окисей и пр. Изъ фильтрата отъ окисей желѣза и алюминія, содержащаго марганецъ, магній, кальцій, щелочи и избытокъ азотноамміачной соли, прежде всего выдѣляютъ известь щавелевокислымъ амміакомъ[1]) при кипяченіи, какъ на стр. 108. Такъ какъ въ осадокъ увлекается нѣкоторое количество марганца и магнезіи, то его слѣдуетъ, промывши декантаціей, растворить въ соляной кислотѣ и вновь осадить амміакомъ, какъ указано на стр. 108.

Опредѣленіе марганца и магнія.

Фильтратъ отъ щавелевокислой извести, содержащій магній, марганецъ и щелочи выпаривается досуха и осторожно прокаливается для удаленія амміачныхъ солей. Остатокъ кипятится съ слабой соляной кислотой, вновь выпаривается досуха и растворяется въ водѣ.

Для отдѣленія магнія и марганца отъ щелочей въ растворъ прибавляютъ (въ фарфоровой чашкѣ) чистаго, размѣшаннаго въ водѣ, тонкаго порошка гидрата окиси ртути, смѣсь выпариваютъ на водяной банѣ совершенно досуха и въ закрытой чашкѣ, постепенно повышая жаръ, накаливаютъ столько времени, пока не улетучится значительная часть ртути. Остатокъ обрабатываютъ небольшими количествами горячей воды, быстро отцѣживаютъ нерастворившуюся магнезію, закись—окись марганца и остатокъ окиси ртути, промываютъ водою не болѣе того, сколько нужно для извлеченія щелочей.

Затѣмъ высушиваютъ, прокаливаютъ до полнаго удаленія ртути

[1]) Щавелевокислый амміакъ нужно прибавлять въ возможно маломъ избыткѣ, дабы при послѣдующемъ прокаливаніи не произошла вспышка. Еще лучше, прежде чѣмъ осаждать известь, избавиться отъ избытка азотноамміачной соли и азотнокислыя соли перевести въ хлористыя, а именно: растворъ выпарить досуха, прокалить слегка для разрушенія азотноамміачной соли, остатокъ нѣсколько разъ выпарить въ фарфоровой чашкѣ съ слабой соляной кислотой, растворить въ водѣ, отфильтровать отъ грязи, прибавить хлористаго аммонія и осаждать известь и т. д.

и взвѣшиваютъ магнезію + закись-окись марганца. Осадокъ этотъ въ стаканчикѣ растворяютъ въ слабой соляной кислотѣ и отдѣляютъ марганецъ отъ магнія или сѣрнистымъ аммоніемъ въ присутствіи большого количества нашатыря, или хлоромъ, бромомъ, хлорноватистонатріевою солью въ видѣ перекиси, какъ описано на стр. 105. Количество магнезіи опредѣлится или изъ разности, или прямо — въ видѣ пирофосфорной соли изъ фильтрата отъ марганца, какъ описано на стр. 73.

При выдѣленіи марганца сѣрнистымъ аммоніемъ кислый растворъ нейтрализуютъ амміакомъ, нагрѣваютъ до кипѣнія, прибавляютъ избытокъ желтаго сѣрнистаго аммонія, кипятятъ еще 10 минутъ, даютъ нѣсколько охладиться, прибавляютъ еще сѣрнистаго аммонія, фильтруютъ чрезъ двойной фильтръ, промываютъ водою съ сѣрнистымъ аммоніемъ. Высушенный осадокъ сѣрнистаго марганца переносится въ тигель Розе, смѣшивается съ чистой сѣрой, туда же бросается пепелъ фильтра и все вмѣстѣ прокаливается и охлаждается въ струѣ водорода. Изъ вѣса сѣрнистаго марганца количество закиси вычисляется черезъ перемноженіе на 0.8154.

Опредѣленіе щелочей.

Жидкость, отцѣженная отъ марганца, магнія и избытка окиси ртути, заключающая щелочи, выпаривается досуха, сухія соли (хлористый калій и хлористый натрій) прокаливаются и взвѣшиваются. Калій отдѣляется отъ натрія при помощи хлорной платины, какъ на стр. 133, количество же хлористаго натрія опредѣляется изъ разности.

Другой способъ анализа азотнокислой вытяжки.

Удобнѣе повести анализъ нѣсколько иначе, а именно: азотнокислую вытяжку, какъ и раньше описано, въ большой фарфоровой чашкѣ выпарить до малаго объема, перелить въ маленькую фарф. чашку, выпарить досуха и на песчаной банѣ слабо прокалить для разрушенія органическихъ веществъ (почти до прекращенія выдѣленія бурыхъ паровъ окисловъ азота). Охлажденный остатокъ облить крѣпкой азотной кислотой, закрыть часовымъ стекломъ и оставить въ теплѣ на нѣсколько часовъ для растворенія окисей. Затѣмъ кислоту выпарить, повторить выпариваніе съ слабой азотной кислотой еще раза два, и далѣе, слѣдуя указаніямъ Р. Фрезеніуса (количественный анализъ стр. 593 и 629 русскаго перевода), азотнокислый растворъ, по выпариваніи кислоты, сушить для разложенія азотнокислыхъ солей при болѣе высокой температурѣ, а именно, при 250° Ц. до прекращенія выдѣленія азотной кислоты и окисловъ азота. При этой температурѣ разлагаются азотнокислыя соли не только желѣза, алюминія и магнія, но марганца, который сполна переходитъ тогда въ перекись: $Mn(NO_3)_2 = MnO_2 + 2NO_2$.

Сухую массу для растворенія основной азотномагніевой соли точно такъ же нагрѣваютъ съ крѣпкимъ растворомъ азотноамміачной соли до прекращенія выдѣленія амміака; повторяютъ эту операцію столько разъ, сколько нужно для полнаго перевода магнезіи въ растворъ; точно такъ же растворъ испытываютъ амміакомъ на полноту выдѣленія желѣза и алюминія (отъ амміака не должно быть мути); затѣмъ отфильтровываютъ и промываютъ.

Этотъ остатокъ $Fe_2O_3 + Al_2O_3 + MnO_2$, продолжительное время нагрѣваютъ съ умѣренно-крѣпкой азотной кислотой (30%), при чемъ должны раствориться: глиноземъ, окись желѣза и фосфорная кислота, не растворится и останется въ остаткѣ — перекись марганца и кремнекислота. Ихъ промываютъ слабой азотной кислотой, высушиваютъ, прокаливаютъ и взвѣшиваютъ сумму $Mn_3O_4 + SiO_2$. Тогда изъ взвѣшеннаго осадка марганецъ извлекается соляной кислотой при нагрѣваніи и выпариваніи, кремнекислота же, переведенная въ нерастворимое состояніе повторными выпариваніями, отфильтровывается, промывается, прокаливается и взвѣшивается. По разности узнается вѣсъ закись-окиси марганца.

Можно также марганецъ изъ фильтрата осадить угленатровою солью, какъ описано на стр. 106, въ видѣ углекислой соли, послѣ промыванія и высушиванія прокалить, при чемъ онъ переходитъ въ ту же закись-окись (Mn_3O_4) и въ этомъ видѣ взвѣшивается.

Опредѣленіе окиси желѣза, глинозема и фосфорной кислоты.

Фильтратъ, содержащій желѣзо, алюминій и фосфорную кислоту, дѣлится на двѣ части; въ одной опредѣляется фосфорная кислота осажденіемъ молибденовоамміачною солью, и пр., какъ на стр. 68, въ другой опредѣляется сумма окисей желѣза, алюминія и фосфорная кислота осажденіемъ амміакомъ или просто—выпариваніемъ и прокаливаніемъ въ платиновой чашкѣ. Послѣ взвѣшиванія прокаленныя окиси растворяются въ сѣрной кислотѣ при продолжительномъ нагрѣваніи, растворъ переносится въ колбочку съ клапаномъ, желѣзо возстановляется цинкомъ и титруется хамелеономъ, какъ на стр. 102. Количество глинозема узнается изъ разности.

Конечно, какъ желѣзо, такъ и фосфорную кислоту можно опредѣлить и въ отдѣльныхъ порціяхъ, взятыхъ изъ первоначальной азотнокислой вытяжки.

Опредѣленіе извести и магнезіи.

Фильтратъ отъ окисей желѣза, алюминія и пр. содержитъ теперь только известь, магнезію, щелочи и избытокъ азотноамміачной соли; марганца въ немъ могутъ быть только слѣды, которые обнаружатся при опредѣленіи магнія. Изъ фильтрата, сгущеннаго выпариваніемъ, прибавивши хлористаго аммонія, выдѣляютъ известь при кипяченіи небольшимъ избыткомъ щавелевоамміачной соли, см. стр. 108 Такъ какъ въ осадокъ переходитъ и часть магнезіи, то онъ, слегка промытый, растворяется въ соляной кислотѣ при нагрѣваніи и вновь осаждается амміакомъ, какъ на стр. 108.

Изъ фильтрата отъ щавелевокислой извести, послѣ сгущенія выпариваніемъ, выдѣляется магнезія небольшимъ избыткомъ фосфороамміачной соли, какъ на стр. 109.

Избытокъ прибавленной фосфорной кислоты удаляется при кипяченіи хлорнымъ желѣзомъ въ присутствіи небольшого количества амміака.

Опредѣленіе щелочей.

Фильтратъ отъ фосфорнокислаго желѣза, содержащій массу амміачныхъ солей, выпаривается въ платиновой чашкѣ досуха и прокаливается для ихъ удаленія. Прокаленную смѣсь щелочныхъ солей обливаютъ горячей водой и при кипяченіи прибавляютъ немного уксуснокислаго барія, для удаленія сѣрной кислоты. Отфильтровавши осадокъ, фильтратъ вновь выпариваютъ и прокаливаютъ, при чемъ избытокъ уксуснокислаго барія разлагается, и онъ превращается въ углекислую соль. Изъ смѣси съ нею щелочи извлекаютъ горячей водой, очищаютъ ихъ двухъ—трехкратнымъ выпариваніемъ со щавелевой кислотой, прокаливаніемъ и отфильтровываніемъ маленькихъ остаточковъ, наконецъ, опредѣляютъ сумму хлористыхъ калія и натрія и раздѣляютъ при помощи хлорной платины и пр., какъ описано на стр. 133.

Анализъ азотнокислой вытяжки идетъ вообще быстрѣе, чѣмъ анализъ вытяжки солянокислой, но сопряженъ съ нѣкоторыми затрудненіями, требуетъ навыка и осмотрительности при разложеніи азотнокислыхъ солей по способу Девилля и при переводѣ въ растворъ магнезіи. Наиболѣе слабая сторона его — это трудность и неполнота отдѣленія марганца.

Результаты, получаемые при этомъ способѣ нѣсколько выше (для черноземовъ иногда почти вдвое) для фосфорной и сѣрной кислоты, такъ какъ при немъ, вслѣдствіе разрушенія органическихъ веществъ, переходятъ въ растворъ бывшія съ ними въ соединеніи фосфорная кислота и сѣра. Но зато значительно меньше переходитъ въ растворъ глинозема и, особенно, окиси желѣза, такъ какъ окись желѣза труднѣе растворяется въ азотной кислотѣ, чѣмъ въ соляной.

Приготовленіе и анализъ водной вытяжки изъ почвы.

Полный анализъ водной вытяжки изъ почвы дѣлается сравнительно очень рѣдко и именно—для рѣшенія вопроса о плодородіи почвы, да и то чаще для этой цѣли обрабатываютъ почву не чистою водою, а водой, содержащей углекислый газъ въ четверть полнаго насыщенія. О приготовленіи такой вытяжки, значеніи и цѣли такой обработки будетъ сказано далѣе.

Обыкновенно же водная вытяжка готовится для опредѣленія только нѣкоторыхъ веществъ, не задерживаемыхъ почвой, а именно: азотной кислоты и хлора (конечно въ видѣ солей) и количества хлористаго натрія въ солончакахъ; рѣже для опредѣленія гипса и желѣзнаго купороса; наконецъ, въ исключительныхъ случаяхъ — для опредѣленія щелочности или кислотности почвъ, т.-е. для опредѣленія растворимыхъ въ водѣ углекислыхъ солей (Na_2CO_3 и рѣдко K_2CO_3) и для опредѣленія свободныхъ органическихъ кислотъ.

Такъ какъ при обработкѣ почвъ чистою водою въ растворъ переходятъ обыкновенно очень малыя количества веществъ (исключая солончаки и нѣкоторыя другія рѣдкія почвы), то для приготовленія вытяжки берутъ значительныя навѣски: 1, 2 и до 4-хъ килограммовъ.

Какое количество воды слѣдуетъ употреблять для приготовленія водной вытяжки, соглашенія не достигнуто. Въ однихъ руководствахъ рекомендуется употреблять такое количество, которое бы вмѣстѣ съ находящеюся уже въ почвѣ гигроскопическою водою было вдвое болѣе вѣса сухой почвы (безъ гигроскопической воды). Другіе употребляютъ тройное, иные даже четверное количество. Лучше брать больше воды, потому что глинистыя и иловатыя почвы такъ долго и такъ мало отстаиваются, что при двойномъ количествѣ почти нечего бываетъ сливать; отфильтровать же, выливая на фильтръ жидкость вмѣстѣ съ осадкомъ, крайне неудобно потому, что глинистыя частицы быстро засоряютъ поры фильтра, и фильтрованіе почти сейчасъ же прекращается,— приходится часто перемѣнять фильтръ, но и это не помогаетъ. Сливаніемъ же удается достигнуть цѣли, хотя приходится брать и большую навѣску почвы и большимъ количествомъ воды обрабатывать ее. Мы находимъ удобнѣе брать воду по расчету не на высушенную (за вычетомъ гигроскопической воды), а на воздушносухую, потому что такая разница ничтожно измѣняетъ результаты, дѣло же упрощается.

Иногда для каждаго отдѣльнаго опредѣленія готовятъ отдѣльную вытяжку, напр., для хлора—одну, для азотной кислоты—другую и т. д. Но гораздо проще приготовить одну большую и ее уже раздѣлить на порціи для отдѣльныхъ опредѣленій.

Почву помѣщаютъ въ большую стклянку съ притертой пробкой и на каждый килограммъ почвы вливаютъ 3 литра воды.

Стклянку плотно затыкаютъ пробкой и въ теченіе 48 часовъ взбалтываютъ возможно чаще, затѣмъ даютъ отстояться. *) Отстоявшуюся, болѣе или менѣе освѣтлѣвшую жидкость сливаютъ съ осадка сифономъ, конецъ котораго, опущенный въ жидкость, долженъ быть загнутъ крючкомъ вверхъ, дабы не взмутить отсѣвшихъ частицъ.

Слитая жидкость постоянно бываетъ мутна, и эта муть состоитъ изъ столь тонкихъ глинистыхъ частицъ, что цѣлыми мѣсяцами онѣ могутъ висѣть въ жидкости; такая муть проходитъ сквозь самый плотный фильтръ. Фильтрованіе, поэтому, совершенно безполезно, да и идетъ оно крайне медленно, такъ какъ глинистыя частицы быстро засоряютъ поры фильтра. Необходимо бываетъ до фильтрованія „свернуть“ глину прибавкою тѣхъ или другихъ веществъ, не содержащихъ опредѣляемыхъ элементовъ и не вредящихъ анализу.

Для свертыванія можно примѣнить или кислоты въ небольшихъ количествахъ (соляную, азотную), или среднія соли (хлористый кальцій, азотнокислый аммоній) въ довольно значительныхъ количествахъ. Еще лучше идетъ свертываніе отъ прибавки такихъ солей, которыя потомъ отъ извѣстныхъ реактивовъ могутъ дать студенистые осадки: образующіеся въ жидкости осадки увлекаютъ съ собой не только взмученныя твердыя частицы (глину), но и часть бывшихъ въ растворѣ органическихъ веществъ. Наилучше дѣйствующими изъ такихъ солей будутъ глиноземныя соли [$AlCl_3$, $Al_2(SO_4)_3$] и такія же соли желѣза, дающія студенистый осадокъ отъ амміака. Весьма часто употребляется для этой цѣли азотнокислый барій (+сода). При нагрѣваніи можно свертывать глину и яичнымъ бѣлкомъ.

Самую операцію свертыванія глины производятъ, напр., такъ: къ опредѣленному объему мутной жидкости (напр. къ 1000 куб с.) прибавляютъ 20—30 куб. с. раствора хотя бы квасцовъ, нагрѣваютъ до кипѣнія и затѣмъ изъ бюретки прибавляютъ столько слабаго амміака, чтобы реакція раствора стала чуть-чуть щелочная. Послѣ сильнаго перемѣшиванія (еще лучше—при нагрѣваніи) гидратъ глинозема вмѣстѣ съ глиной быстро начнетъ опадать, и

*) Для предотвращенія возможности потери азотной кислоты вслѣдствіе денитрификаціи подъ вліяніемъ бактерій, прибавлять хлороформа или толуола; проще же производить извлеченіе въ теченіе не болѣе 2—3 часовъ.

жидкость быстро освѣтляется. Свѣтлую жидкость процѣживаютъ (быстро) чрезъ большой складчатый, несмоченный фильтръ; изъ фильтрата берутъ опредѣленную часть, принимая во вниманіе при расчетѣ и количество прилитыхъ реактивовъ. Напр., къ 1000 куб. сан. жидкости прибавлено 28 куб. с. реактивовъ; послѣ освѣтлѣнія отфильтровано 892 куб. с. Если въ 1028 куб. с. смѣси заключается 1000 куб. с. первоначальной жидкости, то въ 892 смѣси заключается x; x : 1000 = 892:1028; x = 867,3 куб. с., отвѣчающихъ 289.1 gr. почвы (на 1 ч. почвы 3 части воды).

Чаще же мутный растворъ дѣлятъ на части и каждую часть, освѣтляютъ отдѣльно тѣмъ или другимъ реактивомъ сообразно тому, что будетъ опредѣляться въ этой части.

Опредѣленіе азотной кислоты.

Азотная кислота попадаетъ въ почвы частью изъ воздуха съ дождевою водою, частью образуется въ почвахъ изъ азотистыхъ органическихъ веществъ при ихъ перегниваніи, и съ минеральными веществами почвы, обыкновенно съ углекислою известью, образуетъ соли—селитры. Но такъ какъ всѣ соли азотной кислоты хорошо растворимы въ водѣ, то онѣ не задерживаются почвами, легко вымываются изъ нихъ дождями. Поэтому въ почвахъ находятся всегда только ничтожныя количества азотнокислыхъ солей, почему для опредѣленія азотной кислоты приходится брать очень большія количества водной вытяжки,—такія количества, которыя бы отвѣчали не менѣе, какъ 1000 гр. почвы.

Находящуюся въ вытяжкѣ муть удобнѣе всего свертывать при помощи водной окиси алюминія. Нѣтъ нужды готовить гидратъ глинозема отдѣльно. Просто—къ водной вытяжкѣ, на каждый литръ ея, прибавить 20—25 куб. с. раствора квасцовъ, а потомъ изъ мензурки раствора соды (или воднаго амміака), до ясно щелочной реакціи. Замѣтивъ объемъ прилитыхъ реактивовъ и перемѣшавъ тщательно жидкость, даютъ осадку хорошо отстояться, при чемъ освѣтленіе наступаетъ весьма быстро. Послѣ освѣтленія фильтруютъ чрезъ большой складчатый фильтръ, не смоченный водою, измѣряютъ объемъ фильтрата и, принявши во вниманіе объемъ прилитыхъ реактивовъ (квасцовъ и соды), разсчитываютъ, какому количеству почвы отвѣчаетъ весь объемъ жидкости.

Такъ какъ приготовленіе и выпариваніе большихъ количествъ водной вытяжки мѣшкотно, а опредѣленіе азотной кислоты при недостаткѣ навыка не всегда бываетъ удачно, то на случай неудачи, а частью для повторнаго опредѣленія, полученный фильтратъ дѣлятъ на двѣ—на три порціи и, прибавивши къ каждой 2—3 капли щелочи, каждую въ большой фарфоровой чашкѣ на слабомъ огнѣ выпариваютъ до небольшого объема,—куб. сант. 50—60, при чемъ при выпариваніи нужно наблюдать, чтобы жидкость не кипѣла (дабы не случилось потери отъ разбрызгиванія), чтобы жидкость не выпарилась досуха (можетъ быть разложеніе азотнокислыхъ солей въ присутствіи органическихъ веществъ), чтобы вблизи не было паровъ азотной кислоты (можетъ быть поглощеніе щелочною жидкостью).

При выпариваніи всегда выпадаетъ болѣе или менѣе значительный осадокъ (углекислой извести, частію глинозема). Его нужно отфильтровать чрезъ маленькій фильтръ и 4—5 разъ промыть небольшими порціями горячей воды. Полученный небольшой объемъ каждой порціи уже и идетъ на опредѣленіе азотной кислоты тѣмъ или другимъ способомъ.

Случается иногда, что водная вытяжка отъ присутствія перегнойныхъ кислотъ бываетъ окрашена въ бурый цвѣтъ. А такъ какъ перегнойныя кислоты въ своемъ составѣ заключаютъ азотъ, и этотъ азотъ при опредѣленіи азотной кислоты переводомъ ея въ амміакъ (въ щелочномъ растворѣ) можетъ повысить результаты, то органическія вещества совѣтуютъ удалять изъ раствора кипяченіемъ его съ небольшимъ избыткомъ ѣдкой извести (чуть-чуть щелочная реакція). При кипяченіи съ известью выпадаетъ и глина, а потому предварительное свертываніе ея квасцами и содой не нужно.

Полученный отъ кипяченія съ известью осадокъ глины, известковыхъ солей перегнойныхъ кислотъ и пр., отфильтровываютъ, промываютъ малыми порціями горячей воды; въ фильтратъ же, для удаленія извести, пропускаютъ токъ углекислаго газа до тѣхъ поръ, пока не растворится образующійся при началѣ пропусканія углекислоты осадокъ углекислаго кальція. Послѣ пропусканія углекислаго газа жидкость кипятятъ, при чемъ углекислый газъ улетучивается, образовавшійся кислый углекислый кальцій распадается, и выпадаетъ кристаллическій осадокъ угле-

кислаго кальція. Этотъ осадокъ быстро и легко отфильтровывается и промывается горячей водой (4—5 разъ); фильтратъ сгущаютъ до малаго объема; въ немъ и опредѣляютъ азотную кислоту.

Способовъ опредѣленія азотной кислоты очень много; они описаны при анализѣ азотнокислыхъ удобреній (чилійская селитра). Изъ нихъ для опредѣленія азотной кислоты въ водной вытяжкѣ изъ почвы наиболѣе удобными мы считаемъ два: первый способъ—Ульша—переводомъ азотной кислоты въ амміакъ водородомъ въ моментъ выдѣленія дѣйствіемъ сѣрной кислоты на металлическое, мелко раздробленное желѣзо (Ferrum hydrogenio reductum), затѣмъ отгонкою амміака при кипяченіи со щелочью, поглощеніе его титрованною сѣрной кислотой и дотитровываніемъ ѣдкимъ баритомъ.

Другой способъ—Тимана—переводомъ азотной кислоты, въ окись азота при помощи хлористаго желѣза (соль закиси) и измѣреніемъ объема полученной окиси азота. Этотъ способъ при малыхъ количествахъ азотной кислоты даетъ результаты нѣсколько повышенные.

Опредѣленіе хлора.

Для опредѣленія хлора, смотря по почвѣ, берутъ 300—500—1000 куб. сант. водной вытяжки, приготовленной такъ, какъ описано ранѣе. Сколько взять вытяжки, опредѣляется предварительной качественной пробой: 10—20 куб. сант. водной вытяжки подкисляютъ азотной кислотой, подогрѣваютъ почти до кипѣнія, отфильтровываютъ муть и пробуютъ растворомъ азотнокислаго серебра; если отъ нѣсколькихъ капель серебрянаго раствора получится осадокъ, то для опредѣленія хлора достаточно 200—300 куб. сант. и даже менѣе (для почвъ солончаковыхъ); если получится замѣтная муть, то берутъ 500 куб. с.; если же жидкость отъ серебра только побѣлѣетъ, то нужно взять не менѣе 1000 куб. сант.

Въ томъ случаѣ, если водная вытяжка слишкомъ мутна, изъ отмѣреннаго объема ея предварительно выдѣляютъ глинистыя частицы свертываніемъ либо при помощи азотной кислоты при нагрѣваніи, либо при помощи азотноамміачной соли (опредѣлить

объемъ прибавленныхъ реактивовъ). Горячую еще жидкость процѣживаютъ чрезъ большой складчатый фильтръ, не смоченный водою. Прозрачный фильтратъ вновь измѣряютъ и разсчитываютъ, какому количеству первоначальной жидкости (или какому количеству почвы) онъ соотвѣтствуетъ.

Если же въ вытяжкѣ муть небольшая, то прямо, нагрѣвъ растворъ до кипѣнія, прибавляютъ нѣсколько капель раствора азотнокислаго барія (совершенно чистаго), а затѣмъ—нѣсколько капель совершенно чистой соды до замѣтно щелочной реакціи. Прибавленіемъ азотнокислаго барія выдѣляется въ осадокъ сѣрная кислота; прибавка соды имѣетъ цѣлью вызвать осадокъ углекислаго барія, которымъ увлекаются и взвѣшенныя глинистыя частицы, съ другой стороны устраняется могущая быть кислая реакція вытяжки и потеря части соляной кислоты при послѣдующемъ выпариваніи. Жидкость, не отдѣляя осадка, выпариваютъ на пару до небольшого объема въ фарфоровой, лучше—въ платиновой чашкѣ.

Въ случаѣ перехода въ водную вытяжку большого количества органическихъ веществъ, отчего растворъ послѣ выпариванія получается бурый, для разрушенія ихъ, къ щелочному раствору совѣтуютъ прибавлять хамелеона при кипяченіи, но не въ избыткѣ; образовавшуюся перекись марганца отфильтровать и поступать далѣе, какъ будетъ описано. Но въ большинствѣ случаевъ можно обойтись безъ окисленія органическихъ веществъ, такъ какъ ихъ въ растворъ переходитъ обыкновенно немного, да къ тому же часть изъ нихъ увлекается въ осадокъ углекислымъ баріемъ. Малое же количество органическихъ веществъ не вредитъ полнотѣ осажденія хлористаго серебра и точности опредѣленія хлора.

Сгущенный до малаго объема (40—50 куб. сант.) растворъ процѣживаютъ, остатокъ (углекислый барій, глина и пр.) промываютъ небольшимъ количествомъ горячей воды, подкисляютъ фильтратъ (довольно сильно) азотной кислотой, нагрѣваютъ градусовъ до 70 и осаждаютъ хлоръ крѣпкимъ растворомъ азотнокислаго серебра въ замѣтномъ избыткѣ. Полученную молочнобѣлую жидкость продолжительное время сильно взбалтываютъ стеклянной палочкой при нагрѣваніи до кипѣнія, пока осадокъ хлористаго серебра не соберется въ хлопья и жидкость не просвѣт-

лѣетъ совершенно. Прибавленіемъ нѣсколькихъ капель азотнокислаго серебра въ освѣтлѣвшую жидкость убѣждаются въ полнотѣ осажденія хлора. Если хлора много, осадокъ достаточно великъ, то при удачномъ осажденіи жидкость дѣлается вполнѣ свѣтлой черезъ сравнительно короткое время, такъ что сейчасъ же можно приступить къ фильтрованію. Если же хлора мало, освѣтлѣнія достигнуть, обыкновенно, скоро не удастся; въ такомъ случаѣ, прибавивши еще азотной кислоты, слѣдуетъ покипятить еще нѣкоторое время, а затѣмъ оставить въ темномъ мѣстѣ на сутки или болѣе,—пока жидкость совершенно не освѣтлится.

Вполнѣ отстоявшуюся жидкость процѣживаютъ чрезъ маленькій обеззоленный фильтръ изъ плотной шведской бумаги, туда же смываютъ осадокъ струею горячей воды, подкисленной азотной кислотой, такой же водой нѣсколько разъ промываютъ осадокъ, пока проба фильтрата будетъ свободна отъ азотнокислаго серебра (соляная кислота перестанетъ вызывать помутнѣніе). Послѣ этого для удаленія азотной кислоты осадокъ промываютъ раза 3—4 чистой горячей водой.

Иногда, особенно при маломъ осадкѣ, хлористое серебро при промываніи водой проходитъ сквозь фильтръ. Въ такомъ случаѣ подъ конецъ промываютъ не водой, а слабымъ растворомъ азотноамміачной соли. На всякій случай, съ самаго начала фильтрованія и промыванія фильтратъ и промывную жидкость не собирать вмѣстѣ (въ одинъ стаканчикъ), а постоянно нужно отдѣльныя порціи удалять, дабы, въ случаѣ прохожденія осадка чрезъ фильтръ, перефильтровывать пришлось не весь фильтратъ, а только послѣднюю мутную порцію его; передъ перефильтровываніемъ ее снова слѣдуетъ прокипятить.

Фильтрованіе и промываніе хлористаго серебра производить въ отсутствіи солнечнаго свѣта.

Собранный на фильтрѣ осадокъ, по высушиваніи, отдѣляется отъ фильтра и переносится во взвѣшенный фарфоровый тигель; фильтръ же съ остатками хлористаго серебра сжигается на крышечкѣ тигелька, перевернутой колечкомъ внизъ (можно сжечь и на платиновой проволокѣ, а пепелъ помѣстить на крышечку), и прокаливается до полнаго сгаранія угля. По охлажденіи остаточекъ на крышкѣ обливается 2—3 каплями слабой азотной кислоты для растворенія металлическаго серебра (образовавшагося

изъ хлористаго при прокаливаніи съ органическимъ веществомъ,—бумагою) при слабомъ подогрѣваніи, а затѣмъ 1—2 каплями слабой соляной кислоты для перевода его въ хлористое серебро. Жидкость выпариваютъ на пару и все вмѣстѣ (тигель и крышечку) нагрѣваютъ на слабомъ огнѣ до сплавленія хлористаго серебра. По охлажденіи взвѣшиваютъ и изъ вѣса хлористаго серебра узнаютъ вѣсъ хлора черезъ умноженіе на 0,2473.

Если осадокъ хлористаго серебра настолько малъ, что отдѣлить его отъ бумаги трудно, то нѣтъ нужды и высушивать фильтръ съ осадкомъ, а прямо сырой, послѣ обсушиванія и прожиманія на пропускной бумагѣ, помѣстить въ фарфоровый тигель, осторожнымъ нагрѣваніемъ на весьма слабомъ пламени высушить и обуглить фильтръ въ закрытомъ тиглѣ, сжечь при полномъ доступѣ воздуха, а затѣмъ возстановившееся серебро перевести въ азотнокислое азотной кислотой, потомъ въ хлористое—соляной кислотой, выпарить избытокъ кислоты, сплавить хлористое серебро и взвѣсить.

Результаты и при этомъ совершенно точны.

При достаточномъ количествѣ хлористыхъ металловъ въ вытяжкѣ хлоръ можно опредѣлять титрованіемъ посредствомъ десятичнаго раствора азотокислаго серебра по способу Фольгарда.

Хлоръ въ растеніяхъ.

Опредѣленіе количества хлора въ культурныхъ почвахъ производится далеко не часто во-первыхъ потому, что хлоръ не причисляется къ элементамъ, необходимымъ для жизни и развитія растеній, хотя выросшія въ естественныхъ условіяхъ растенія всегда содержатъ хлоръ. Правда, содержаніе хлора въ растеніяхъ чрезвычайно измѣнчиво и непостоянно даже и въ одномъ и томъ же растеніи, выросшемъ на разныхъ почвахъ, въ разныхъ условіяхъ; иногда хлора находятъ только слѣды, въ другихъ случаяхъ въ тѣхъ же растеніяхъ, выросшихъ на обыкновенныхъ почвахъ, содержаніе хлора въ золѣ въ отдѣльныхъ случаяхъ заходитъ за 20% и даже за 30%. Въ наибольшемъ количествѣ находится хлоръ въ растеніяхъ съ сильно развитыми зелеными частями: у свеклы, картофеля, табака, лука, травъ и т. п., и притомъ пре-

имущественно въ листьяхъ, такъ что среднее содержаніе хлора въ золѣ листьевъ кормовой свеклы и цикорія достигаетъ 16% (по таблицамъ Э. Вольфа), у прочихъ отъ 5—10%. Въ золѣ различныхъ травъ среднее содержаніе хлора обыкновенно около 5%. Много хлора и у растеній съ мясистыми корнями (у корнеплодовъ среднее содержаніе часто свыше 5%). Наоборотъ, въ сѣменахъ и плодахъ содержаніе хлора въ золѣ рѣдко превышаетъ 1%, въ золѣ же древесныхъ растеній всегда только доли процента. Впрочемъ, при озоленіи всегда нѣкоторая часть хлора теряется, а потому во многихъ случаяхъ содержаніе хлора показано значительно меньше дѣйствительнаго.

Такая измѣнчивость въ содержаніи хлора у однихъ и тѣхъ же растеній (отъ 0 до десятковъ процентовъ) съ одной стороны, и прямые опыты выращиванія въ искуственныхъ средахъ безъ прибавленія хлористыхъ солей — съ другой, даютъ основаніе причислять хлоръ къ элементамъ, не нужнымъ растеніямъ. Извѣстные опыты Nobbe съ гречихой въ достатотной степени разъяснили роль и значеніе хлора въ жизни растеній: безъ хлористыхъ солей гречиха не образовала плодовъ, и въ то же время листья ея принимали уродливый видъ отъ чрезмѣрнаго переполненія ихъ тканей крахмаломъ. Очевидно, что недостаткомъ хлоридовъ до крайней степени было затруднено превращеніе крахмала въ легко-подвижныя растворимыя вещества, чрезъ что сдѣлалось невозможнымъ переселеніе крахмала изъ листьевъ въ плоды и образованіе сихъ послѣднихъ. Правда, выращиваніе всѣхъ другихъ хлорофильныхъ растеній, и даже самой гречихи въ другихъ опытахъ, удавалось и удается безъ прибавки въ питательныя среды хлоридовъ, но это можно понимать или такъ, что въ громадномъ большинствѣ случаевъ растенія могутъ обходиться и тѣми минимальными количествами хлора, которыя всегда присутствуютъ во взятыхъ для посѣва сѣменахъ, т.-е., что хлоръ, хотя бы и въ ничтожныхъ количествахъ, необходимъ растеніямъ. Можетъ быть и такъ, что другія минеральныя вещества, если они находятся въ нѣкоторомъ излишкѣ, или въ нѣкоторыхъ особыхъ соотношеніяхъ, могутъ восполнять недостатокъ хлора, могутъ замѣнять для растеній хлоръ: при такомъ толкованіи хлоръ нужно признать за элементъ, только полезный для растеній.

Хлоръ въ почвахъ.

Другая причина, почему при анализѣ почвъ опредѣленію хлора придаютъ мало значенія, это — малое содержаніе хлора въ большинствѣ почвъ. Хлориды не поглощаются и не задерживаются почвой, потому что хлоръ не образуетъ съ элементами почвъ никакихъ трудно растворимыхъ соединеній, а потому легко вымывается дождевыми, снѣговыми и пр. водами.

Обыкновенно предполагается, что хлоръ въ почвахъ находится въ соединеніи съ натріемъ, — въ видѣ обыкновенной соли. Такое заключеніе выводится изъ того во-первыхъ, что въ водную вытяжку почвъ хлоръ и натрій въ громадномъ большинствѣ случаевъ переходятъ приблизительно въ эквивалентныхъ количествахъ; во-вторыхъ, потому, что въ остаткѣ отъ выпариванія водной вытяжки всегда почти можно обнаружить характерные кристаллы поваренной соли, а при болѣе или менѣе значительномъ содержаніи въ почвахъ ее легко обнаружить и на вкусъ. Наконецъ, если хлоръ находится не въ видѣ хлористаго натрія, то онъ долженъ быть въ видѣ или хлористаго кальція, или въ видѣ хлористаго магнія, но присутствіе этихъ солей въ почвахъ исключается потому, что соли эти даже въ такихъ ничтожныхъ количествахъ, въ какихъ находится хлористый натрій, уже оказываются вредными для растеній отчасти вслѣдствіе ихъ ж а д н о с т и къ водѣ, больше же — вслѣдствіе ихъ легкой разлагаемости: хлористый магній прямо водою разлагается съ образованіемъ хлорокиси магнія и свободной соляной кислоты, хлористый же кальцій разлагается растеніями, поглощающими основаніе и оставляющими свободную соляную кислоту. Соляная же кислота убиваетъ корни растеній.

На самомъ же дѣлѣ, разъ присутствуютъ въ почвахъ хлористый натрій и углекислыя соли кальція и магнія или водные силикаты ихъ, то необходимо допустить и присутствіе хлористыхъ магнія и кальція хотя бы и въ ничтожныхъ количествахъ, вслѣдствіе необходимо долженствующей наступить реакціи взаимнаго обмѣна; только доказать-то присутствіе ихъ почти невозможно. Впрочемъ, доказательствомъ можетъ служить то, что настоящіе солончаки, напр., въ прикаспійскихъ мѣстностяхъ, всегда на ряду съ поваренною солью содержатъ и соду, которая, очевидно, про-

изошла при реакціи обмѣна между хлористымъ натріемъ и углекислыми солями кальція и магнія.

$$2NaCl + CaCO_3 = CaCl_2 + Na_2CO_3.$$

Количество поваренной соли,—если положить, что весь хлоръ находится въ видѣ этой соли,—въ громадномъ большинствѣ почвъ крайне ничтожно, — гораздо чаще тысячныя, чѣмъ сотыя доли процента. Только въ нѣкоторыхъ почвахъ, напр. приморскихъ, у насъ въ почвахъ приаральской низменности, прикаспійскихъ и закаспійскихъ, киргизскихъ степяхъ и пр., а также отдѣльными гнѣздами на югѣ и юго-востокѣ Россіи въ такъ называемыхъ солонцахъ или солончакахъ, содержаніе соли столь велико, что послѣ сильныхъ дождей она выкристаллизовывается на поверхности въ видѣ блестящаго бѣлаго налета. Это явленіе происходитъ отъ того, что при сильныхъ дождяхъ почва обильно пропитывается водой, и вся соль въ ней растворяется; вслѣдствіе волосности растворъ соли поднимается на поверхность, гдѣ вода испаряется, соль же кристаллизуется.

Содержаніе соли въ почвахъ даже въ десятыхъ доляхъ процента считается вреднымъ: культурныя растенія не переносятъ болѣе или менѣе значительнаго содержанія соли; такія почвы считаются безплодными и, если даютъ начало растительности, то особой, своеобразной, часто лишенной листьевъ, а вмѣсто нихъ снабженной шипами, колючками или небольшими чешуйками (Salsola, Salicornia и др.).

Впрочемъ, соль для растеній не ядъ, а вредна она лишь въ томъ случаѣ, если концентрація почвеннаго раствора заходитъ за извѣстный предѣлъ; въ этомъ случаѣ вредна будетъ всякая другая растворимая въ водѣ соль, хотя бы напр., фосфорнокислый калій или азотнокислый кальцій. Вредное вліяніе хлористаго натрія съ наибольшей силой и обнаруживается именно во время засухъ, когда содержаніе воды въ почвѣ становится минимальнымъ, а концентрація почвеннаго раствора наибольшей. Если же запасъ влаги въ почвѣ достаточенъ, то вреда отъ соли не ощущается даже и тогда, когда содержаніе ея будетъ и болѣе одного процента: Голландскіе и Нидерланскіе полдеры, т.-е. почвы, лежащія приблизительно на уровнѣ моря и охраняемыя плотинами, всегда пропитанныя морской водой, даютъ прекрасные урожаи при содержаніи соли, достигающіемъ нерѣдко почти 2-хъ процентовъ. То же самое можно сказать про многія мѣстности Бретани и Нормандіи. По опытамъ Э. Вольфа вредное вліяніе соли на ростъ ячменя начинаетъ проявляться, когда на десятину вносится болѣе 120 пудовъ (1800 килограммовъ на гектаръ); меньшія количества оказываютъ благопріятное вліяніе. Впрочемъ, опытами найдено (Becquerel и др.), что одно и то же количество соли дѣйствуетъ весьма неодинаково на почвахъ различнаго состава, на различныя растенія, въ разные періоды ихъ развитія. На почвахъ глинистыхъ, мергелистыхъ и, особенно, на сильно перегнойныхъ внесеніе соли не выше извѣстнаго предѣла оказываетъ благотворное вліяніе на растительность (особенно при одновременномъ внесеніи углекислой извести, мѣла, или мергеля); на почвахъ песчаныхъ, бѣдныхъ перегноемъ, сравнительно небольшія количества соли могутъ оказаться гибельными. Чѣмъ старше растеніе, тѣмъ больше соли оно можетъ перенести безъ вреда для себя; въ ранніе періоды развитія всѣ растенія очень чувствительны къ ней; наиболѣе гибельно вліяніе соли на проростаніе сѣмянъ. Изъ травянистыхъ растеній наилучше переносятъ соль злаки, гораздо хуже широколиственныя растенія (мотыльковыя и др.), хуже всѣхъ—гречиха.

Такимъ образомъ, небольшія количества соли не только не вредны, но даже полезны — можетъ быть и сами по себѣ (какъ источникъ хлора для растеній, для замѣны части другихъ—необходимыхъ элементовъ, а можетъ быть и для нѣкоторыхъ, намъ не извѣстныхъ функцій), главнымъ же образомъ, какъ вещество, способствующее переходу въ растворъ необходимыхъ растеніямъ калія и фосфорной кислоты изъ нерастворимыхъ въ водѣ силикатовъ, фосфоритовъ, апатитовъ и пр.

На этомъ-то свойствѣ поваренной соли и основано примѣненіе ея въ качествѣ удобренія (косвенно-дѣйствующаго), но въ этомъ свойствѣ можетъ лежать и причина косвеннаго вреда отъ нея: въ случаѣ избытка влаги переведенныя въ растворъ при помощи соли вещества могутъ быть если не вымыты изъ почвы, то опуститься въ болѣе низкіе горизонты и сдѣлаться недоступными растеніямъ съ короткими корнями.

Въ нѣкоторыхъ мѣстностяхъ Россіи, преимущественно черноземныхъ, встрѣчаются безплодныя мѣста, называемыя также со-

лонцами и солончаками, хотя соли содержатъ не болѣе, или немного болѣе, чѣмъ сосѣднія плодородныя почвы.

Обыкновенно это низины посреди ровныхъ степей: въ нихъ скопляются и застаиваются вешнія воды по причинѣ непроницаемости почвы для воды: почва такихъ мѣстъ состоитъ изъ весьма тонкихъ иловатыхъ частицъ, снесенныхъ съ сосѣднихъ, болѣе высокихъ мѣстъ. Причина безплодія такихъ мѣстъ не въ содержаніи соли, а въ физическихъ свойствахъ: тонкія иловатыя частицы, къ тому же сильно слежавшіяся, будучи непроницаемы для воды, непроницаемы и для воздуха, а еще менѣе для корней растеній. Почва этихъ мѣстъ, будучи въ большинствѣ случаевъ богата питательными веществами, оказывается неплодородной совсѣмъ по другимъ причинамъ, чѣмъ настоящіе солончаки, и требуетъ, слѣдовательно, для приведенія въ культурное состояніе совсѣмъ иныхъ средствъ, иныхъ культурныхъ пріемовъ (спускъ застаивающихся водъ, разрыхленіе, внесеніе разрыхляющихъ веществъ), чѣмъ настоящіе солончаки (обильное орошеніе). Для рѣшенія вопроса, будетъ-ли данная почва настоящая солончаковая, или нѣтъ, опредѣленіе количества хлора есть первое и единственное средство.

Само собою разумѣется, что опредѣленіе количества хлора и въ настоящихъ солончакахъ можетъ дать важныя указанія насчетъ пригодности ихъ для какой-либо культуры, насчетъ возможности или невозможности приведенія ихъ въ культурное состояніе подъ обыкновенные хлѣба, равно нѣкоторыя указанія относительно средствъ для того.

Опредѣленіе въ водной вытяжкѣ сѣрной кислоты и сѣрнокислыхъ солей.

Сѣрную кислоту можно опредѣлять въ одной и той же порціи вытяжки, въ которой опредѣляется и хлоръ; въ такомъ случаѣ сначала выдѣляютъ сѣрную кислоту, а затѣмъ уже хлоръ.

Для очищенія жидкости и свертыванія глинистыхъ частицъ употребляютъ насыщенный растворъ азотноамміачной соли (опредѣленный объемъ) при нагрѣваніи почти до кипѣнія. Послѣ отстаиванія фильтруютъ чрезъ складчатый (несмоченный) фильтръ

и вновь измѣряютъ объемъ жидкости. Прибавивши соды до ясно щелочной реакціи, жидкость выпариваютъ до малаго объема въ фарфоровой чашкѣ, переливаютъ въ стаканъ и при кипяченіи осаждаютъ растворомъ азотнокислаго барія въ небольшомъ избыткѣ. Осадокъ сѣрнокислаго и углекислаго барія, послѣ достаточнаго стоянія въ тепломъ мѣстѣ и полнаго освѣтлѣнія жидкости, отфильтровываютъ, промываютъ декантаціей горячей водой до полнаго извлеченія хлора. Фильтратъ сгущаютъ вновь до малаго объема съ прибавкою нѣсколькихъ капель соды, сильно подкисляютъ азотной кислотой и при 70° выдѣляютъ хлоръ азотнокислымъ серебромъ. Хлористое серебро отфильтровываютъ и промываютъ, какъ описано выше.

Осадокъ сѣрнокислаго и углекислаго барія смываютъ съ фильтра въ тотъ стаканъ, въ которомъ находится главная масса осадка (въ которомъ производилось осажденіе), фильтръ промываютъ два-три раза весьма слабой соляной кислотой, принимая растворъ въ тотъ же стаканъ; растворъ (кислый) съ осадкомъ кипятятъ и фильтруютъ чрезъ тотъ же фильтръ. Вначалѣ фильтратъ обыкновенно бываетъ мутенъ; его нужно прокипятить и вновь профильтровать чрезъ тотъ же фильтръ, и такъ до тѣхъ поръ, пока жидкость не будетъ проходить совершенно чистой. Послѣ этого осадокъ переносятъ на фильтръ и промываютъ начисто горячей водой (проба на полноту промыванія сѣрной кислотой въ части фильтрата при кипяченіи). Высушивши осадокъ, прокаливаютъ его въ платиновомъ тиглѣ при полномъ доступѣ воздуха и взвѣшиваютъ. Умножая вѣсъ сѣрнокислаго барія на 0.3432, узнаютъ количество сѣрнаго ангидрида (SO_3).

Сѣрная кислота не задерживается почвами потому, что она ни съ какими элементами, встрѣчающимися въ почвахъ, не образуетъ нерастворимыхъ солей; барія, стронція, свинца въ почвахъ не встрѣчается, наиболѣе же труднорастворимая соль ея будетъ известковая: гипсъ ($CaSO_4.2H_2O$) или ангидридъ ($CaSO_4$); сѣрную кислоту въ почвахъ и считаютъ соединенною именно съ известью въ видѣ одной изъ этихъ солей. Конечно, возможно образованіе и появленіе въ почвахъ и другихъ сѣрнокислыхъ солей, напр. магнія, калія или натрія, вслѣдствіе реакцій обмѣна солей этихъ металловъ съ гипсомъ, но въ сколько-нибудь замѣтныхъ количествахъ эти соли въ почвахъ накопиться не могутъ,

такъ какъ будутъ легко вымываться дождевыми и др. водами. Но въ нѣкоторыхъ почвахъ сѣрная кислота встрѣчается и въ видѣ другихъ солей, напр., въ почвахъ торфяныхъ и болотныхъ въ видѣ желѣзной закисной соли (желѣзнаго купороса), въ нѣкоторыхъ солончакахъ—въ видѣ сѣрнонатровой соли, обыкновенно вмѣстѣ съ NaCl и Na_2CO_3 (въ Кубанской области, въ Эриванской губ., во многихъ мѣстахъ восточной и западной Сибири) или вмѣстѣ съ $MgSO_4$ и $CaSO_4$ (въ Астраханской губ. и Киргизскихъ степяхъ).

Для рѣшенія вопроса, съ какимъ преимущественно основаніемъ была соединена въ почвѣ сѣрная кислота (если ея окажется много), нужно произвести полный анализъ водной вытяжки.

Въ культурныхъ почвахъ содержаніе сѣрной кислоты (солей сѣрнокислыхъ) повышается послѣ удобренія суперфосфатомъ, сѣрнокислымъ аммоніемъ, каинитомъ ($K_2SO_4.MgSO_4.MgCl_26H_2O$) или гипсомъ, но повышается незначительно, и то на короткое время. Обыкновенно же содержаніе сѣрной кислоты весьма незначительно, 1—2 сотыхъ доли процента.

Въ почвахъ торфяныхъ, кислыхъ, сѣрная кислота иногда бываетъ и въ свободномъ видѣ.

Опредѣленіе свободныхъ кислотъ (минеральныхъ и органическихъ) въ водной вытяжкѣ.

Присутствіе свободныхъ кислотъ въ почвѣ узнается по измѣненію цвѣта синей лакмусовой бумажки, если на нее положить кусочекъ почвы и смочить его водою: въ томъ мѣстѣ, гдѣ лежалъ кусочекъ, окажется болѣе или менѣе рѣзкое красное пятно (въ случаѣ присутствія кислотъ), ясно различимое по сравненію съ сосѣдними, не измѣнившими окраски, мѣстами.

Изъ кислотъ въ почвахъ встрѣчаются свободными сѣрная и перегнойныя: креновая и апокреновая; обыкновенно тѣ и другія вмѣстѣ. Опредѣленіе ихъ количества затруднительно и можетъ быть только приблизительнымъ. Для ихъ опредѣленія готовятъ водную вытяжку изъ большого количества почвы: 1000 и болѣе граммовъ. Послѣ взбалтыванія въ теченіе 48 часовъ и отстаиванія, опредѣленный объемъ слитой жидкости кипятится продолжительное время для изгнанія растворенной углекислоты, доводится до прежняго объема свѣжепрокипяченной водой и фильтруется чрезъ сухой складчатый фильтръ. Опредѣленный объемъ прозрачнаго фильтрата титруется десятичнымъ растворомъ ѣдкаго барита, употребляя спиртовой растворъ фенолъ-фталеина индикаторомъ.

Если вытяжка сильно окрашена органическими кислотами и конецъ реакціи распознается плохо, то индикатора въ растворъ не прибавляютъ, а растворъ барита прибавляютъ въ такомъ случаѣ малыми порціями и послѣ каждаго прибавленія изъ смѣси берутъ каплю жидкости и помѣщаютъ на лакмусовую бумажку. Конецъ реакціи—когда на лакмусовой бумажкѣ начнетъ появляться соотвѣтственное окрашиваніе (на синей перестанетъ появляться красное пятно, а на красной начнетъ появляться синее). Въ случаѣ прибавки избытка барита можно обратно такимъ же образомъ дотитровать сѣрной кислотой.

Въ случаѣ, если растворъ очень темень и, кромѣ того, мутенъ, опредѣленіе свободныхъ кислотъ удобнѣе произвести такимъ образомъ: въ литровой колбѣ продолжительное время кипятятъ (для изгнанія угольной кислоты) опредѣленный объемъ водной вытяжки изъ почвы, тотчасъ прибавляютъ опредѣленный же объемъ барита (избытокъ), доливаютъ до черты свѣже-прокипяченной водой, затыкаютъ пробкой и даютъ охладиться. По охлажденіи свѣже-прокипяченной и охлажденной водой доводятъ растворъ точно до черты, тщательно перебалтываютъ и быстро фильтруютъ чрезъ складчатый фильтръ, устраняя доступъ углекислоты воздуха. Въ отдѣльныхъ порціяхъ полученнаго фильтрата опредѣляютъ избытокъ прибавленнаго барита титрованіемъ десятичной сѣрной кислотой. Разсчитавши избытокъ барита на весь растворъ, узнаютъ по разности количество барита, пошедшее на насыщеніе свободныхъ кислотъ. Напримѣръ: къ 500 куб. с. водной вытяжки прибавлено 50 куб. с. барита и доведено до литра; на 100 куб. с. фильтрата для обратнаго титрованія употреблено 3,3 куб. с. сѣрной кислоты, т.-е. излишекъ барита равняется 3,3 куб. с., а во всей жидкости—33 куб. с.; слѣдовательно, на насыщеніе кислотъ всей жидкости (500 куб. с. водной вытяжки) нужно 17 куб. с. барита. Чтобы узнать количество свободной сѣрной кислоты, нужно въ вытяжкѣ опредѣлить, съ одной стороны, количество сѣрной кислоты (осажденіемъ азотнокислымъ баріемъ)

и хлора, а съ другой—количество всѣхъ основаній. Перечисливши хлоръ на натрій и калій, остатокъ щелочей, а также кальцій, магній и закись желѣза—на сѣрнокислыя соли, остатокъ найденной сѣрной кислоты можно считать свободнымъ.

Впрочемъ, столь утомительное опредѣленіе не имѣетъ для практики большого значенія, такъ какъ средства для устраненія кислотности, какъ отъ сѣрной кислоты, такъ и отъ органическихъ кислотъ, одни и тѣ же, это—известкованіе или мергелеваніе, соединенныя съ дренированіемъ и усиленной аэраціей.

Открытіе и опредѣленіе въ почвахъ углекислыхъ щелочей.

Встрѣчаются, хотя и очень рѣдко, почвы, обладающія щелочной реакціей (Венгерскія пушты, у насъ иногда въ Саратовской, Астраханской губ., въ Киргизскихъ степяхъ). Щелочная реакція зависитъ отъ содержанія угленатровой соли (иногда въ значительномъ количествѣ, напр., почва съ о. Порторико до 0,66% Na_2CO_3); въ нѣкоторыхъ случаяхъ, очень рѣдкихъ впрочемъ, можетъ зависѣть и отъ углекислаго калія. Вліяніе щелочности на растенія весьма неблагопріятно, такъ какъ корни растеній при этомъ размягчаются и разрушаются, вслѣдствіе чего самыя богатыя почвы по содержанію питательныхъ веществъ могутъ оказаться безплодными, особенно въ мѣстностяхъ, страдающихъ отъ засухъ, такъ какъ во время засухи увеличивается концентрація почвенныхъ растворовъ и, слѣдовательно, усиливается и ихъ неблагопріятное вліяніе на растенія.

Испытаніе на щелочность почвы производится точно такъ же, какъ и открытіе кислотности. Опредѣленіе количества углекислыхъ щелочей въ водной вытяжкѣ производится титрованіемъ десятичной сѣрной кислотой съ фенолъ-фталеиномъ при кипяченіи. 1 куб. с. десятичной кислоты отвѣчаетъ 0,0053 Na_2CO_3.

Для рѣшенія вопроса, зависитъ ли щелочность почвы отъ одного углекислаго натра, или одновременно и отъ углекислаго калія,—нужно произвести точное опредѣленіе какъ щелочей, такъ и всѣхъ кислотъ: сѣрной, азотной, кремневой, угольной и хлора. Если при перечисленіи количество натрія окажется меньшимъ количества калія и недостаточнымъ для насыщенія хлора, сѣрной и

азотной кислотъ, то можно съ увѣренностью считать часть калія въ видѣ углекислой соли. Впрочемъ, рѣшеніе этого вопроса для практики не имѣетъ большого значенія, такъ какъ устраненіе щелочности почвы какъ въ томъ, такъ и въ другомъ случаѣ производится одними и тѣми же средствами: обильнымъ орошеніемъ, внесеніемъ суперфосфата или просто гипса. Послѣдній, реагируя съ углекислыми щелочами, дастъ нейтральныя и безвредныя для растеній углекислый кальцій и сѣрнонатровую соль.

Приготовленіе и анализъ углекислой вытяжки.

По Вольфу 1500 гр. воздушно-сухой почвы въ большой, съ притертой пробкой, стклянкѣ обливаютъ шестью литрами воды, содержащей углекислый газъ, количество котораго равняется $^1/_4$ полнаго насыщенія. Такую воду готовятъ пропусканіемъ вполнѣ очищеннаго углекислаго газа (прошедшаго чрезъ стклянку съ двууглекислымъ натромъ и чрезъ другую — съ чистою водой) въ чистую дистиллированную воду при обыкновенной температурѣ. Послѣ насыщенія прибавляютъ тройной объемъ воды. Съ такою водой[1]) почву настаиваютъ въ теченіе трехъ дней, возможно часто вращая плотно закупоренную стклянку. По истеченіи этого времени, даютъ почвѣ хорошо отстояться, сливаютъ свѣтлую жидкость сифономъ и, если она еще мутна, оставляютъ отстаиваться еще 24 часа въ плотно закупоренной стклянкѣ. Затѣмъ жидкость сливаютъ, не трогая осадка, фильтруютъ чрезъ сухой складчатый фильтръ (двойной), покрывая воронку стекломъ, и дѣлятъ фильтратъ на двѣ порціи. Одна порція 500 — 1000 куб. с., отвѣчающая 125 гр.—250 гр. почвы, идетъ на опредѣленіе общего количества перешедшихъ въ растворъ органическихъ и минеральныхъ веществъ; другая, въ 4000 куб. с., отвѣчающая 1000 гр. почвы, идетъ на подробный анализъ составныхъ частей вытяжки.

Первую порцію малыми частями выпариваютъ на весьма слабомъ огнѣ, подъ конецъ на водяной банѣ въ небольшой взвѣшенной платиновой чашкѣ; остатокъ высушиваютъ до постояннаго

[1]) Воду берутъ въ $^1/_4$ полнаго насыщенія съ цѣлью приблизиться къ естественнымъ условіямъ,—къ содержанію газа въ почвенной водѣ.

вѣса при 125° въ воздушной банѣ и узнаютъ сумму минеральныхъ и органическихъ веществъ, извлеченныхъ углекислою водой изъ 125 — 250 гр. воздушно-сухой почвы. Затѣмъ сухой остатокъ осторожно прокаливаютъ при полномъ доступѣ воздуха, смачиваютъ углеамміачной солью для перевода образовавшихся окисей кальція и магнія въ углекислыя соли и вновь прокаливаютъ весьма осторожно, чтобы не разложить углекислыхъ солей, или лучше — высушиваютъ при 125 — 130° до постояннаго вѣса. Обработку углеамміачной солью повторяютъ разъ и два, пока не получится постоянный вѣсъ. Уменьшеніе вѣса покажетъ количество горючихъ и летучихъ веществъ: органическихъ, амміачныхъ и азотно-кислыхъ солей, а вѣсъ второго остатка — количество веществъ нелетучихъ (минеральныхъ). Этотъ остатокъ можетъ пойти на качественное изслѣдованіе.

За невозможностью отдѣлить осадокъ отъ чашки и нацѣло смыть его въ колбочку, опредѣленіе въ немъ количества углекислоты вѣсовымъ способомъ, какъ совѣтуетъ Вольфъ, невозможно. Впрочемъ, возможно опредѣлить количество углекислоты по количеству титрованной сѣрной кислоты, необходимой для разложенія въ этомъ остаткѣ углекислыхъ солей. Для такого опредѣленія въ чашку съ осадкомъ, покрытую вогнутымъ часовымъ стекломъ, понемногу прибавляютъ $^1/_{10}$ нормальной сѣрной кислоты до полнаго прекращенія выдѣленія газа; наклоняя чашечку то въ ту, то въ другую сторону, стараются смыть всѣ приставшія къ стѣнкамъ чашки частицы солей; затѣмъ, обмывши стекло, все переливаютъ въ колбу, обмываютъ туда же чашечку, изгоняютъ углекислоту кипяченіемъ и избытокъ сѣрной кислоты дотитровываютъ ѣдкимъ баритомъ. Но опредѣленіе углекислоты въ этомъ остаткѣ неточно во-первыхъ, потому, что смачиваніемъ углеамміачною солью не удается перевести въ углекислыя соли нѣкоторыя изъ тѣхъ основаній, которыя въ этомъ видѣ были извлечены изъ почвы, напр., закись желѣза; во-вторыхъ, потому, что при кипяченіи съ сѣрной кислотой (частью и при самомъ выпариваніи и прокаливаніи) теряется соляная кислота, бывшая въ соединеніи съ металлами, количество сѣрной кислоты, идущей на соединеніе съ основаніями, увеличивается, слѣд., повышается и % углекислоты при расчетѣ изъ данныхъ анализа. Поэтому для опредѣленія углекислоты, связанной съ основаніями, приходится брать отдѣльную порцію

водной вытяжки (профильтрованной), продолжительное время кипятить ее въ колбѣ для изгнанія углекислаго газа (свободнаго и полусвязаннаго), разложить углекислыя соли титрованной сѣрной кислотой, послѣ чего дотитровать избытокъ кислоты ѣдкимъ баритомъ.

Большую порцію углекислой вытяжки, если она совершенно не содержитъ мути, чуть-чуть подкисляютъ соляной и азотной кислотами и выпариваютъ досуха въ большой фарфоровой чашкѣ. Если же она мутна, то выпариваютъ безъ кислотыд о небольшого объема (200—300 куб. с.), затѣмъ, слабо подкисливши соляной кислотой, отфильтровываютъ отъ глинистыхъ частицъ и уже чистый фильтратъ выпариваютъ досуха, прибавивши немного азотной кислоты для разрушенія органическихъ веществъ. Смочивъ сухой остатокъ соляной кислотой, растворяютъ все въ кипящей водѣ и отфильтровываютъ выдѣлившуюся кремнекислоту.

Изъ фильтрата, по отдѣленіи кремнекислоты, сначала осаждаютъ амміакомъ (ничтожный избытокъ) при кипяченіи глиноземъ, окись желѣза и фосфорную кислоту. Такъ какъ желѣзо въ замѣтныхъ количествахъ переходитъ въ углекислую вытяжку только изъ почвъ кислыхъ, торфяныхъ, то отъ амміака обыкновенно получается ничтожно малый осадокъ. Въ такомъ случаѣ его не отфильтровываютъ, а растворяютъ въ нѣсколькихъ капляхъ соляной кислоты, прибавляютъ нѣсколько капель слабаго раствора хлорнаго желѣза для полнаго осажденія фосфорной кислоты и вновь осаждаютъ изъ кипящаго раствора небольшимъ избыткомъ амміака. Въ этомъ осадкѣ (онъ долженъ быть красно-бураго цвѣта) будетъ вся фосфорная кислота и вся окись желѣза со слѣдами глинозема. Такъ какъ въ осадокъ можетъ попасть и немного извести, то, отфильтровавши и промывши его горячей водой, нужно его растворить въ соляной кислотѣ и вновь осадить амміакомъ при тѣхъ же условіяхъ, вновь отфильтровать и промыть, растворить въ азотной кислотѣ и изъ сгущеннаго раствора осадить фосфорную кислоту молибденовымъ аммоніемъ по обыкновенному.

Если же въ углекислый растворъ перешло изъ почвы много желѣза, то прибавлять хлорнаго желѣза не нужно, а, получивъ осадокъ отъ амміака и очистивъ его отъ извести двойнымъ осажденіемъ, высушить и прокалить, взвѣсить. Затѣмъ растворить въ

соляной кислотѣ, удалить соляную кислоту многократнымъ выпариваніемъ съ азотной и изъ азотнокислаго раствора выдѣлить фосфорную кислоту молибденовымъ аммоніемъ. Опредѣливъ количество P_2O_5 изъ вѣса фосфорномагнезіальной соли, количество окиси желѣза можно опредѣлить титрованіемъ, а глиноземъ изъ разности, какъ описано на стр. 103.

Фильтраты послѣ выдѣленія фосфорнокислаго желѣза и окиси желѣза сгущаютъ выпариваніемъ, и при кипяченіи осаждаютъ известь щавелево-амміачной солью. Известь опредѣляютъ въ видѣ CaO, какъ описано при анализѣ солянокислой вытяжки (стр. 108).

Сгустивъ фильтратъ отъ щавелевоизвестковой соли до малаго объема и хорошо подкисливъ его соляною кислотою, осаждаютъ сѣрную кислоту изъ кипящей жидкости нѣсколькими каплями раствора хлористаго барія.

Если осадокъ сѣрнокислаго барія достаточно великъ, то изъ его вѣса опредѣляютъ количество сѣрной кислоты.

Если же осадокъ малъ и опредѣленія сѣрной кислоты производить не желаютъ, то осадокъ не отфильтровываютъ, а прямо, прибавивши амміака, изъ нагрѣтой жидкости удаляютъ избытокъ барія углеамміачной солью.

Отфильтровавъ осадокъ сѣрнокислаго и углекислаго барія, жидкость выпариваютъ досуха въ платиновой чашкѣ и прокаливаютъ до полнаго удаленія амміачныхъ солей. Остатокъ отъ прокаливанія обрабатываютъ малымъ количествомъ воды, отфильтровываютъ нерастворимую часть, фильтратъ выпариваютъ съ избыткомъ чистой щавелевой кислоты для перевода магнезіи и части щелочей въ щавелевокислыя соли и осторожно прокаливаютъ; щелочи при этомъ переходятъ отчасти въ углекислыя соли, а весь магній получается въ видѣ окиси. Отфильтровавъ и промывъ нерастворимый въ водѣ остатокъ (главнымъ образомъ MgO, частью $BaCO_3$, уголь и пр.), фильтратъ еще разъ или два выпариваютъ со щавелевой кислотой, каждый разъ отфильтровывая то, что не растворяется въ водѣ. Затѣмъ углекислыя щелочи прибавленіемъ соляной кислоты переводятъ въ хлористыя и опредѣляютъ калій въ видѣ хлороплатината, какъ подробно описано на стр. 133.

Всѣ остатки отъ прокаливанія при очищеніи щелочей, содержащіе магнезію и барій, собираютъ въ одинъ стаканчикъ, обрабатываютъ слабой соляной кислотой и сѣрной при кипяченіи, отфильтровываютъ отъ $BaSO_4$, изъ фильтрата выдѣляютъ магній фосфорной солью и взвѣшиваютъ въ видѣ пирофосфорной соли $Mg_2P_2O_7$.

При обработкѣ почвъ углекислой водой стараются приблизиться къ тѣмъ условіямъ, при которыхъ происходитъ раствореніе различныхъ веществъ почвы при естественныхъ условіяхъ въ почвенной водѣ помимо самихъ растеній. Само собою разумѣется, что вещества, растворимыя въ углекислой водѣ, легко могутъ поступать въ растенія, легко могутъ быть ими усвоены, если только окажутся нужными имъ. Но этого-то и нельзя сказать: въ углекислый растворъ переходятъ соли главнымъ образомъ натрія и кальція (хлористыя, сѣрнокислыя, азотнокислыя и углекислыя, особенно много послѣднихъ), т.-е. растеніямъ или совсѣмъ ненужныя, или во всякомъ случаѣ наименѣе важныя (за исключеніемъ азотной кислоты). Наиболѣе же важныя и наиболѣе нужныя для растеній калій и фосфорная кислота очень стойко удерживаются почвой, переходятъ въ углекислый растворъ только понемногу.

Замѣчено Ulbricht [1]), W. Wolf и Jahni [2]), F. Schulze [3]), E. Wolff [4]), что если одну и ту же почву обрабатывать углекислой водой нѣсколько разъ (одними и тѣми же количествами и при одинаковыхъ условіяхъ), то въ первой вытяжкѣ количество солей окажется, конечно, наибольшимъ; но въ послѣдующія вытяжки, начиная со 2-й или 3-й, будутъ переходить почти одни и тѣ же количества, если запасъ солей въ почвѣ въ растворимой формѣ или въ поглощенномъ состояніи будетъ значителенъ. Для почвъ бѣдныхъ содержаніе солей въ послѣдовательныхъ вытяжкахъ быстро убываетъ. По мнѣнію Шульце этимъ свойствомъ можно воспользоваться для сужденія какъ о богатствѣ почвы питательными веществами, такъ и о ея плодородіи на болѣе или менѣе продолжительное время: быстрое уменьшеніе содержанія солей въ послѣдовательныхъ вытяжкахъ указываетъ на то, что почва не обладаетъ задатками продолжительнаго плодородія; если же всѣ вытяжки, начиная со второй и до пятой напр., близки по содер-

---

[1]) Landwirtschaftl. Versuchst. V, 200. [2]) Landw. Jahrbuch. II. 1873. 392. [3]) Landw. Versuchst. VI. 409. [4]) Anleitungz. chem. Untersuch. Landw. wicht. Stoffe.

жанію растворенныхъ веществъ, то это можетъ служить признакомъ, что почва плодородна на продолжительное время. Такимъ образомъ, содержаніе однѣхъ и тѣмъ же солей въ послѣдовательныхъ вытяжкахъ можетъ служить масштабомъ для сужденія о богатствѣ и плодородіи почвъ. Чтобы воспользоваться этимъ масштабомъ, нѣтъ нужды анализировать всѣ вытяжки, — достаточно сравнить между собою только двѣ: вторую и пятую, напримѣръ.

Для послѣдовательной экстракціи почвы углекислой водой удобно пользоваться приборомъ Шульце. Приборъ этотъ состоитъ изъ 3-хгорлой стклянки, около 2-хъ литровъ вмѣстимостью. Въ среднее отверстіе вставляютъ большой цилиндрическій, внизу суживающійся въ видѣ воронки сосудъ (или большая раздѣлительная воронка съ краномъ), узкое отверстіе котораго заткнуто (неплотно) кусочкомъ промытой соляной кислотой и водой губки (или стеклянной ваты). На губку насыпается слой сначала крупнаго, потомъ мелкаго песка, хорошо промытаго соляной кислотой и водой, и затѣмъ прокаленнаго. На песокъ насыпается почва 1000 гр., обливается углекислой водой въ $^1/_4$ полнаго насыщенія. Когда почва хорошо пропитается водою, стклянку соединяютъ съ водянымъ насосомъ посредствомъ одного изъ боковыхъ тубусовъ и такъ регулируютъ фильтрацію, чтобы въ теченіе 24 часовъ получалось 1000 куб. с. экстракта (на стклянкѣ должны быть нанесены дѣленія хотя бы чрезъ $^1/_4$ литра или чрезъ 100 куб. сант.)

Когда наберется 1 литръ экстракта, его сливаютъ чрезъ сифонную трубку, вставленную во второй боковой тубусъ, на почву же наливаютъ новое количество углекислой воды и вновь начинаютъ процѣживаніе. Поступая такимъ образомъ и далѣе, получаютъ все новыя и новыя количества экстракта, изслѣдуютъ его съ большими или меньшими подробностями или литръ за литромъ, или чрезъ одинъ, чрезъ два и т. д. Чтобы судить, какъ быстро истощается почва при послѣдовательныхъ экстракціяхъ, можно довольствоваться опредѣленіемъ только общаго количества веществъ въ одномъ литрѣ раствора выпариваніемъ и высушиваніемъ при 125° и проч.

Опредѣленіе перегноя (гумуса).

Перегноемъ или гумусомъ называютъ то аморфное, темнаго цвѣта и органическаго происхожденія вещество, которое сообщаетъ почвамъ черный цвѣтъ. Какъ самое названіе показываетъ, перегной произошелъ и происходитъ черезъ перегниваніе, неполное разрушеніе растительныхъ остатковъ, при большемъ или меньшемъ участіи какъ высшихъ, такъ въ особенности низшихъ животныхъ организмовъ.

По самому происхожденію изъ различныхъ растительныхъ, частью животныхъ, веществъ уже можно судить, что гумусъ есть смѣсь нѣсколькихъ веществъ, составъ которыхъ, до сихъ поръ не установленъ сколько-нибудь удовлетворительно, такъ какъ вещества эти, вслѣдствіе своей нелетучести, некристалличности, неспособности растворяться въ обыкновенныхъ растворителяхъ, неспособности давать опредѣленныя соединенія съ минеральными веществами, не могутъ быть отдѣлены хорошо другъ отъ друга и хорошо очищены. Къ тому же при различныхъ манипуляціяхъ извлеченія и очистки они измѣняются, окисляются, переходятъ одни въ другія.

Обыкновенно въ группу перегнойныхъ веществъ включаются слѣдующіе члены.

Во 1-хъ, два вещества индеферентныя, ни въ чемъ нерастворимыя: ульминъ и гуминъ. Они считаются первыми продуктами измѣненія растительныхъ веществъ (древесины?)

Во 2-хъ, двѣ кислоты, нерастворимыя въ водѣ, но растворимыя въ щелочахъ, способныя образовать съ ними соли, составъ которыхъ, впрочемъ, точно не установленъ. Кислоты эти будутъ: ульминовая — бураго цвѣта и гуминовая — чернаго. Ихъ считаютъ продуктами окисленія ульмина и гумина; изъ ульмина и гумина онѣ и могутъ быть получены при обработкѣ щелочами при доступѣ воздуха.

Наконецъ двѣ кислоты растворимыя въ водѣ: креновая — безцвѣтная и апокреновая — бурая; это продукты дальнѣйшаго окисленія: они могутъ быть получены окисленіемъ азотной кислотой гуминовыхъ кислотъ.

Въ почвахъ всѣ кислоты эти бываютъ насыщены разными

основаніями, наичаще известью (т.-е. находятся въ видѣ солей), и только въ кислыхъ почвахъ и торфяникахъ большая или меньшая доля ихъ бываетъ въ свободномъ видѣ.

Природныя перегнойныя вещества, извлеченныя изъ торфа, почвы и т. п., насколько возможно очищенныя, содержатъ всегда нѣкоторое количество азота и минеральныхъ веществъ, отъ которыхъ избавиться окончательно никакъ не удается. Искусственно полученныя изъ сахара и крахмала нагрѣваніемъ съ кислотами и по свойствамъ близкія къ природнымъ, состоятъ только изъ углерода, водорода и кислорода.

Въ виду невозможности полнаго извлеченія перегнойныхъ веществъ изъ почвы, такъ какъ ульминъ и гуминъ ни въ чемъ не растворяются,—въ виду ихъ измѣнчивости, невозможности отдѣлить и очистить отъ минеральныхъ веществъ, количество перегнойныхъ веществъ въ почвахъ не можетъ быть опредѣлено обычными путями: извлеченіемъ, осажденіемъ и взвѣшиваніемъ—ни въ свободномъ видѣ, ни въ видѣ какихъ либо опредѣленныхъ соединеній, напр. солей, какъ опредѣляются сѣрная, фосфорная и др. кислоты, такъ какъ перегнойныя вещества никакихъ опредѣленныхъ соединеній ни съ основаніями, ни съ кислотами, ни съ солями не образуютъ.

По этой причинѣ при анализѣ почвъ приходится довольствоваться опредѣленіемъ количества углерода (окисляя его въ угольный ангидридъ), а по нему высчитывать количество перегноя. Принимая среднее содержаніе углерода въ перегнойныхъ веществахъ равнымъ 58%, количество ихъ узнаютъ черезъ умноженіе найденнаго количества углерода на 1.724 (x: C = 100 : 58, x = C $\frac{100}{58}$) или, что то же, количества CO_2 на 0,471.

Само собою разумѣется, что находимыя такимъ путемъ и при такомъ допущеніи цифры содержанія перегноя въ почвахъ должны считаться только приблизительными потому, что разные члены перегнойныхъ веществъ имѣютъ разный % составъ и въ разныхъ почвахъ могутъ находиться въ различныхъ относительныхъ количествахъ.

Въ составъ почвенныхъ перегнойныхъ веществъ входятъ, какъ замѣчено выше, минеральныя вещества и азотъ, удерживающійся въ нихъ неодинаково стойко: частью выдѣляемый щелочами и магнезіей (амміачный), частью выдѣляемый азотистой

кислотой (амидный), а также не выдѣляемый ни тѣмъ, ни другимъ. За невозможностію установить точно, какая доля находимаго азота входитъ въ составъ частицъ перегнойныхъ веществъ, и какая должна быть отнесена на счетъ амміака гуминово-амміачныхъ солей, при исчисленіи содержанія перегноя въ почвѣ по количеству углерода, повидимому всегда, имѣютъ въ виду органическое безъазотистое вещество и, разумѣется, безъ содержанія минеральныхъ веществъ. А если это такъ, то есть всѣ основанія считать получаемыя этимъ путемъ цифры содержанія перегноя въ почвахъ не только приблизительными, но прямо невѣрными, именно — всегда преувеличенными потому, что принятый средній процентъ углерода въ 58% слишкомъ низокъ для перегнойныхъ веществъ.

Въ почвахъ культурныхъ, сухихъ и хорошо провѣтриваемыхъ, а равно и въ черноземахъ, изъ перегнойныхъ веществъ находятся почти исключительно только гуминовыя кислоты, а имъ хотя различные изслѣдователи и приписываютъ различный составъ (по Детмеру гуминовая кислота содержитъ 59.7% углерода, по Мульдеру 64%, по Состеньи одна, растворимая въ спиртѣ—62.9%, другая, нерастворимая — 57.6%), но въ общемъ содержаніе въ нихъ углерода можно считать никакъ не меньшимъ, а скорѣе большимъ 60%.

Если же извлекаемыя изъ почвъ гуминовыя кислоты оказываются менѣе богатыми углеродомъ (56—59%), то именно потому, что нѣтъ возможности получить ихъ безъ содержанія азота и минеральныхъ веществъ.

Изъ другихъ кислотъ, болѣе окисленныхъ и содержащихъ менѣе углерода, чѣмъ гуминовыя, въ сухихъ культурныхъ почвахъ и въ черноземахъ бываетъ, — и то въ очень небольшомъ количествѣ, — кислота апокреновая съ 58.5% углерода по Мульдеру. Болѣе же бѣдная углеродомъ — креновая кислота, какъ легко окисляемая, легко переходящая при доступѣ воздуха въ апокреновую, въ сколько-нибудь значительныхъ количествахъ находится только въ почвахъ заболоченныхъ, съ плохой аэраціей, или въ болѣе низкихъ горизонтахъ, куда доступъ воздуха затрудненъ.

Ульминъ и гуминъ, если и находятся въ почвахъ, то, обыкновенно, въ весьма незначительныхъ количествахъ (за исключе-

ніемъ почвъ торфяныхъ). Это вполнѣ очевидно изъ того, что самыя богатыя перегноемъ почвы,—напримѣръ самые тучные черноземы, послѣ извлеченія изъ нихъ гуминовыхъ кислотъ амміакомъ (послѣ предварительной промывки кислотой для разложенія гуминовыхъ солей и водой) оставляютъ почти бѣлый минеральный остатокъ. Но и гуминъ по различнымъ (хотя и несходнымъ анализамъ) скорѣе можно считать болѣе богатымъ углеродомъ, чѣмъ гуминовыя кислоты. Ульминъ же, какъ вещество еще менѣе опредѣленное (вѣрнѣе — древесина въ различныхъ стадіяхъ измѣненія), оказывался, по разнымъ анализамъ, съ различнымъ содержаніемъ углерода, но тоже скорѣе болѣе близкимъ къ 60%, чѣмъ къ 58%.

Далѣе. Если для торфовъ, содержащихъ тѣ же перегнойныя вещества, несмотря на примѣсь значительныхъ количествъ еще мало измѣненной клѣтчатки (клѣтчатка содержитъ около 45% углерода) среднее содержаніе углерода въ органическомъ веществѣ принимается равнымъ 58.8% (Бунге) и даже 60% (Гаусдингъ), а для торфовъ черныхъ 62—64% и болѣе, то для чернаго вещества почвъ принятіе средняго процента въ 58%, очевидно, слишкомъ низко.

Наконецъ, при анализахъ почвъ песчанистыхъ, бѣдныхъ глиною и водными силикатами, сумма: гигроскопическая вода + перегной, вычисленный по углероду съ принятіемъ содержанія его въ органическомъ веществѣ въ 58%, нерѣдко оказывается большею, чѣмъ общая потеря отъ прокаливанія. Очевидно, что такая несообразность происходитъ только отъ преувеличенія количества перегноя вслѣдствіе принятія въ немъ слишкомъ низкаго процента углерода.

На основаніи сказаннаго, повидимому, было бы ближе къ истинѣ принять средній процентъ углерода въ перегноѣ не меньшимъ 60, тогда бы переводный множитель для вычисленія количества перегноя по углероду былъ бы равенъ 1.667, а не 1.724, какъ принимается теперь.

Опредѣленіе углерода въ почвахъ можно производить по пріемамъ элементарнаго анализа органическихъ веществъ. Но въ виду невозможности опредѣленія принадлежащаго перегнойнымъ веществамъ водорода (вслѣдствіе присутствія разныхъ количествъ гигроскопической и химически связанной воды въ цеолитахъ, глинѣ, самомъ перегноѣ и пр.), способъ опредѣленія углерода

сжиганіемъ въ струѣ кислорода для почвъ можетъ практиковаться съ нѣкоторыми упрощеніями и видоизмѣненіями, именно: сжиганіе производятъ въ трубкѣ, открытой съ обоихъ концовъ; къ ней, вмѣсто трубки съ хлористымъ кальціемъ, присоединяется приборъ съ крѣпкой сѣрной кислотой для поглощенія какъ воды, такъ и окисловъ азота, образующихся окисленіемъ азотъ содержащихъ органическихъ веществъ.

Самое опредѣленіе наиболѣе удобно вести по способу, разработанному проф. Густавсономъ (см. 20 лекцій агрономической химіи, стран. 95 и слѣд.).

Кромѣ способа опредѣленія углерода сжиганіемъ въ струѣ кислорода (сухимъ путемъ) весьма часто практикуется сжиганіе окисляющими веществами (смѣсью сѣрной и хромовой кислотъ) по способу, предложенному Кнопомъ, съ нѣсколькими видоизмѣненіями (опредѣленіе мокрымъ путемъ).

Наконецъ, можно опредѣлять углеродъ въ почвахъ титрованіемъ марганцовокислымъ каліемъ.

Опредѣленіе углерода по способу Густавсона. Для опредѣленія углерода берется почва воздушно-сухая и просѣянная черезъ сито съ отверстіями въ 1 mm., при чемъ черезъ сито, конечно, проходятъ въ большемъ или меньшемъ количествѣ растительные остатки: кусочки жнивья, листьевъ, корневыя мочки и т. п. Эти остатки хотя и превратятся со временемъ въ гумусъ, но въ данное время не составляютъ гумуса и должны быть удалены, такъ какъ даже и при маломъ количествѣ своемъ могутъ значительно повліять на результатъ опредѣленія углерода, особенно въ бѣдныхъ почвахъ. Отбирать ихъ слѣдуетъ еще и потому, что они плохо смѣшиваются съ частицами сухой почвы и всегда въ одномъ мѣстѣ собираются въ значительно большемъ количествѣ (на поверхности, у стѣнокъ банки), чѣмъ въ другихъ; при всемъ стараніи не удается взять двухъ навѣсокъ почвы съ одинаковымъ количествомъ этихъ остатковъ, а потому результаты двухъ опредѣленій всегда расходятся между собою. (Для другихъ опредѣленій и даже для опредѣленія общаго количества азота отбираніе мелкихъ растительныхъ остатковъ не имѣетъ значенія, такъ какъ количество ихъ по сравненію со всей почвой очень мало, содержаніе въ нихъ азота не болѣе содержанія въ хорошихъ почвахъ, болѣе же крупные растительные остатки отдѣляются при самомъ просѣиваніи).

Отбираніе болѣе крупныхъ растительныхъ остатковъ производятъ при помощи пинцета изъ небольшой порціи почвы, разсыпанной по глянцовитой бумажкѣ; самыя же мелкія частички (корневыя мочки, волоски) легкимъ постукиваніемъ, потряхиваніемъ бумажки собираются на поверхность и осторожно сдуваются.

Очищенной отъ растительныхъ остатковъ почвы для опредѣленія углерода берутъ отъ 2 до 5 граммовъ, смотря по содержанію перегноя, что опредѣляется на взглядъ по окраскѣ. Отвѣшиваніе и сжиганіе производятъ въ платиновой лодочкѣ, которую на время взвѣшиванія (до и послѣ прокаливанія) помѣщаютъ въ небольшую пробирку, заткнутую пробкой (или въ особый цилиндрикъ съ ножками и пришлифованной пробкой рис. 5), дабы прокаленная почва не могла притянуть влаги изъ воздуха.

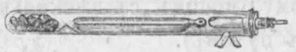


Рис. 5. Приборчикъ для храненія лодочки.

Для сжиганія лодочка съ почвой помѣщается въ нешироку тугоплавкую трубку, около 40 сант. длины, съ оттянутымъ переднимъ концомъ. Въ переднюю часть трубки, между двумя пробками изъ рыхлаго, волокнистаго асбеста, помѣщается слой (около 10 сант.) зерненой, или лучше—чешуйчатой окиси мѣди, а черезъ задній конецъ въ трубку вводится до самой почти окиси мѣди лодочка съ почвой, послѣ чего отверстіе затыкается плотно каучуковой пробкой, черезъ которую проходитъ узенькая трубочка, приводящая очищенные (пропущенные черезъ KHO и H_2SO_4) кислородъ или воздухъ. Передній оттянутый конецъ трубки соединяется съ приборами для очищенія, осушенія и поглощенія образующейся при сжиганіи перегнойныхъ веществъ углекислоты. Сначала къ оттянутому (нѣсколько внизъ) концу трубки присоединяется небольшой стеклянный шарикъ для помѣщенія сгущающейся воды, за нимъ — кали-аппаратъ (или иного устройства приборъ) съ крѣпкой сѣрной кислотой какъ для осушенія газовъ, такъ и для поглощенія окисловъ азота, образующихся при сжиганіи азотистыхъ веществъ почвы (рис 6).

За приборомъ съ сѣрной кислотой слѣдуютъ приборы для поглощенія углекислоты. Для этого можно взять второй кали-аппаратъ съ крѣпкимъ растворомъ ѣдкаго кали (1 : 2), какъ при

элементарномъ анализѣ; но въ виду большого сопротивленія жидкостей (сѣрной кислоты и ѣдкаго кали) проходу газовъ, лучше брать U-образныя трубочки съ натристой известью, только не въ порошкѣ, а въ видѣ зеренъ. Для поглощенія углекислоты обыкновенно употребляютъ двѣ U—образныхъ трубочки,—одна (ближайшая къ почвѣ)—побольше, граммовъ 50—60 въ снаряженномъ видѣ, а послѣдняя — маленькая. Ближайшее къ прибору колѣно той и другой трубочки, изгибъ и нижняя половина другого колѣна (всего около $^4/_5$ вмѣстимости) наполняется зерненой натристой известью, а остальное—зерненымъ безводнымъ хлористымъ кальціемъ. Поверхъ натристой извести и хлористаго кальція помѣщается немного ваты, затѣмъ трубочки затыкаются каучуковыми

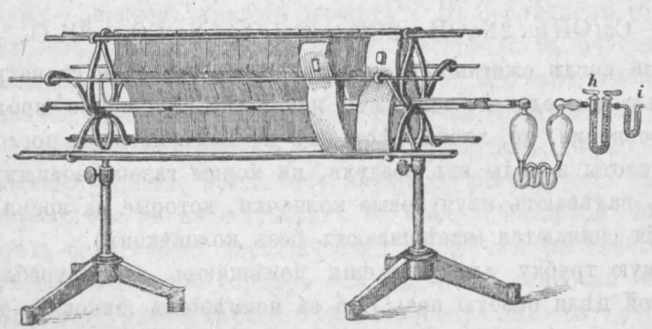


Рис. 6. Приборъ для опредѣленія перегноя по Густавсону.

пробками со вставленными въ нихъ коротенькими, согнутыми подъ прямымъ угломъ, газопроводными трубочками. Совершенно такъ же снаряжается и вторая маленькая U-образная трубочка.

Вся углекислота непремѣнно должна поглощаться въ первой, большой съ натристой известью трубкѣ; вторая, маленькая, служитъ для контроля: въ ней не должно быть никакого привѣса, или самый небольшой привѣсъ—1—2 миллиграмма. Большой привѣсъ указываетъ или на то, что углекислоты получилось такъ много (навѣска почвы слишкомъ велика), что нехватило натристой извести для ея поглощенія (натристой извести слишкомъ мало); въ такомъ случаѣ можно предполагать, что и второй трубки съ натристой известью было недостаточно, и что часть углекислоты потерялась; или, можетъ быть, токъ газовъ былъ настолько быстрый, что

углекислота не успѣвала поглощаться (слишкомъ много и быстро пропускался кислородъ во время сожженія), а стало быть и при этомъ могла быть потеря углекислоты.

Разумѣется, та и другая трубочка, какъ предъ сожженіемъ, такъ и послѣ него, должны быть взвѣшены каждая отдѣльно.

Хлористый кальцій, присыпаемый въ трубочки, назначается для задержанія той воды, которая выдѣляется изъ натристой извести при поглощеніи ею углекислаго газа. Натристая известь есть смѣсь ѣдкой извести съ ѣдкимъ натромъ (приготовляется гашеніемъ безводной извести крѣпкимъ растворомъ ѣдкаго натра, высушиваніемъ и прокаливаніемъ); при поглощеніи углекислаго газа ѣдкій натръ и известь превращаются въ углекислыя соли, вода же освобождается:

$$Ca(OH)_2 . 2NaOH + 2CO_2 = CaCO_3 + Na_2CO_3 + 2H_2O.$$

Если послѣ сжиганія и до взвѣшиванія трубочки съ натристой известью приходится оставлять на болѣе или менѣе продолжительное время, то, чтобы вѣсъ ихъ не измѣнился отъ поглощенія углекислоты и воды изъ воздуха, на концы газопроводныхъ трубочекъ надѣваютъ каучуковые колпачки, которые на время взвѣшиванія снимаются (взвѣшиваютъ безъ колпачковъ).

Самую трубку для сожженія помѣщаютъ въ употребляемую для этой цѣли особую печь[1]), а за неимѣніемъ таковой—трубку укрѣпляютъ въ зажимахъ между двумя массивными штативами. Въ этомъ послѣднемъ случаѣ часть трубки, занятую окисью мѣди, обертываютъ мѣдной сѣткой, подъ остальную же подкладываютъ желѣзный желобокъ.

Передъ началомъ анализа прокаливаютъ окись мѣди (сначала осторожно, чтобы не лопнула трубка, затѣмъ сильно) въ струѣ кислорода, дабы вполнѣ окислить всю мѣдь и сжечь случайно попавшія въ окись мѣди органическія вещества или продукты сухой перегонки, могущіе остаться отъ предыдущаго неудачнаго анализа; въ накаленномъ состояніи окись мѣди держать во все время сожженія при помощи одной или двухъ газовыхъ горѣлокъ, или при помощи одной спиртовой лампы Берцеліуса, но не съ круглой, а овально-удлиненной горѣлкой.

---

[1]) Наиболѣе простая, вполнѣ удовлетворительная, пригодная для пользованія какъ газомъ, такъ и спиртомъ,—печь Мюнке.

Какъ скоро окись мѣди достаточно прокалена, къ переднему вытянутому концу трубки (къ трубочкѣ съ шарикомъ) посредствомъ толстостѣнныхъ каучуковыхъ трубочекъ присоединяютъ кали-аппаратъ съ сѣрной кислотой, а затѣмъ и трубки съ натристой известью, незадолго передъ тѣмъ взвѣшенныя. Послѣ того черезъ задній открытый конецъ вводятъ лодочку съ почвой почти до самой окиси мѣди, затыкаютъ трубку каучуковой пробкой съ газоприводной трубочкой, начинаютъ пропускать (изъ газометра) кислородъ, прошедшій для очищенія и осушенія черезъ стклянки съ растворомъ ѣдкаго кали и съ крѣпкой сѣрной кислотой, убѣждаются въ томъ, что газы черезъ приборъ проходятъ безъ задержки (ровно и спокойно) и въ то же время нигдѣ не выходятъ наружу—„приборъ хорошо держитъ“. Въ послѣднемъ убѣждаются тѣмъ, что прохожденіе пузырьковъ кислорода въ очистительныхъ стклянкахъ прекращается почти тотчасъ же, какъ только закрыть выходное отверстіе у послѣдней трубочки съ натристою известью.

Когда приборъ вполнѣ собранъ и испытанъ, приступаютъ къ сожженію. Прежде всего токъ кислорода регулируютъ такъ, чтобы пузырьки его въ кали-аппаратѣ съ сѣрной кислотой можно было считать безъ особой поспѣшности. Затѣмъ весьма слабымъ пламенемъ одной газовой горѣлки или спиртовой лампочки начинаютъ подогрѣвать мѣсто трубки, гдѣ находится лодочка; обогрѣваютъ сначала всю лодочку, перемѣщая слабое пламя взадъ и впередъ до тѣхъ поръ, пока не начнется выдѣленіе водяныхъ паровъ, которые сейчасъ же начинаютъ сгущаться и осѣдать на верхней, болѣе холодной части трубки. Тогда прекращаютъ обогрѣваніе, а ставятъ горѣлку съ весьма слабымъ пламенемъ подъ самый конецъ лодочки (задній и самый дальній отъ кали-аппарата) и въ такомъ положеніи оставляютъ до тѣхъ поръ, пока прекратится выдѣленіе паровъ и пока ранѣе осѣвшіе на трубкѣ токомъ кислорода не будутъ выгнаны изъ трубки въ шарикъ и въ кали-аппаратъ съ сѣрной кислотой. Нужно сказать, что неудачи при сожженіи наичаще происходятъ именно отъ того, что недостаточно выдерживаютъ эту первую фазу операціи,—слишкомъ быстро приступаютъ къ болѣе сильному нагрѣванію лодочки. Въ такомъ случаѣ въ верхней части трубки можетъ скопиться такъ много воды, что образуются капли, которыя стекаютъ внизъ на сильно нагрѣтую сторону трубки, и она лопается. Далѣе при сильномъ нагрѣваніи

происходитъ сухая перегонка, продукты которой частью въ видѣ дегтеобразныхъ капель могутъ скопиться въ задней части трубки, даже у самой пробки, откуда выгнать ихъ невозможно[1]) (потеря); частью токомъ газовъ уносятся въ переднюю часть, но здѣсь не успѣваютъ сгорѣть и переносятся въ сѣрную кислоту, которая тотчасъ же желтѣетъ, бурѣетъ и, наконецъ, дѣлается черною (опредѣленіе испорчено окончательно).

Если начальная фаза выдержана достаточно хорошо, если слабое нагрѣваніе продолжалось достаточно долго (15—20—30 минутъ и болѣе, смотря по количеству почвы и по содержанію въ ней перегноя), если выдѣленіе воды, сухая перегонка и обугливаніе прошли спокойно, то дальнѣйшее сжиганіе идетъ быстро и гладко. Постепенно увеличивая пламя подъ заднимъ концомъ лодочки, наконецъ доводятъ его до темно-краснаго каленія. Продержавъ сильное пламя здѣсь минутъ 5—10, перемѣщаютъ его (не увеличивая и не уменьшая) впередъ не болѣе, какъ на одинъ сантиметръ, чрезъ 5—6 минутъ еще на одинъ сантиметръ и такъ далѣе, пока не будетъ прокалена вся лодочка съ почвой. Прокаливаніе не должно быть очень сильнымъ, во-первыхъ, потому, что это ничуть не ускоряетъ сгаранія угля, которое зависитъ отъ притока кислорода но грозитъ порчей трубкѣ, которая отъ сильнаго накаливанія размягчается, прогибается и даже можетъ проплавиться. Главное же потому, что при сильномъ накаливаніи могутъ въ большей или меньшей мѣрѣ разложиться присутствовавшія въ почвѣ углекислыя соли кальція и, особенно, магнія, черезъ что результаты опредѣленія окажутся слишкомъ высокими.

Когда вся лодочка прокалена,—сожженіе и анализъ окончены; на это требуется при нѣкоторомъ навыкѣ 1, самое большее—$1^1/_2$ часа времени, смотря по навѣскѣ и по богатству почвы перегноемъ. Послѣ этого гасятъ огни и вмѣсто кислорода съ такою же медленностью пропускаютъ очищенный отъ углекислоты и осушенный воздухъ (чтобы даромъ не тратить кислорода).

(Самое сожженіе, точно такъ же, можно произвести не въ токѣ кислорода, а въ токѣ воздуха, но это невыгодно, потому что по-

1) Осѣвшіе на стѣнкахъ трубки продукты сухой перегонки настолько трудно сжигаются въ струѣ кислорода, что трубку становится невозможнымъ очистить отъ нихъ; приходится ее бросить и снаряжать новую.

требуетъ примѣрно вдвое болѣе времени и вдвое болѣе горючаго матеріала). Воздухъ пропускаютъ минутъ 20—30 для того, чтобы образовавшуюся въ послѣднее время сожженія углекислоту сполна выгнать какъ изъ трубки, такъ и изъ кали-аппарата съ сѣрной кислотой и прогнать въ трубки съ натристой известью. За это время какъ трубки съ натристой известью, такъ и лодочка съ прокаленной почвой успѣютъ охладиться, и ихъ тотчасъ же взвѣшиваютъ. По охлажденіи трубки вынимаютъ лодочку, тотчасъ же помѣщаютъ въ сухую пробирку, затыкаютъ пробкой и все вмѣстѣ взвѣшиваютъ, чѣмъ и опредѣляется общая потеря отъ прокаливанія.

Привѣсъ въ трубкахъ съ натристой извѣстью и покажетъ количество углекислаго газа, образовавшагося изъ углерода перегноя. Чтобы узнать количество углерода, найденное количество углекислоты нужно умножить на 0,27273. [$CO_2 \times 0.27273 = C$], умножая количество послѣдняго на 1.724, узнаютъ количество перегноя. Но можно и прямо найти количество перегноя, умножая найденное количество углекислоты на 0.471 ($= 0.27273 \times 1.724$).

Убыль въ вѣсѣ лодочки съ почвой и пр. называется потерей отъ прокаливанія. Эта потеря, если не произошло разложенія углекислыхъ солей, слагается: изъ перегноя, изъ воды гигроскопической и воды химически связанной, т.-е. входившей въ составъ глины, цеолитовъ и кристаллизаціонной при нѣкоторыхъ соляхъ, трудно ее теряющихъ. Если опредѣлено количество гигроскопической воды, то вычитая ея количество и количество перегноя изъ общей потери отъ прокаливанія (всѣ величины въ процентахъ) узнаютъ количество (въ $^0/_0$) химически связанной воды.

Въ одной и той же трубкѣ, при осторожномъ и аккуратномъ пользованіи, можно произвести много анализовъ, не мѣняя окиси мѣди. Во время сжиганія каждый разъ часть окиси мѣди хотя и возстановлятся въ мѣдь, но обыкновенно подъ конецъ она уже успѣваетъ вновь окислиться и превратиться въ окись. Часть же, не успѣвшая окислиться въ концѣ сожженія, окисляется въ началѣ слѣдующаго анализа,—при предварительномъ прокаливаніи.

Сѣрную кислоту слѣдуетъ мѣнять чрезъ три-четыре сожженія, ибо, разбавляясь водою и насыщаясь все болѣе и болѣе окислами азота, она наконецъ теряетъ способность выполнять свое назна-

ченіе. Сгущающуюся въ шарикѣ за трубкой воду слѣдуетъ выливать вонъ по окончаніи каждаго сожженія. Натристую известь, въ первой трубочкѣ, если она не велика, лучше мѣнять послѣ каждаго опредѣленія. Если же трубочка достаточно велика, привѣсы углекислоты не велики, то можно употреблять одну и ту же трубочку на два—на три опредѣленія и даже болѣе. Такъ какъ во время поглощенія углекислоты та часть трубочки, гдѣ такое поглощеніе происходитъ, сильно разогрѣвается, то, замѣтивши, какая доля трубочки разогрѣвалась, можно съ увѣренностью опредѣлить, пригодна ли она на одно—два или болѣе такихъ же опредѣленій. Можно передъ каждымъ анализомъ перемѣнять не всю натристую известь, а только часть, насытившуюся углекислотой; въ этой части кусочки натристой извести обыкновенно очень плотно слипаются между собою, такъ что выковыривать ихъ изъ трубки приходится желѣзной проволокой, или чѣмъ-нибудь подобнымъ. Не поглотившая углекислоты натристая известь остается рыхлой, и перемѣнять ее не нужно. Смѣнять хлористый кальцій тоже часто не нужно.

Вторая, контрольная, трубка можетъ служить на большое число опредѣленій, если привѣсы не превосходили каждый разъ 2—3-хъ милиграммовъ (нерѣдко вмѣсто прибыли въ ней оказывается убыль, вѣроятно, вслѣдствіе уноса части воды токомъ сухихъ газовъ, прошедшихъ черезъ сѣрную кислоту, но эта убыль не превышаетъ обыкновенно долей милиграмма и въ расчетъ не принимается).

Въ случаѣ, если почва богата хлористымъ натріемъ (солончаковая) или сѣрнистымъ желѣзомъ, колчеданомъ (торфяная), то при прокаливаніи въ струѣ кислорода часть хлора выдѣляется въ свободномъ видѣ, часть въ видѣ хлористаго водорода. Сѣра сѣрнистыхъ металловъ превращается въ сѣрнистый газъ. Хлоръ, хлористый водородъ, и сѣрнистый газъ не задерживаются сѣрной кислотой, а проходятъ въ трубочки съ натристой известью и поглощаются ею, увеличивая собою привѣсъ отъ углекислоты. Для избѣжанія ошибки отъ нихъ, трубку для сожженія берутъ сантиметровъ на 15—20 длиннѣе и въ самую переднюю часть ея помѣщаютъ перекись свинца на 10 сант., за нею асбестовую пробку, окись мѣди и опять пробку. Во время сжиганія перекись свинца нагрѣваютъ весьма слабо, лучше въ особомъ длинномъ ящичкѣ

изъ мѣди, въ крышку котораго вставленъ термометръ; нагрѣваютъ перекись свинца до 130—140°. Перекись свинца сѣрнистый газъ превращаетъ въ сѣрный ангидридъ и даетъ съ нимъ сѣрнокислый свинецъ ($SO_2 + PbO_2 = PbSO_4$); окисляетъ также хлористый водородъ, образуя воду и хлористый свинецъ. Хлоръ точно такъ же поглощается ею сполна. Такимъ образомъ избѣгается вполнѣ ошибка отъ присутствія въ почвахъ хлористыхъ и сѣрнистыхъ металловъ.

Если въ почвѣ много углекислыхъ солей извести, особенно магнезіи, то при прокаливаніи довольно трудно избѣжать ихъ разложенія, хотя отчасти. Для избѣжанія ошибки отъ выдѣленія углекислоты изъ карбонатовъ совѣтуютъ разложить ихъ до анализа: въ особыхъ чашечкахъ изъ очень тонкаго стекла (Гофмейстеровскихъ) навѣску почвы смачиваютъ растворомъ фосфорной (иные—сѣрнистой) кислоты; по удаленіи углекислоты массу выпариваютъ на водяной банѣ, высушиваютъ, измельчаютъ (толкутъ) въ фарфоровой ступкѣ вмѣстѣ съ чашечкой, перемѣшиваютъ съ порошковатой окисью мѣди, перемѣщаютъ въ мѣдную лодочку и подвергаютъ прокаливанію въ трубкѣ для сожженія. Но такая обработка слишкомъ хлопотлива и сопряжена съ потерями.

Гораздо проще въ случаѣ значительнаго содержанія карбонатовъ опредѣлить количество углекислоты какъ въ первоначальной почвѣ, такъ и въ остаткѣ послѣ сжиганія перегноя, перечислить въ % на вѣсъ воздушно-сухой почвы и по найденной разности сдѣлать надлежащую поправку.

Впрочемъ, въ большинствѣ русскихъ почвъ содержаніе углекислоты карбонатовъ такъ ничтожно, (0,01—0,02%), что даже полное разложеніе ихъ не можетъ значительно измѣнить результаты опредѣленія перегноя.

Далѣе, опыты проф. Густавсона (20 лекцій агрономич. химіи стр. 100—103) показали, что, если вести сожженіе перегноя, не поднимая безъ нужды слишкомъ высоко температуру, то углекислая известь нимало не разлагается и увеличенія количества углекислоты въ поглотительныхъ трубкахъ не происходитъ. Наоборотъ, количество углекислыхъ солей въ остаткѣ отъ прокаливанія оказывается нѣсколько большимъ, чѣмъ было въ почвѣ первоначально, именно—отъ превращенія гуминовокислыхъ солей извести, магнезіи и проч. въ углекислыя соли. Вслѣдствіе этого

изъ почвы при обжиганіи ея выдѣляется, въ дѣйствительности, нѣсколько меньше углекислаго газа, чѣмъ бы слѣдовало по количеству углерода, бывшаго въ перегноѣ. Опредѣляя количество углекислоты въ почвѣ до сожженія и въ остаткѣ отъ прокаливанія, можно сдѣлать надлежащую поправку, но оказывается, что эта поправка не превышаетъ 0,05%, что не можетъ сколько-нибудь повліять на точность опредѣленія гумуса.

Опредѣленіе перегноя мокрымъ путемъ по способу Кнопа, нѣсколько видоизмѣненному согласно указаніямъ Кросса, Бевана, Видмера и др. (Zeitschrift f. anal. Ch. XXVI, 91 и XXIX, 160). Измѣненія противъ способа Кнопа заключаются въ

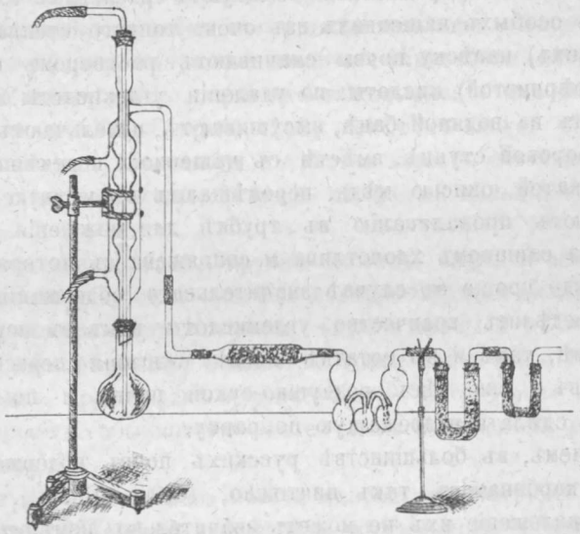


Рис. 7.

томъ, что для окисленія перегноя берется не двухромовокислый калій, а хромовый ангидридъ. Далѣе, такъ какъ хромовою кислотой въ присутствіи сѣрной не происходитъ полнаго окисленія всего углерода въ углекислоту, а часть окисляется только въ окись углерода (прежде думали, что въ уксусную кислоту), отчего и получается меньше углекислоты, чѣмъ слѣдуетъ, то газы, прежде поступленія въ очистительные и поглотительные приборы, слѣдуетъ пропустить черезъ небольшую трубочку съ какимъ-либо

окислителемъ: окисью мѣди, окисью ртути и т. п.; трубочка эта нагрѣвается пламенемъ одной горѣлки, при чемъ проходящая черезъ нее окись углерода превращается въ углекислый газъ.

Приборъ, въ которомъ производится опредѣленіе, состоитъ изъ слѣдующихъ частей.

Колбочка 150—200 куб. сант. вмѣстимостью (рис. 7), въ горло которой вставленъ холодильникъ съ расширенной внутренней трубкой, или лучше—трубкой съ шариками. Чрезъ холодильникъ проходитъ почти до дна колбочки узенькая стеклянная трубочка, черезъ которую пропускается, когда нужно, воздухъ; эта трубочка соединяется съ очистительной (Вульфовой) стклянкой, въ которой воздухъ, проходя черезъ крѣпкій растворъ ѣдкаго кали (1:2), очищается отъ углекислоты; между стклянкой и холодильникомъ есть зажимъ. Отъ внутренней трубки холодильника, въ самомъ верху его, есть отростокъ, который посредствомъ отогнутой внизъ трубочки сочленяется съ короткой (10—12 сант.) тугоплавкой трубкой, наполненной окисью мѣди (или окисью ртути), во время опредѣленія нагрѣваемой одной горѣлкой съ расширеннымъ отверстіемъ. За трубочкой съ окислителемъ слѣдуетъ осушительный приборъ (напр. кали-аппаратъ съ крѣпкой сѣрной кислотой), а за нимъ 2 трубочки съ натристой известью и хлористымъ кальціемъ, снаряженныя совершенно такъ же, какъ описано при опредѣленіи гумуса по способу Густавсона.

Для опредѣленія перегноя и здѣсь берутъ почвы, смотря по окраскѣ, отъ 2-хъ до 5-ти граммовъ, освобожденной отъ растительныхъ остатковъ. Для очень песчаныхъ почвъ можно взять навѣску и до 10-ти граммовъ. Для избѣжанія потери при пересыпаніи, отвѣшиваніе почвы производятъ въ узкой пробиркѣ, которую для пересыпанія черезъ горло колбы (сухой) вводятъ почти всю; опрокидывая пробирку, опорожниваютъ ее отъ почвы безъ потери, безъ распыливанія. Послѣ высыпанія пробирку съ остатками почвы взвѣшиваютъ вновь: изъ разности между первымъ и вторымъ вѣсомъ точно узнаютъ вѣсъ почвы.

Почву въ колбочкѣ обливаютъ 20 куб. сант. воды, а потомъ осторожно, при постоянномъ побалтываніи, 30-ю куб. сант. крѣпкой сѣрной кислоты, при чемъ выдѣляется углекислота, бывшая въ почвѣ въ видѣ карбонатовъ. Чтобы сполна изгнать углекислый газъ, черезъ колбочку продолжительное время (около $^1/_2$ часа) про-

тягиваютъ посредствомъ аспиратора очищенный отъ углекислоты (прошедшій черезъ стклянку съ ѣдкимъ кали) воздухъ.

Пока идетъ протягиваніе воздуха (всего не менѣе литра), жидкость успѣетъ охладиться; въ это же время можно снарядить и взвѣсить трубки съ натристой известью (каждую отдѣльно и безъ каучуковыхъ колпачковъ).

Какъ скоро удаленіе углекислоты окончено, приборъ собранъ, трубочки съ натристой известью взвѣшены и присоединены къ прибору, разогрѣваютъ трубочку съ окисью мѣди, всыпаютъ въ колбочку 4—5 граммовъ хромоваго ангидрида (грубое отвѣшиваніе въ пробиркѣ), сейчасъ же плотно соединяютъ съ холодильникомъ, [1]) черезъ холодильникъ начинаютъ пропускать холодную воду, зажимаютъ зажимъ и начинаютъ подогрѣвать колбочку весьма осторожно, отъ времени до времени побалтывая ее, чтобы песчаныя частицы почвы не осѣли на дно и дно не перегрѣлось.

Къ началу нагрѣванія колбочки съ почвой и пр., трубка съ окисью мѣди должна быть накалена (умѣренно). Нагрѣваніе колбочки регулируютъ, сообразуясь съ выдѣленіемъ углекислоты.

Какъ скоро выдѣленіе углекислоты начнетъ ослабѣвать, усиливаютъ понемножку и осторожно подогрѣваніе, подъ конецъ доводятъ жидкость до кипѣнія и кипятятъ столько времени, пока черезъ сѣрную кислоту почти прекратится прохожденіе пузырьковъ газа. Полнаго прекращенія достигнуть никогда не удается, потому что оставшійся хромовый ангигридъ съ сѣрною кислотою понемножку выдѣляетъ кислородъ: $2CrO_3 + 3H_2SO_4 = Cr_2(SO_4)_3 + O_3 + 3H_2O$. Кипяченіе нужно производить настолько осторожно, чтобы водяные пары успѣвали сгуститься въ холодильникѣ и не проникали далѣе въ газопроводную трубочку и въ трубку съ окисью мѣди.

Какъ скоро окисленіе окончено, выдѣленіе пузырьковъ газа почти прекратилось, прекращаютъ нагрѣваніе колбы, тотчасъ открываютъ зажимъ, дабы въ колбочку могъ поступить воздухъ на мѣсто сгущающихся водяныхъ паровъ, иначе потянетъ воздухъ съ другого конца (черезъ трубочки съ натристой известью) и часть сѣрной кислоты можетъ перебросится въ трубочку съ окисью мѣди. Затѣмъ контрольную трубочку соединяютъ съ аспираторомъ и начинаютъ медленно протягивать черезъ приборъ очищенный воздухъ, дабы всю углекислоту прогнать въ поглотительныя трубки, для чего требуется пропустить черезъ приборъ примѣрно пятерной объемъ воздуха противъ емкости колбочки, холодильника и прочихъ частей, всего $1^1/_2$—2 литра. Накаливаніе трубки съ окисью мѣди не прекращаютъ, пока не будетъ протянутъ по крайней мѣрѣ 1 литръ воздуха; протягиваютъ съ такой скоростью, чтобы пузырьки въ осушительномъ приборѣ можно было считать. По окончаніи протягиванія трубки взвѣшиваютъ и производятъ расчетъ, какъ указано раньше.

[1]) Необходимо убѣдиться, что приборъ собранъ вполнѣ герметически.

Опредѣленіе перегноя по этому способу, послѣ указанныхъ измѣненій противъ первоначальнаго способа Кнопа, въ большинствѣ случаевъ даетъ цифры, вполнѣ тождественныя съ таковыми же по способу Густавсона. Опредѣленіе требуетъ нѣсколько меньше времени и вниманія, меньше предосторожностей и горючаго матеріала; не требуетъ кислорода и легче къ выполненію въ неопытныхъ рукахъ и потому гораздо чаще примѣняется въ агрономическихъ лабораторіяхъ. Но, во всякомъ случаѣ, методъ сжиганія гораздо надежнѣе и долженъ быть примѣняемъ при провѣркѣ.

Присутствіе въ почвѣ сѣрнистыхъ металловъ (колчедана) не измѣняетъ дѣла, такъ какъ сѣра хромовой кислотой окисляется въ сѣрную кислоту. Въ случаѣ же присутствія большого количества хлористыхъ металловъ (NaCl) въ анализируемой почвѣ придется ввести нѣкоторыя измѣненія. При дѣйствіи сѣрной кислоты на хлористые металлы будетъ выдѣляться хлористый водородъ, который, взаимодѣйствуя съ хромовымъ ангидридомъ, выдѣлитъ хлоръ:

$$2CrO_3 + 12HCl = Cr_2Cl_6 + 3Cl_2 + 6H_2O.$$

Хлоръ будетъ проникать въ трубки съ натристой известью и ею поглощаться. Для предупрежденія этого въ трубочку вмѣсто окиси мѣди можно помѣстить сплавленный и истолченный въ мелкія зерна хромовокислый свинецъ.

Можно также для задержанія хлора передъ трубочкой съ окисью мѣди поставить еще трубочку съ желѣзными опилками.

Кислая жидкость въ колбочкѣ можетъ служить для опредѣленія общаго количества азота, такъ какъ въ ней содержится въ видѣ сѣрноаммiачной соли весь азотъ, бывшій въ перегноѣ; нужно только

отогнать его съ ѣдкимъ натромъ въ титрованную сѣрную кислоту и протитровать. Результаты весьма близки, часто тождественны съ опредѣленіемъ азота по способу Кьельдаля.

Опредѣленіе перегноя титрованіемъ хамелеономъ.

Наиболѣе быстро и наиболѣе просто опредѣлять перегной титрованіемъ хамелеономъ въ условіяхъ, сходныхъ съ тѣми, какія соблюдаются при опредѣленіи органическихъ веществъ въ водѣ по Кубелю.

Въ примѣненіи къ почвамъ окисленіе органическихъ веществъ хамелеономъ было предложено Raulin'омъ, но не вошло въ практику потому, что Raulin предлагалъ органическое вещество сначала извлекать изъ почвъ кипяченіемъ съ содой и уже полученную вытяжку титровать хамелеономъ; извлеченіе же содой хлопотливо.

Г. Ищерековъ (Журн. опытн. агрономіи 1904 г., стран. 55) нашелъ возможнымъ окислять органическія вещества хамелеономъ прямо въ почвѣ безъ предварительнаго извлеченія, при чемъ предлагаетъ навѣски почвъ брать очень малыя: 0.1 до 0.2 гр. для почвъ перегнойныхъ и 0.25 до 0.05 гр. для почвъ среднихъ и бѣдныхъ перегноемъ. А такъ какъ по неоднородности матеріала столь малыя навѣски съ одинаковымъ количествомъ органическаго вещества взять невозможно, то необходимо сначала взять пробу въ 3—4 грамма и въ агатовой ступкѣ растереть въ тонкій порошокъ. Изъ этого-то порошка и брать навѣски для анализа.

Растворъ хамелеона для почвъ бѣдныхъ перегноемъ слѣдуетъ употреблять въ $^1/_{10}$ нормальнаго (3,16 gr. $KMnO_4$ въ литрѣ; титръ его устанавливается по чистой щавелевой кислотѣ: $C_2H_2O_4.2H_2O$, какъ при титрованіи органическихъ веществъ въ водѣ); для почвъ, богатыхъ перегноемъ — въ $^1/_5$ нормальнаго.

Навѣска почвы обливается въ колбочкѣ (250—300 куб. сант.) количествомъ хамелеона въ два — $2^1/_2$ раза бо̀льшимъ противъ того, сколько нужно для окисленія органическихъ веществъ, (напр., на 1 граммъ почвы съ 1% гумуса около 10 куб. сант. $^1/_5$ нормальнаго хамелеона). Сюда же прибавить 2—4 куб. сант. слабой сѣрной кислоты (1 об. H_2SO_4 на 5 объемовъ воды) и

столько же, примѣрно, воды, сколько куб. сант. взято хамелеона. Колбочку, поставленную наклонно, нагрѣваютъ на весьма слабомъ пламени до кипѣнія и кипятятъ 40—50 минутъ весьма слабо, чтобы не испарялась вода и не слишкомъ сильно увеличивалась концентрація раствора; въ противномъ случаѣ сѣрная кислота начнетъ вытѣснять кислородъ изъ марганцовой соли, можетъ произойти его потеря и опредѣленіе перегноя окажется неточнымъ.

Послѣ кипяченія растворъ долженъ оставаться малиново-краснымъ. Если онъ сдѣлается бурымъ, опредѣленіе нужно считать неудачнымъ, такъ какъ хамелеона взято слишкомъ мало.

Тотчасъ послѣ кипяченія въ колбочку вливаютъ титрованной щавелевой кислоты (6,3 gr. $C_2H_2O_4.2H_2O$ въ литрѣ) до полнаго обезцвѣчиванія. (Иногда нужно бываетъ прибавить слабой сѣрной кислоты и подогрѣть жидкость). Избытокъ прибавленной щавелевой кислоты дотитровывается хамелеономъ до розоваго окрашиванія. Количество перегноя узнается черезъ умноженіе потраченныхъ куб. сант. $^1/_{10}$ нормальнаго хамелеона на 0. 0005148.

Этотъ множитель выведенъ въ предположеніи, что въ гуминовыхъ веществахъ содержаніе углерода $=58\%$, и что водородъ и кислородъ находятся въ такомъ же отношеніи, какъ въ водѣ или въ углеводахъ (т.-е. H_2—0), такъ что кислорода на окисленіе водорода не тратится нисколько, а весь онъ идетъ на окисленіе углерода по уравненію:

$$4KMnO_4 + 6H_2SO_4 + C_5 = 2K_2SO_4 + 4MnSO_4 + 5CO_2 + 6H_2O.$$

т.-е. 4×158 вѣс. частей $KMnO_4$ отвѣчаютъ 60 гр. углерода, или 103,45 вѣс. частямъ перегноя $\left(= \frac{60 \times 100}{58}\right)$. Одинъ же куб. сант. хамелеона (0.00316 $KMnO_4$) отвѣчаетъ 0.0003 gr. углерода, или 0.00051725 перегноя[1]).

Окисленіе хамелеономъ идетъ гладко, безъ толчковъ, и вполнѣ совершенно: остатокъ почвы бѣлый, за исключеніемъ отдѣльныхъ крупинокъ черныхъ минераловъ (черная слюда, авгитъ, роговая обманка и т. п.).

---

[1]) Мнѣ кажется, что вычисленный мною множитель вѣрнѣе множителя, даннаго Г. Ищерековымъ.

Хотя допущеніе, что весь кислородъ хамелеона идетъ на окисленіе только углерода, и неправильно, такъ какъ въ гуминовыхъ веществахъ имѣется нѣкоторый избытокъ водорода противъ отношенія $H_2 : O$ (такъ называемый „остаточный“ водородъ), на окисленіе котораго точно такъ же тратится нѣсколько кислорода изъ $KMnO_4$, тѣмъ не менѣе результаты, полученные Г. Ищерековымъ для 15-ти разнообразныхъ почвъ, оказались вполнѣ согласными съ результатами, полученными по способу Густавсона.

Происхожденіе, составъ, свойства и значеніе перегноя.

Было уже упомянуто, что перегной, черныя гумусовыя вещества почвъ произошли (главнымъ образомъ) изъ растеній черезъ медленное и постепенное измѣненіе ихъ. Постепенный переходъ растительныхъ остатковъ въ гумусовыя вещества наблюдается постоянно: дерево въ сырости (въ землѣ, въ подвалахъ и т. п.), сохраняя вполнѣ свою структуру, постепенно превращается въ бурую рыхлую массу, часто пронизанную бѣлыми нитями—грибницей и др. При смачиваніи гнилушекъ щелочами, онѣ обыкновенно сильно темнѣютъ, при чемъ часть органическаго вещества переходитъ въ растворъ (бурый).

Постепенныя измѣненія растеній наиболѣе ясно и наглядно выражены бываютъ въ торфяникахъ. Верхній слой торфа (по снятіи растительнаго покрова) представляетъ обыкновенно рыхлую буроватую массу между собою перепутанныхъ отмершихъ растеній (мохъ и проч.), почти вполнѣ сохранившихъ свою структуру. Чѣмъ глубже, тѣмъ строеніе больше нарушено, масса легче растирается въ рукахъ и дѣлается все темнѣе и темнѣе. Въ наиболѣе глубокихъ частяхъ торфяника растительные остатки, за исключеніемъ отдѣльныхъ кусочковъ, сильно разрушены, масса представляется темной, или даже черной, почти однородной, болѣе или менѣе рыхлой, а иногда—въ видѣ жидкой грязи; въ осушенныхъ—довольно плотной. Наконецъ, въ очень старыхъ торфяникахъ торфъ представляетъ однородную черную или чернобурую массу, въ мокромъ видѣ иногда напоминающую деготь (смолистый торфъ), въ высушенномъ совершенно однородную, плотную, чернаго цвѣта съ раковистымъ изломомъ и настолько твердую, что изъ нея можно

вытачивать разные предметы. (Впрочемъ, такая послѣдовательность наблюдается далеко не всегда: иногда на глубинѣ торфяная масса бываетъ не черная, а свѣтло-бурая, почти бѣлая). Бурый торфъ, полежавши на воздухѣ, часто превращается въ черную легкую пыль. Изъ чернаго торфа щелочами извлекается много гуминовыхъ кислотъ.

Навозъ, долго сохраняемый въ кучахъ и гноищахъ во влажномъ состояніи, съ теченіемъ времени дѣлается все болѣе темнымъ, превращается иногда въ безструктурную, черную, какъ вакса, мазь.

Процессъ перегниванія органическихъ веществъ, происходитъ ли онъ при полномъ доступѣ воздуха, или ограниченномъ, какъ въ почвахъ, или даже почти безъ доступа воздуха, какъ въ болотахъ подъ водою и въ торфяникахъ, представляется и считается процессомъ окислительнымъ. Въ первомъ случаѣ, окислителемъ является кислородъ воздуха, и при полномъ доступѣ воздуха, если ничто не мѣшаетъ процессу окисленія, все органическое вещество превращается въ газы: углекислый, воду и азотъ.

При недостаточномъ доступѣ воздуха процессъ перегниванія останавливается на полдорогѣ: на ряду съ вполнѣ окисленными продуктами (CO_2, H_2O) образуется много веществъ промежуточныхъ. А такъ какъ дѣйствіе кислорода направляется преимущественно на водородъ, т.-е. съ кислородомъ значительно больше уходитъ водорода, чѣмъ углерода, то остатокъ, промежуточные продукты окисленія процентно всегда богаче углеродомъ (и азотомъ), чѣмъ вещества первоначальныя. Таковы по преимуществу вещества перегнойныя, гумусъ.

При гніеніи безъ доступа воздуха происходитъ, такъ сказать, окисленіе внутри-частичное: часть кислорода, принадлежащаго частицѣ органическаго вещества, отщепляется и уходитъ съ частью водорода и углерода въ видѣ углекислаго газа и воды. А такъ какъ въ видѣ воды водорода уходитъ опять-таки больше, чѣмъ углерода, то въ остаткѣ окажутся вещества, болѣе богатыя углеродомъ. Но здѣсь, одновременно съ веществами болѣе окисленными, чѣмъ первоначальное вещество, образуются и вещества возстановленныя: болотный газъ (CH_4), амміакъ, сѣрнистый и фосфористый водороды и даже—свободный водородъ. Веществъ промежуточныхъ, болѣе богатыхъ углеродомъ и болѣе сложныхъ,

чѣмъ вещества первоначальныя, здѣсь оказывается еще больше, чѣмъ во второмъ случаѣ, и между ними непремѣнно гуминовыя вещества.

Гніеніе органическихъ веществъ начинается и продолжается при самомъ дѣятельномъ участіи различныхъ организмовъ, а потому есть процессъ по преимуществу біологическій,—это одинъ изъ видовъ броженія, или вѣрнѣе—совокупность нѣсколькихъ видовъ броженія, такъ какъ происходитъ при участіи не одного какого-либо, а одновременно подъ вліяніемъ многихъ организмовъ, а потому и продуктами броженія является много различныхъ веществъ. Извѣстно, что при различнаго рода броженіяхъ глюкозы, напримѣръ, одновременно происходятъ вещества и болѣе окисленныя (CO_2), и болѣе возстановленныя (спиртъ, глицеринъ, молочная кислота и др., смотря по дѣйствующимъ организмамъ), обыкновенно болѣе простыя, чѣмъ глюкоза, напр., спиртъ, молочная кислота, но иногда и болѣе сложныя (камедь, $nC_6H_{10}O_5$ и маннитъ, $C_6H_{14}O_6$ при слизевомъ броженіи, или масляная кислота изъ молочной: $2C_3H_6O_3 = C_4H_8O_2 + 2CO_2 + 2H_2$).

Совершенно такъ же и при гумификаціи одновременно образуются какъ вполнѣ окисленныя вещества (CO_2, H_2O и HNO_3), такъ и возстановленныя (CH_4, NH_3), какъ болѣе простыя (спиртъ и кислоты муравьиная, уксусная, молочная, масляная), такъ и очень сложныя—гуминовыя вещества.

Смотря по условіямъ, въ которыхъ совершается гніеніе: при доступѣ воздуха или безъ него, при избыткѣ или недостаткѣ тепла и влаги, въ присутствіи тѣхъ или другихъ минеральныхъ веществъ, въ средѣ нейтральной, щелочной или кислой,—преимущественное вліяніе на ходъ процесса оказываютъ то тѣ, то другіе организмы, а въ зависимости отъ нихъ измѣняется и количество, и качество продуктовъ. Такъ, въ средѣ кислой развиваются преимущественно грибы, изъ азотистыхъ веществъ образуется много амміака и аминовъ, часто ядовитыхъ. Въ средѣ нейтральной (въ присутствіи напр. $CaCO_3$) и при доступѣ воздуха дѣйствуютъ аэробныя бактеріи, образуются по примуществу сильно окисленныя и наиболѣе простыя вещества (CO_2, H_2O, HNO_3); сложныхъ въ остаткѣ остается очень мало или не остается почти ничего, т.-е. окисленіе, разрушеніе идетъ болѣе или менѣе до конца.

При недостаткѣ воздуха дѣйствуютъ анаэробныя бактеріи;

хотя и здѣсь образуются нѣкоторыя сильно окисленныя вещества (CO_2), но преимущественно возстановленныя (NH_3, CH_4, H_2S, H_2, N и пр.), а равно много веществъ сложныхъ и промежуточныхъ, т.-е. процессъ какъ бы пріостанавливается на полдорогѣ, далеко не доходитъ до конца, почему въ результатѣ получается значительное количество твердыхъ и сложныхъ веществъ, остается много малоизмѣнившихся и даже почти неизмѣнившихся (первоначальныхъ) веществъ.

Помимо неблагопріятныхъ условій (избытокъ или недостатокъ тепла и влаги) причиной остановки процесса броженія бываетъ накопленіе вредныхъ для оргинизмовъ продуктовъ ихъ жизнедѣятельности. Такъ извѣстно, что спиртовое броженіе останавливается, когда въ бродящей жидкости накопится болѣе 12% спирта; молочное броженіе тоже пріостанавливается, если образующаяся молочная кислота не будетъ нейтрализована.

Точно такъ же и процессы гумификаціи останавливаются вслѣдствіе накопленія тѣхъ или другихъ веществъ. Такъ нитрификація останавливается при недостаткѣ основаній, необходимыхъ для нетрализаціи азотной кислоты. Перегниваніе растительныхъ остатковъ въ болотахъ и торфяникахъ идетъ медленно вслѣдствіе накопленія свободныхъ перегнойныхъ кислотъ (какъ и вслѣдствіе недостатка кислорода), такъ какъ кислоты губительно дѣйствуютъ на бактерій.*) По причинѣ же медленности и неполноты перегниванія и происходитъ въ торфяникахъ накопленіе растительныхъ остатковъ частью въ полуразрушенномъ, частью же въ почти неизмѣненномъ видѣ.

Въ почвахъ, благодаря присутствію основаній, нужныхъ для насыщенія кислотъ, благодаря лучшей аэраціи, отчасти вымыванію растворимыхъ и вредныхъ для организмовъ продуктовъ, процессы перегниванія идутъ быстрѣе и продвигаются дальше, т.-е. гораздо больше образуется продуктовъ окончательныхъ и мало промежуточныхъ, почему накопленіе органическихъ веществъ въ почвахъ идетъ вообще очень медленно, а въ почвахъ песчаныхъ, въ климатахъ жаркихъ накопленія органическихъ веществъ и совсѣмъ не происходитъ.

---

*) Извѣстно, что торфъ обладаетъ антисептическими свойствами и даже употребляется для дезинфекціи.

Смотря по тому, при доступѣ ли воздуха совершается гніеніе, или безъ него, нѣкоторые различаютъ два вида гніенія: гніеніе перваго рода называютъ тлѣніемъ, второго—гніеніемъ собственно. Но въ большинствѣ случаевъ, особенно тамъ, гдѣ гніющихъ веществъ одновременно скопляется много, одновременно идутъ оба вида гніенія, особенно вначалѣ,—именно: во внѣшнихъ частяхъ массы отъ большаго доступа воздуха преобладаетъ первая форма, во внутреннихъ—вторая. Въ свѣже-сложенной кучѣ навоза, напримѣръ, когда въ массѣ еще достаточно воздуха, первыми начинаютъ свою работу аэробные организмы; они, поглощая кислородъ и выдѣляя углекислоту, болѣе или менѣе скоро создаютъ условія, благопріятныя для жизнедѣятельности анаэробовъ; тогда вмѣсто тлѣнія наступаетъ гніеніе, характеризующееся выдѣленіемъ преимущественно востановленныхъ газовъ, часто весьма вонючихъ.

Въ массѣ гніющаго вещества, какъ извѣстно, развивается довольно высокая температура, иногда настолько высокая, что кучи рыхлаго матеріала, напр., половы, сѣна, могутъ воспламениться. Разные виды бактерій могутъ жить и дѣйствовать только въ извѣстныхъ границахъ температуры; при повышеніи температуры прекращаютъ свою дѣятельность одни организмы, наоборотъ, другіе усиливаютъ ее. Поэтому, если въ началѣ гніенія образовывались одни продукты, то съ повышеніемъ температуры будутъ образовываться другіе.

Наконецъ, если въ разлагающейся массѣ температура повышается настолько, что жизнедѣятельность организмовъ прекращается, то, наоборотъ, для химическихъ процессовъ наступаютъ условія наиболѣе благопріятныя, а отрицать возможность процессовъ чисто химическихъ, одновременно съ біологическими, нѣтъ никакого основанія. При этомъ здѣсь могутъ итти не только такія простыя реакціи, какъ насыщеніе образовавшихся органическихъ кислотъ амміакомъ, а въ почвахъ—основаніями, а равно вытѣсненіе ими минеральныхъ кислотъ изъ солей, напр., но могутъ итти въ органическомъ ряду реакціи и болѣе сложныя, напр., образованіе амидовъ изъ амміачныхъ солей (см. далѣе), разложеніе азотистой кислотой амидовъ съ выдѣленіемъ свободнаго азота, возстановленіе выдѣляющимся водородомъ окисленныхъ соединеній, и многія другія.

Кромѣ низшихъ организмовъ, въ образованіи перегноя, или

вѣрнѣе — въ измѣненіи и разрушеніи органическихъ веществъ, дѣятельное участіе принимаютъ и высшія животныя. Пользуясь растеніями, какъ пищей, и выбрасывая въ изверженіяхъ остатки ихъ въ измельченномъ и сильно измѣненномъ видѣ, животныя способствуютъ болѣе быстрому смѣшенію ихъ съ почвой и скорѣйшему переходу въ перегнойныя вещества. При этомъ къ растительнымъ остаткамъ примѣшиваются отдѣленія животнаго организма, которыя, сообщая этимъ остаткамъ нѣкоторыя особыя свойства, до нѣкоторой степени могутъ измѣнить быстроту и направленіе дальнѣйшихъ измѣненій. Живущія въ землѣ животныя, какъ позвоночныя (кроты, суслики и пр.), такъ особенно безпозвоночныя (жуки, муравьи, черви, гусеницы, личинки), роя ходы и норы, способствуютъ перемѣшиванію растительныхъ остатковъ съ землею, большему поступленію туда воздуха, а потому и болѣе быстрому перегниванію. Наконецъ, трупы этихъ животныхъ, примѣшиваясь къ растительнымъ остаткамъ, поступаютъ въ матеріалъ для образованія перегноя.

Наибольшую роль въ образованіи почвеннаго перегноя и даже въ направленіи хода его измѣненій и въ его свойствахъ приписываютъ, со времени наблюденій Дарвина, дождевымъ червямъ. Дождевые черви, вырывая ходы, проглатываютъ землю вмѣстѣ съ растительными остатками, которые служатъ имъ пищею. Растительные остатки при этомъ смачиваются еще до проглатыванія щелочнымъ сокомъ железъ (поджелудочной), подъ вліяніемъ котораго они размягчаются, частью измѣняются и химически. Проходя чрезъ пищеварительный каналъ червя, растительныя вещества перемѣшиваются съ минеральными почти въ однородную массу, при чемъ минеральная часть отчасти перетирается и измельчается въ мускулистомъ желудкѣ, а органическія кислоты насыщаются какъ щелочнымъ сокомъ железъ, такъ присутствующей въ нихъ углекислой известью (въ видѣ микроскопическихъ крупинокъ); въ концѣ концовъ вся масса выбрасывается либо на поверхность земли въ видѣ кучекъ особаго характернаго вида и сложенія, либо отлагается въ самыхъ норкахъ. Въ странахъ сѣверныхъ, въ почвахъ песчаныхъ, торфяныхъ, сухихъ, дождевыхъ червей живетъ немного, и значеніе ихъ невелико; но въ странахъ теплыхъ и влажныхъ червей бываетъ множество и нѣкоторые роды ихъ достигаютъ громадной вели-

чины (восточная Индія, о. Мадагаскаръ, нѣкоторыя мѣстности Африки); количество пожираемыхъ ими растеній и перерабатываемой земли настолько значительно, что можно безъ преувеличенія сказать, что весь почвенный слой прошелъ чрезъ ихъ организмъ.

Даже въ странахъ умѣренныхъ дѣятельность червей настолько велика, что, по вычисленію Гансена, годовыми изверженіями ихъ можно покрыть поверхность почвы слоемъ въ $^1/_{10}$ дюйма. Въ лѣсахъ Даніи такъ много червей, что, по Мюллеру, верхній слой почвы до глубины одного дюйма сплошь состоитъ изъ ихъ изверженій.

Эти факты даютъ основаніе Эгертсу и другимъ предполагать, что почвенный гумусъ весь прошелъ чрезъ организмъ животныхъ (червей, личинокъ, гусеницъ), и за это называть его копрогеннымъ; въ отличіе же отъ гумуса кислаго, торфяного, въ образованіи котораго принимали участіе только низшіе организмы (бактеріи), — называть его гумусомъ *сладкимъ* (не имѣющимъ кислыхъ свойствъ).

Но по мнѣнію Костычева и сладкій гумусъ полей, луговъ и лѣсовъ еще въ большей степени, чѣмъ торфяной, есть продуктъ жизнедѣятельности *микроорганизмовъ*, такъ какъ не только та часть растительныхъ остатковъ, которая не успѣла сдѣлаться добычею какихъ-либо болѣе высшихъ животныхъ, но и та часть, которая прошла чрезъ животный организмъ, а равно и трупы этихъ животныхъ, неизбѣжно дѣлаются добычею микроорганизмовъ, въ нихъ и вмѣстѣ съ ними подвергаются различнаго рода превращеніямъ, такъ что, въ концѣ концовъ, почвенный гумусъ, особенно же наиболѣе стойкія азотистыя составныя части его,—представляетъ не что иное, какъ смѣсь бактеріальныхъ труповъ и выдѣленій съ нѣкоторыми продуктами неполнаго разрушенія растительныхъ веществъ. По этому толкованію не только торфъ, но и почвенный гумусъ суть продукты жизнедѣятельности микроорганизмовъ, и трудно сказать, гдѣ большую роль они играли, — въ образованіи ли торфа, или почвеннаго гумуса. Въ такомъ случаѣ разница между сладкимъ и кислымъ гумусомъ будетъ не въ томъ, прошелъ ли онъ, или не прошелъ чрезъ организмъ животныхъ, а въ условіяхъ образованія его: при доступѣ воздуха и въ присутствіи минеральныхъ основаній дѣйствовали аэробные микроорганизмы, кислыхъ продуктовъ накопиться не могло, образовался гумусъ сладкій; при образованіи торфа дѣйствовали организмы анаэробные, вслѣдствіе недостатка воздуха и минеральныхъ основаній накоплялись свободныя кислоты, разрушеніе растительныхъ остатковъ останавливалось на полдорогѣ,—образовался гумусъ кислый.

Но даже присутствіе или отсутствіе свободныхъ кислотъ не можетъ служить указаніемъ на то или другое происхожденіе гумуса: стоитъ только на нѣкоторое время почву съ сладкимъ гумусомъ подвергнуть затопленію, какъ въ немъ появятся свободныя кислоты. Наоборотъ, стоитъ осушить болото, подвергнуть известкованію и усиленной аэраціи, какъ въ короткое время, подъ вліяніемъ обработки и отъ смѣшенія съ землею, совершенно измѣнится его характеръ, исчезнутъ кислыя свойства, такъ что станетъ невозможнымъ отличить его отъ настоящаго сухопутнаго чернозема; только положеніе, присутствіе болѣе крупныхъ растительныхъ остатковъ, прѣсноводныхъ раковинъ, фораминиферъ и т. п. можетъ дать указаніе на то, что здѣсь нѣкогда было болото, что перегной здѣсь когда-то былъ кислымъ.

Если совершенно ясенъ общій ходъ процесса гумификаціи и ясна зависимость его отъ тѣхъ или другихъ условій, если вполнѣ доказано непремѣнное участіе въ немъ организмовъ, особенно низшихъ (бактерій), то совершенно еще неизвѣстны не только послѣдовательный ходъ измѣненій при этомъ процессѣ тѣхъ или другихъ органическихъ (растительныхъ и животныхъ) веществъ и послѣдовательно образующіеся изъ нихъ продукты, но неизвѣстно точно, какія изъ растительныхъ веществъ (клѣтчатка или углеводы, бѣлки и пр.) служатъ главнымъ матеріаломъ для образованія гуминовыхъ веществъ. До сихъ поръ еще приходится считаться съ изслѣдованіями Мульдера (пятидесятыхъ годовъ) и, опираясь на нихъ, принимать данное имъ подраздѣленіе гуминовыхъ веществъ (ульминъ, гуминъ, гуминовая, креновая и апокреновая кислоты) и считать за матеріалъ для ихъ образованія если не исключительно, то главнымъ образомъ древесину, и вотъ почему:

Если прослѣдить за измѣненіями дерева при его гніеніи, то станетъ совершенно очевиднымъ, что наиболѣе стойкая часть дерева есть древесина: вполнѣ сгнившее дерево, при одномъ прикосновеніи разсыпающееся въ труху, въ порошокъ, еще вполнѣ сохранило свое строеніе,—вполнѣ ясно видны въ немъ годичные

слои, сосудистые пучки и пр. Это вещество,—бураго цвѣта и нерастворимое ни въ какихъ растворителяхъ, Мульдеръ назвалъ ульминомъ. Въ большинствѣ случаевъ оно оказывается пронизаннымъ бѣлыми нитями, грибницей (мицелій) наичаще гриба, называемаго домовой губкой) Hausschwamm, Merulius lacrimans).

Если прослѣдить измѣненіе въ составѣ дерева при его гніеніи, то окажется, что убываютъ водородъ и кислородъ, количество углерода процентно возростаетъ, такъ напримѣръ:

	C	H	O+N
Свѣжая дубовая древесина содержала .	50.2%	6.1%	43.8%
Она же, перегнившая на воздухѣ, свѣтлокоричневая	53.6	5.2	41.2
Темнокоричневая.	56.2	4.9	38.9

(Will und Meyer).

Далѣе оказывается, что количества водорода и кислорода въ ульминѣ находятся въ такомъ же приблизительно отношеніи, какъ въ водѣ и въ углеводахъ.

Впрочемъ, Мульдеръ считаетъ, что ульминъ содержитъ нѣкоторый избытокъ водорода, и даетъ ульмину формулу $C_{40}H_{28}O_{12} + nH_2O$; но въ виду различій въ результатахъ разныхъ анализовъ и въ виду очевидной неоднородности вещества, А. Меуег не считаетъ эту формулу сколько-нибудь вѣроятной.

Такимъ образомъ и по способу происхожденія, и по составу ульминъ есть древесина, потерявшая нѣсколько воды,—есть какъ бы одинъ изъ углеводовъ, но усложненныхъ вслѣдствіе потери воды, какъ крахмалъ и сахаръ суть усложненныя глюкозы. Поэтому выходитъ, что при образованіи ульмина изъ древесины происходитъ не окисленіе, а главнымъ образомъ дегидратація: ульминъ по сравненію съ клѣтчаткой есть продуктъ болѣе возстановленый, содержащій менѣе кислорода, во всякомъ случаѣ не окисленный.

Но вѣроятнѣе, что ульминъ природный, или полусгнившее вещество растеній, есть смѣсь нѣсколькихъ веществъ,—есть, можетъ быть, та же древесина, только лишенная нѣкоторыхъ болѣе бѣдныхъ углеродомъ и легче измѣняющихся веществъ, ибо извѣстно, что грибы и разнаго рода микроорганизмы при гніеніи прежде всего нападаютъ на болѣе нѣжныя ткани, прежде всего разрушаютъ

легче измѣняемыя вещества: бѣлки, растворимые углеводы, гемицеллюлёзу и пр., но не трогаютъ пробковаго вещества, кутикуляризованныхъ клѣтокъ, волоконъ луба, старыхъ, сильно одеревенѣвшихъ клѣтокъ, пропитанныхъ и инкрустирующими веществами (лигниновыми кислотами). А такъ какъ всѣ эти вещества богаче углеродомъ, чѣмъ клѣтчатка, въ которой углерода около 44%, то и понятно, что остатокъ отъ гніенія долженъ быть точно такъ же богаче углеродомъ, чѣмъ первоначальная древесина. Точно такъ же въ нѣкоторыхъ изъ этихъ веществъ (инкрустирующихъ) не только больше углерода, чѣмъ въ клѣтчаткѣ, но больше и водорода, чѣмъ нужно для образованія воды; понятно, что и въ перегнившемъ деревѣ, или естественномъ ульминѣ, будетъ избытокъ водорода (такъ называемый остаточный водородъ). Остаточный (disponibel) водородъ всегда бываетъ и въ торфахъ.

Впрочемъ, связь ульмина съ углеводами совершенно ясна изъ того, что ульминъ, бурое вещество, можно получить и изъ сахара при нагрѣваніи его со слабой соляной кислотой. Получаемый изъ сахара ульминъ еще богаче углеродомъ (63—64%) и точно такъ же содержитъ избыточный водородъ (4.3—4.7% всего водорода. Stein, Mulder). Очевидно, что образованіе ульмина изъ сахара происходитъ не чрезъ окисленіе, а чрезъ отнятіе воды и соединеніе остатковъ (усложненіе частицы), а частью и чрезъ возстановленіе, такъ какъ въ немъ содержится остаточный водородъ.

Нерастворимый въ водѣ, кислотахъ и щелочахъ ульминъ при продолжительномъ кипяченіи съ ѣдкими щелочами понемногу переходитъ въ растворъ (бурый), изъ котораго кислотами выдѣляется нерастворимое въ водѣ, но растворимое въ ѣдкихъ и углекислыхъ щелочахъ бурое, аморфное вещество, названное Мульдеромъ ульминовой кислотой. По Мульдеру кислота эта имѣетъ тотъ же составъ, какъ и ульминъ; все отличіе въ свойствахъ, въ растворимости въ щелочахъ, хотя трудно допустить, чтобы при кипяченіи въ присутствіи воздуха и щелочи не происходило окисленія. Впрочемъ, Детмеръ сомнѣвается въ существованіи ульминовой кислоты.

Ульминъ и ульминовая кислота, смоченные щелочами, на воздухѣ чернѣютъ и переходятъ въ гуминовую кислоту и гуминъ; переходъ этотъ, очевидно, сопровождается окисленіемъ: гуминъ

и гуминовая кислота будутъ по сравненію съ ульминомъ и ульминовой кислотой вещества болѣе окисленныя.

Гуминъ искусственно получается при нагрѣваніи сахара съ сѣрной кислотой, или лучше—съ соляной; можетъ быть полученъ и изъ другихъ углеводовъ: крахмала, клѣтчатки, а также изъ камеди и проч. Это черное аморфное вещество, ни въ чемъ не растворимое, но при продолжительномъ нагрѣваніи съ ѣдкими щелочами понемногу растворяется, — переходитъ при этомъ въ гуминовую кислоту. Слѣдовательно, отношеніе между гуминомъ и гуминовой кислотой то же, что между ульминомъ и ульминовой кислотой: какъ ульминъ, такъ и гуминъ переходятъ въ соотвѣтственныя кислоты. По Мульдеру оба вещества имѣютъ одинаковый составъ ($C_{24}H_{18}O_9$), хотя по анализамъ его оказывается, что гуминъ даже бѣднѣе углеродомъ (63.4%), чѣмъ гуминовая кислота (64.4%). Но особаго значенія ни анализамъ, ни формулѣ придавать нельзя, такъ какъ гумины, приготовленные изъ однихъ и тѣхъ же матеріаловъ, часто сильно отличаются между собою: то легче, то труднѣе переходятъ въ гуминовую кислоту, то больше, то меньше оставляютъ чернаго нерастворимаго остатка (уголь). Все зависитъ отъ способа приготовленія, крѣпости кислоты, продолжительности дѣйствія: чѣмъ дольше нагрѣвать сахаръ съ кислотами, тѣмъ больше получается гумина и тѣмъ больше остается отъ него нерастворимаго, не переходящаго въ гуминовую кислоту остатка. Очевидно, что это будетъ не однородное вещество, а неспособная къ очищенію и нераздѣлимая смѣсь нѣсколькихъ веществъ. Совершенно очевидно только то, что гуминъ по сравненію съ углеводами не есть болѣе окисленное вещество, такъ какъ соляная кислота окисленія производить не можетъ, а есть вещество, усложненное чрезъ дегидратацію.

О гуминѣ естественномъ, какъ химическомъ индивидуумѣ, и говорить не приходится. Очевидно, что тотъ органическій остатокъ, который остается въ почвахъ послѣ обработки ихъ углекислыми щелочами (или кислотой, а потомъ и амміакомъ) будетъ представлять сложную смѣсь, въ которую будетъ входить какъ гуминъ и ульминъ, такъ и не разрушившіеся наиболѣе прочные растительные элементы: кутикула, пробковая ткань, клѣточныя стѣнки грибовъ,—такъ и нѣкоторыя наиболѣе прочныя органическія вещества, напр. воскообразныя смолы, многія очень прочныя

азотистыя вещества, какъ остатки животныхъ: хитинъ, роговое вещество и, можетъ быть, многое другое. Но всего вмѣстѣ, всѣхъ этихъ веществъ по извлеченіи гуминовыхъ кислотъ, остается въ почвахъ, даже сильно перегнойныхъ, такъ мало, что почвенный остатокъ послѣ промывки обыкновенно дѣлается почти бѣлымъ.

Въ торфѣ такихъ индиферентныхъ веществъ, которыя остаются въ остаткѣ по извлеченіи веществъ кислотныхъ и пойдутъ въ одну сумму съ гуминомъ и ульминомъ, какъ числомъ, такъ особенно количествомъ, несравненно больше. Въ различныхъ торфахъ разные изслѣдователи, кромѣ не вполнѣ разрушившихся растительныхъ тканей (волокнистыхъ веществъ), находили смолы, воскообразныя, битуминозныя, углистыя вещества, углеводороды (парафинъ), хлорофилъ, особые глюкозиды, разлагаемые кислотами на глюкозу и какія—то бурыя, аморфныя вещества, особый углеводородъ фихтеллитъ—бѣлое кристаллическое вещество, особо прочное, неразлагающееся даже при красномъ каленіи.

Весьма вѣроятно, что и въ почвенномъ остаткѣ (по извлеченіи гуминовыхъ кислотъ) можно найти многія изъ тѣхъ веществъ, которыя найдены въ торфахъ: смолы, воскообразныя вещества, хлорофилъ, хитинъ и многія другія; но такъ какъ остатокъ этотъ въ почвахъ ничтоженъ, то и составъ его подробно изслѣдованъ не былъ.

Гораздо лучше и удобнѣе могли бы быть изслѣдованы кислоты гуминовая, креновая и апокреновая, какъ вещества, растворимыя хотя въ нѣкоторыхъ растворителяхъ и дающія болѣе или менѣе опредѣленныя соли. Но оказывается, что и онѣ, благодаря своей измѣнчивости, высокому частичному вѣсу, неспособности давать кристаллическія соединенія, изучены еще очень плохо.

Гуминовая кислота въ наиболѣе чистомъ видѣ получается изъ сахара нагрѣваніемъ съ соляною кислотою.

Послѣ очистки отъ соляной кислоты продолжительнымъ промываніемъ, а отъ получающагося одновременно гумина — растворѐніемъ въ щелочахъ и выдѣленіемъ изъ раствора кислотою и новымъ промываніемъ, гуминовая кислота оказывается чернымъ аморфнымъ веществомъ, почти нерастворимымъ въ кислотахъ, нѣсколько растворимымъ въ водѣ, лучше горячей. Послѣ высушиванія или замораживанія, а равно спустя нѣкоторое время по выдѣленіи она дѣлается совершенно нерастворимою въ водѣ (поли-

меризація). Растворяется въ крѣпкой сѣрной кислотѣ въ бурую жидкость, откуда выдѣляется водою. Во влажномъ состояніи, особенно въ присутствіи щелочей, окисляется кислородомъ воздуха. При высушиваніи она превращается въ черную массу, распадающуюся на кусочки съ неровными раковистыми, но блестящими поверхностями. Она имѣетъ ясно кислый характеръ, ибо выдѣляетъ углекислый газъ изъ углекислыхъ солей. Мульдеръ даетъ ей составъ: $C_{24}H_{18}O_9$, Детмеръ же—$C_{60}H_{54}O_{27}$, и считаетъ ее кислотой шестиосновной или даже восьмиосновной, ибо амміачная и известковая соли ея имѣютъ составъ $C_{60}H_{48}(NH_4)_6O_{27}$ и $C_{60}H_{48}Ca_3O_{27}$, но серебряная $C_{60}H_{46}A_{8}gO_{27}$. Кромѣ карбоксильныхъ группъ, гуминовая кислота содержитъ, по всей вѣроятности, еще водные остатки, способные замѣщаться металлами, особенно алюминіемъ и желѣзомъ (Густавсонъ). Металлы, помѣщенные на мѣстѣ водорода водныхъ остатковъ, обычными реактивами не обнаруживаются. Соли щелочныхъ металловъ растворимы въ водѣ, другихъ металловъ нерастворимы; нерастворимы или трудно растворимы также двойныя соли щелочей со щелочными землями, напр., $C_{60}H_{46}Ca_3(NH_4)_2O_{27}$. Впрочемъ, растворимость двойныхъ солей зависитъ отъ преобладанія того или другого основанія: чѣмъ больше извести или магнезіи входитъ въ составъ, тѣмъ соль растворяется труднѣе.

Соли гуминовой кислоты разлагаются не только кислотами, но и водою: сначала въ водѣ растворяется часть основанія, а потомъ, по удаленіи его, начнетъ растворяться и кислота; поэтому при промываніи чистою водою гуминовоизвестковой соли (или почвы), сначала растворъ получается совершенно безцвѣтный, а потомъ вода начинаетъ окрашиваться въ бурый цвѣтъ. Жесткая вода связываетъ гуминовую кислоту и при промываніи такой водой фильтратъ всегда безцвѣтенъ.

Отдѣлить, отмыть гуминовую кислоту отъ основаній (напр. при выдѣленіи ея соляною кислотою изъ щелочного раствора) весьма трудно не только водою, но даже и кислотами.

Нерастворимыя въ водѣ соли гуминовой кислоты (известковая, магнезіальная и др.) нѣсколько растворимы въ растворахъ среднихъ солей: азотнонатровой, сѣрнонатровой и проч., вслѣдствіе реакцій обмѣна; онѣ легко вступаютъ въ обмѣнъ съ углекислыми солями щелочей, при чемъ въ растворъ переходитъ гуминово-

щелочная соль, чѣмъ и пользуются для извлеченія гуминовой кислоты изъ почвъ.

Гуминовая кислота и ея соли отличаются нѣкоторыми особыми свойствами:

Растворенная въ амміакѣ, послѣ выпариванія, особенно послѣ высушиванія, гуминовая кислота уже не выдѣляетъ всего амміака при кипяченіи съ слабыми основаніями, напр., съ магнезіей; часть азота амміачнаго переходитъ въ особое состояніе, закрѣпляется гуминовой кислотой.

Нерастворимыя въ водѣ гуминовоизвестковая, гуминовомагнезіальная соли могутъ растворяться въ растворахъ фосфорнокислыхъ солей, напр.: въ фосфорноамміачной, фосфорнокаліевой соли.

Наоборотъ, фосфорноизвестковая соль, легко растворимая въ кислотахъ, даже уксусной, закрѣпляется гуминовой кислотой,—въ соединеніи съ нею становится нерастворимой въ кислотахъ.

Эти свойства имѣютъ особо важное значеніе для почвъ.

Оказывается, что гуминовая кислота, полученная изъ сахара и наиболѣе чистая, не есть тѣло однородное, а есть смѣсь по крайней мѣрѣ двухъ кислотъ, изъ которыхъ одна растворяется въ винномъ спиртѣ, другая въ немъ нерастворима. Растворимая въ спиртѣ, по выдѣленіи изъ раствора выпариваніемъ, распадается на кусочки съ матовыми поверхностями (гораздо менѣе блестяща, чѣмъ нерастворимая) и содержитъ (по Sestegni) 62.97% C и 5.07 H, нерастворимая же только 57,6 C и 4,89 H.

Естественныя гуминовыя кислоты, извлеченныя изъ торфа или изъ почвы, обладаютъ тѣми же свойствами, какъ и искусственныя. Существенная разница заключается въ томъ, что естественныя всегда бѣднѣе углеродомъ (56—60%), всегда содержатъ нѣкоторое количество минеральныхъ веществъ, отъ которыхъ сполна не удается освободиться многократными растворенiями въ щелочи и осажденіями кислотой. Содержатъ также всегда болѣе или менѣе значительныя количества азота, обыкновенно отъ 3 до 4%, но въ иныхъ случаяхъ и до 6%.

Въ свободномъ состояніи гуминовыя кислоты довольно стойки,—хотя и окисляются кислородомъ воздуха, но не быстро; азотной кислотой окисляются легко, сначала въ апокреновую кислоту, а затѣмъ въ щавелевую и муравьиную. Гораздо легче кислородомъ возду-

ха окисляются щелочныя соли ихъ и даютъ прямо окончательные продукты (повидимому): углекислоту, воду и углесоли; получаются ли при этомъ какіе-либо промежуточные продукты, неизвѣстно.

Двѣ другія кислоты: креновая и апокреновая являются болѣе окисленными, чѣмъ гуминовая кислота. Изъ нихъ апокреновая кислота получается при окисленіи азотною кислотою какъ гуминовой кислоты, такъ и гумина, ульмина и пр. Креновая же кислота можетъ быть получена изъ апокреновой при возстановленіи—напримѣръ, водородомъ въ моментъ выдѣленія; при окисленіи она опять переходитъ въ апокреновую. Полученныя изъ безъазотистыхъ матеріаловъ эти кислоты не содержатъ азота, а полученныя изъ естественной гуминовой кислоты всегда содержатъ азотъ и минеральныя вещества. Мульдеръ считаетъ азотъ (и минеральныя вещества) не принадлежащимъ къ составу кислоты, а полученное такимъ путемъ вещество считаетъ за кислую амміачную соль.

Составъ кислотъ по Мульдеру: креновой—$C_{24}H_{24}O_{16}$, апокреновой—$C_{24}H_{12}O_{12}$.

Если въ формулахъ, данныхъ Мульдеромъ для кислотъ гуминовой, креновой и апокреновой, сравнять количество атомовъ водорода вычитаніемъ нѣкотораго количества воды, то отношеніе между ними выразится въ такихъ формулахъ:

Кислота гуминовая: $C_{24}H_{18}O_9 - 3H_2O = C_{24}H_{12}O_6$
„ креновая: $C_{24}H_{24}O_{16} - 6H_2O = C_{24}H_{12}O_{10}$
„ апокреновая: $= C_{24}H_{12}O_{12}$.

Апокреновая кислота оказывается такимъ образомъ наиболѣе окисленной (какъ оно и есть на самомъ дѣлѣ); въ ней отношеніе кислорода къ водороду какъ 1 : 1. Креновая будетъ кислота промежуточная; въ ней отношеніе кислорода къ водороду какъ 1 : 1,2 и гуминовая, наименѣе окисленная, съ отношеніемъ 1 : 2, какъ въ углеводахъ.

Апокреновую кислоту Мульдеръ считаетъ за кислоту шестиосновную въ двухъ формахъ, изъ которыхъ одна хорошо растворима въ водѣ, другая—трудно. Сама она и соли ея бураго цвѣта; щелочныя—растворимы въ водѣ, щелочноземельныя—трудно, мѣдная соль нерастворима въ уксусной кислотѣ.

Креновая кислота по Мульдеру точно такъ же кислота многоосновная. Сама она и соли ея безцвѣтны и всѣ почти хорошо растворимы въ водѣ; трудно растворимы только мѣдная, марганцовая и желѣзная соль окиси (соль закиси растворима хорошо), но и эти соли хорошо растворяются въ растворахъ минеральныхъ солей.

Креновая кислота оказывается кислотой очень сильной: она растворяетъ фосфорнокислую известь, энергично дѣйствуетъ на силикаты и даетъ растворимое соединеніе съ кремневой кислотой (?). Это оригинальное соединеніе кремнекислоты съ креновой кислотой образуетъ съ основаніями двойныя соли (нѣчто въ родѣ двойныхъ силикатовъ), нерастворимыя въ водѣ.

Въ почвахъ креновая и апокреновая кислоты находятся въ видѣ солей, по Мульдеру—двойныхъ амміачныхъ (съ содержаніемъ до 4% N) съ известью, магнезіей и пр. Но въ виду трудной выдѣляемости этого азота щелочами, можно сказать, что азотъ этотъ находится въ болѣе прочномъ соединеніи, какъ и въ гуминовыхъ кислотахъ. Въ торфяныхъ и кислыхъ почвахъ значительная часть креновой и апокреновой кислотъ находится въ свободномъ видѣ.

Въ почвахъ рыхлыхъ, хорошо провѣтриваемыхъ, культурныхъ могутъ присутствовать соли апокреновой кислоты, какъ продукты окисленія солей гуминовыхъ кислотъ, но и то въ небольшомъ количествѣ, потому что онѣ, какъ легче растворимыя въ углекислой водѣ и водѣ, содержащей другія минеральныя соли, выщелачиваются изъ почвы.

Креновая кислота и ея соли, въ сколько-нибудь значительныхъ количествахъ могутъ быть только въ почвахъ слежавшихся, съ плохой аэраціей, залитыхъ водою, или же въ глубокихъ слояхъ. Въ почвахъ же хорошо провѣтриваемыхъ онѣ могутъ быть только въ самыхъ ничтожныхъ количествахъ, такъ какъ легко окисляются и легко вымываются водою [1]).

Креновая кислота и ея соли иногда въ замѣтныхъ количествахъ скопляются въ подпочвенныхъ водахъ, которыя выходятъ наружу въ видѣ родниковъ и ключей, за что кислоту эту назы-

[1]) Козловскій (Матеріалы по изученію русскихъ почвъ, VIII, 72) въ водной вытяжкѣ черноземовъ и лѣсныхъ почвъ находилъ только креновую кислоту, въ подзолахъ же и верхнихъ слояхъ солонцовъ—только апокреновую. Налетовъ (Матеріалы... XIII) вездѣ находилъ только креновую кислоту (въ водной вытяжкѣ) и не находилъ апокреновой и это понятно, потому что апокреновыя соли трудно растворимы, а креновыя легко.

ваютъ также кислотой ключевой. Здѣсь, окисляясь кислородомъ воздуха и переходя въ соли апокреновой кислоты, онѣ, какъ труднѣе растворимыя, осаждаются; отсюда и названіе апокреновой кислоты—кислота ключевого осадка. Наичаще въ ключахъ, особенно выходящихъ изъ торфяниковъ, находятся креновыя соли закиси желѣза; окисляясь и переходя въ апокреновыя, онѣ отлагаются на днѣ и по берегамъ въ видѣ краснобураго, рыжаго, похожаго на охру, осадка.

Присутствіе въ почвахъ небольшихъ количествъ креновой кислоты и креновыхъ солей можетъ быть полезно въ виду болѣе легкой подвижности ихъ и въ виду способности креновой кислоты переводить въ растворимое состояніе трудно растворимыя минеральныя соли. Но образованіе ихъ въ сколько-нибудь значительныхъ количествахъ можетъ принести почвѣ существенный вредъ вслѣдствіе вымыванія полезныхъ растеніямъ минеральныхъ веществъ и переноса ихъ въ слои, растеніямъ недоступные.

Могутъ ли соли креновой кислоты поступать въ растенія и не оказываютъ ли на растеніе вреднаго дѣйствія—опытовъ не произведено.

Креновой кислотѣ между прочимъ приписывается преимущественное значеніе въ образованіи такъ называемыхъ подзоловъ. Подзолами называютъ бѣлые или свѣтлосѣрые, весьма мелкоземистые слои, залегающіе обыкновенно въ равнинахъ и низменностяхъ на небольшой глубинѣ, подъ слоемъ дерна, иногда — торфа. По составу подзолы представляютъ смѣсь очень тонкихъ кремнеземистыхъ частицъ съ небольшимъ количествомъ болѣе крупнаго песка и глиной. Подзолы очень бѣдны основаніями во всѣхъ видахъ. Образованіе ихъ объясняется такимъ образомъ, что, вслѣдствіе какихъ-либо неблагопріятныхъ условій, напр. затопленія водой, при недостаточной аэраціи въ почвенномъ слоѣ, богатомъ перегноемъ, начинаютъ преобладать раскислительные процессы, результатомъ которыхъ явится значительное количество креновой кислоты, которая переведетъ въ растворъ (преимущественно въ видѣ кислыхъ солей) не только углекислую и фосфорнокислую известь, магнезію и проч., но и окись желѣза (послѣ перехода ея въ закись), разложитъ и значительную часть силикатовъ. Послѣ такого извлеченія остается почти только одинъ

минеральный остовъ почвы, очень бѣдный основаніями и фосфорной кислотой, почти бѣлый.

Образовавшіяся креновокислыя соли частью будутъ унесены дождевыми и снѣговыми водами, частью же опустятся въ болѣе глубокіе слои и здѣсь, если придутъ въ соприкосновеніе съ углекислою известью, цеолитами основного характера, окисью желѣза, то образуютъ труднѣе растворимыя среднія и даже основныя креновыя соли, или совсѣмъ не растворимыя глиноземныя, желѣзныя, и двойныя кремнекислыя. Соли эти отложатся въ видѣ прослоекъ и стяженій, сцементируютъ песокъ и дадутъ начало своеобразнаго характера образованіямъ, по большей части очень твердымъ, которыя носятъ названіе ортштейновъ, всегда содержащихъ значительное количество (4—6 и болѣе %) фосфорной кислоты.

Изъ сказаннаго о составѣ, способахъ полученія и взаимныхъ переходахъ различныхъ гуминовыхъ веществъ совершенно ясна связь ихъ какъ между собою, такъ и съ углеводами. Отсюда можно бы сдѣлать заключеніе, что и въ природѣ гуминовыя вещества торфа и почвъ произошли и происходятъ изъ углеводовъ. Въ растеніяхъ же изъ всѣхъ углеводовъ въ наибольшемъ количествѣ находится клѣтчатка (древесина); клѣтчатка есть наиболѣе стойкій, медленнѣе другихъ измѣняющійся и разлагающійся углеводъ, съ очевидностью при гніеніи переходящій сначала въ бурое, затѣмъ въ темное, наконецъ въ черное вещество; а такъ какъ другіе, болѣе простые углеводы, особенно растворимые, легче могутъ быть вымыты водою, легче должны подвергаться броженію, легче подвергаются нападенію организмовъ, то казалось бы не можетъ быть сомнѣнія въ томъ, что клѣтчатка (или древесина) и служитъ, если не исключительно, то преимущественно матеріаломъ для образованія гуминовыхъ веществъ.

Большинство ученыхъ какъ прежнихъ (Либихъ, Кнопъ, Зенфтъ и др.), а также и нѣкоторые изъ современныхъ и принимаютъ древесину за матеріалъ для образованія гуминовыхъ веществъ, хотя еще Мульдеръ полагалъ, что въ образованіи ихъ принимаютъ участіе и другіе углеводы, и даже бѣлки. Но Дюкло категорично высказывается, что перегной образуется только изъ клѣтчатки; всѣ же другіе углеводы и бѣлки только способствуютъ ихъ образованію,—а именно тѣмъ, что служатъ пищею для разлагающихъ и окисляющихъ клѣтчатку организмовъ.

Послѣдующія работы если не подтвердили, то и не опровергли высказанныхъ взглядовъ, во всякомъ случаѣ не выяснили вполнѣ вопроса о происхожденіи и матеріалѣ для гумуса.

Такъ А. Майеръ, оставляя на продолжительное время разнообразныя органическія вещества (крахмалъ, сахаръ, клѣтчатку, бѣлки и пр.) съ пескомъ и водою въ запаянныхъ сосудахъ, ни изъ одного изъ нихъ не получилъ черноокрашенныхъ веществъ, кромѣ одной только дубильной кислоты. Но дубильной кислоты въ растеніяхъ не такъ много, чтобы можно было признать ее одну за матеріалъ для перегноя.

Митчерлихъ, подвергая гніенію картофель, нашелъ, что наиболѣе стойкимъ при этомъ веществомъ оказывается не клѣтчатка, а крахмалъ, ибо клѣтчатка въ сравнительно короткое время исчезаетъ нацѣло, крахмалъ же остается. Но такой выводъ стоитъ въ противорѣчіи съ общеизвѣстною стойкостью клѣтчатки, которая не измѣняется не только отъ слабыхъ кислотъ и щелочей, но противостоитъ даже такимъ реагентамъ, какъ азотная кислота съ бертолетовой солью, хромовая кислота и ѣдкое кали при сплавленіи. Наконецъ на ея стойкость указываетъ ея присутствіе въ бурыхъ и каменныхъ углях, а равно въ гніломъ деревѣ, въ торфахъ и пр.

Ванъ-Тигемъ подтвердилъ выводы Митчерлиха. И онъ нашелъ, что клѣтчатка подъ вліяніемъ Bacillus amylobacter быстро приходитъ въ броженіе, при чемъ превращается сначала въ декстринъ и глюкозу, которая затѣмъ подвергается масляному броженію. Присутствующія при этомъ зерна крахмала не измѣняются, если предварительно не разваривать ихъ. Впрочемъ, при целюлёзномъ броженіи быстро разрушаются только нѣжныя клѣточныя оболочки, грубыя же, одеревенѣвшія, бактеріи не трогаютъ.

Гоппе-Зейлеръ, смѣшивая клѣтчатку съ пескомъ и рѣчнымъ иломъ, нашелъ, что клѣтчатка ни при какихъ условіяхъ не образуетъ черноокрашенныхъ веществъ, а при доступѣ воздуха и подъ вліяніемъ ферментовъ сначала гидратируется, превращается затѣмъ въ уксусную кислоту, а въ концѣ концовъ—въ углекислый газъ и воду. Безъ доступа воздуха превращается въ углекислый газъ, болотный газъ и водородъ. Темноокрашенныя же вещества образуются изъ сопровождающихъ клѣтчатку, такъ называемыхъ, инкрустирующихъ веществъ—лигниновыхъ кислотъ.

Остальные углеводы, растворимые и нерастворимые, служатъ для питанія ферментовъ.

Нѣкоторые изъ послѣдующихъ изслѣдователей подтверждали выводы Гоппе-Зейлера, но Ванъ-Сенусъ утверждаетъ, что метановаго броженія не существуетъ, что клѣтчатка подъ вліяніемъ анаэробныхъ бактерій разлагается съ образованіемъ углекислаго газа, уксусной кислоты и водорода, но потомъ, дѣйствуя на уксусную кислоту, водородъ можетъ дать и метанъ.

Омелянскій нашелъ, что при броженіи клѣтчатки въ нейтральной средѣ (при прибавленіи мѣла), до 70% ея превращается въ уксусную и масляную кислоты, остальные 30% превращаются въ углекислый газъ и водородъ. Но при другихъ условіяхъ образуется и метанъ.

Послѣ изслѣдованій Гоппе-Зейлера и др. общепринятымъ мнѣніемъ становится то, что гуминовыя вещества образуются не изъ клѣтчатки, а изъ сопровождающихъ ее въ растеніяхъ инкрустирующихъ веществъ. Инкрустирующими веществами Пайэнъ назвалъ вещества, проникающія клѣточную оболочку при одеревенѣніи ихъ, отчасти склеивающія клѣтки и покрывающія ихъ. Чаще вещества эти называютъ лигниномъ, а за способность растворяться въ ѣдкихъ щелочахъ—лигниновыми кислотами. Природа и характеръ ихъ до сихъ поръ не выяснены. Несомнѣнно только, что лигнинъ, или лигниновыя кислоты, богаче углеродомъ и бѣднѣе кислородомъ, чѣмъ клѣтчатка: въ клѣтчаткѣ 44,4% углерода и 49,4% кислорода, тогда какъ въ древесинѣ углерода до 50% и только 44% кислорода; столь значительное повышеніе % углерода и зависитъ отъ инкрустирующихъ веществъ.

Въ числѣ пропитывающихъ и склеивающихъ растительныя клѣтки веществъ находятся: конифериновый спиртъ ($C_{16}H_{22}O_8$), ванилинъ ($C_6H_3OHOCH_3COH$), древесная камедь, смолы и др. вещества, такъ что лигнинъ есть названіе, очевидно, собирательное.

По Фреми одеревенѣніе клѣточныхъ стѣнокъ зависитъ отъ пропитыванія ихъ особымъ веществомъ—*васкулезой*, состава $C_{18}H_{20}O_8$. ($C=59.3\%$, $H=5,5\%$, $O=35,2\%$). Оно нерастворимо въ сѣрной кислотѣ и по преимуществу входитъ въ составъ стѣнокъ сосудовъ. По мнѣнію Дегерена дегидратированная, потерявшая часть воды васкулеза, въ соединеніи съ бѣлковыми веществами и составляетъ ту смѣсь, которая называется гумусомъ.

Кромѣ одеревенѣнія, растительныя клѣтки подвергаются не менѣе часто кутикуляризаціи, *пробковѣютъ*, при чемъ клѣточная оболочка пропитывается *кутиномъ*, или *суберином*ъ. Его считаютъ особымъ жиромъ состава $C_{20}H_{42}O_3$,—вещество еще болѣе богатое углеродомъ, чѣмъ лигнинъ. Суберинъ, какъ всякій жиръ, кипящимъ растворомъ ѣдкаго кали можетъ обмыливаться и растворяться. Кутикуляризованныя клѣтки весьма упорно противостоятъ гніенію, почему и должны входить въ перегной какъ примѣсь, если не могутъ превращаться въ гумусовыя вещества.

Въ противорѣчіи съ вышеприведенными взглядами, что перегнойныя вещества образуются изъ наиболѣе стойкихъ, сопровождающихъ клѣтчатку веществъ, — стоитъ мнѣніе проф. Леваковскаго (подтверждаемое г. Слезкинымъ). По ихъ мнѣнію перегнойныя вещества образуются изъ веществъ, извлекаемыхъ дождевыми водами изъ отмершихъ растеній, въ видѣ раствора проникающихъ въ почву, тамъ соединяющихся съ глиноземомъ и окисью желѣза и впослѣдствіи превращающихся въ перегнойныя вещества. Извлекаться же изъ растеній дождевою водою могутъ какъ растворимые углеводы, такъ частью азотистыя вещества (бѣлки и амиды) и наконецъ органическія кислоты. Всѣ ли эти вещества, или только нѣкоторыя изъ нихъ даютъ начало перегнойнымъ веществамъ, Леваковскій и Слезкинъ не объясняютъ.

Самое же главное противопоказаніе тому, что перегнойныя вещества въ почвахъ образуются изъ безазотистыхъ веществъ (будутъ ли то растворимые углеводы и клѣтчатка, или лигниновыя кислоты и васкулеза и пр.) заключается въ томъ, что они содержатъ значительное количество азота, обыкновенно 3—4 процента, а въ иныхъ случаяхъ 6 и болѣе; содержатъ азотъ всегда какъ черныя, нерастворимыя въ водѣ и соляной кислотѣ перегнойныя вещества, т.-е. гуминовыя кислоты, такъ и растворимыя безцвѣтныя и бурыя, т.-е. креновая и апокреновая кислоты.

Этотъ азотъ Мульдеръ, Детмеръ и др. считаютъ азотомъ амміачнымъ, т.-е. что изъ почвъ и торфовъ растворомъ углекислыхъ и ѣдкихъ щелочей (послѣдними послѣ обработки почвъ кислотою) извлекаются перегнойныя кислоты не въ видѣ щелочныхъ солей только, а въ видѣ различныхъ двойныхъ, въ томъ числѣ и амміачныхъ. При подкисленіи такого раствора кислотами гуминовыя кислоты осаждаются опять-таки въ видѣ амміачныхъ *кислыхъ* солей.

Что заключающійся въ извлеченныхъ изъ почвъ гуминовыхъ кислотахъ азотъ есть азотъ амміачный, Мульдеръ и Детмеръ заключаютъ изъ того, что большую или меньшую часть его удается удалить. Такъ, Мульдеру повторными растворѐніями въ щелочахъ и осажденіями кислотой въ гуминовой кислотѣ, извлеченной изъ торфа, содержаніе азота съ 4 и 5% удавалось понизить до 2,8% и даже до 1,8%. Детмеръ же продолжительнымъ кипяченіемъ съ ѣдкими щелочами и повторными осажденіями кислотой получалъ препаратъ только съ 0,18% азота (изъ торфа).

Невыдѣляемый изъ природныхъ гуминовыхъ веществъ щелочами азотъ Мульдеръ считаетъ за азотъ бѣлковый. Онъ полагаетъ, что при извлеченіи изъ почвъ и торфовъ гуминовыхъ веществъ вмѣстѣ съ ними извлекается и нѣкоторое количество еще не разрушившихся бѣлковыхъ веществъ, изъ которыхъ нѣкоторыя, по крайней мѣрѣ, далеко не такъ легко разрушаются, какъ обыкновенно думаютъ. Заключаетъ такъ онъ изъ того, во-1-хъ, что наиболѣе богатыя азотомъ гуминовыя кислоты извлекаются изъ почвъ, ежегодно удобряемыхъ навозомъ, или—изъ садовой (листовой) земли.

Во-2 хъ, на присутствіе бѣлковъ въ гуминовыхъ естественныхъ кислотахъ указываетъ тотъ характерный запахъ, который слышится при выпариваніи гуминовыхъ кислотъ съ ѣдкими щелочами; этотъ запахъ такой же, какой слышится и при дѣйствіи щелочей на бѣлки.

Но доказательства эти слишкомъ шатки. Болѣе же точныхъ методовъ открытія бѣлковъ въ смѣси гуминовыхъ кислотъ примѣнить не удалось и доказательствъ строгихъ ихъ присутствія не найдено.

P. Thenard изъ сильно перепрѣвшаго навоза извлекъ кислоту, замѣчательную тѣмъ, что при десятикратномъ растворѐніи въ ѣдкомъ кали и осажденіи кислотою содержаніе въ ней азота не только не понизилось, а даже повысилось съ 3,5% до 5,5% (въ сухомъ состояніи), т.-е. бѣдныя азотомъ, или даже безазотистыя перегнойныя вещества, извлеченныя одновременно изъ навоза, оказались легче растворимыми, чѣмъ болѣе богатая азотомъ кислота. Этотъ азотъ Тенаръ никоимъ образомъ не считаетъ за азотъ амміачный, а считаетъ принадлежащимъ частицѣ самой кислоты; наиболѣе вѣроятно происхожденіе ея изъ веществъ

бѣлковыхъ, на что указываетъ содержаніе въ ней сѣры, хотя и въ ничтожномъ количествѣ. Углерода въ ней оказалось 60,5%, водорода 5,1% и кислорода 29%, минеральныхъ веществъ отъ 1 до 2 тысячныхъ процента.

Кстати упомянуть, что кислота Тенара замѣчательна въ томъ отношеніи, что нейтральная амміачная соль ея способна съ глиноземомъ и окисью желѣза давать соединенія, растворимыя въ водѣ, но выдѣляющіяся изъ раствора отъ прибавки поваренной соли (свертываніе). Въ другихъ отношеніяхъ кислота Тенара сходна съ гуминовой кислотой изъ сахара и почвъ: она послѣ высушиванія совершенно не растворима въ водѣ, чуть-чуть растворяется въ спиртѣ и эѳирѣ; по блеску и твердости въ сухомъ состояніи похожа на хорошій каменный уголь. Соли ея щелочныя растворимы; известковыя, магнезіальныя и др., а равно двойныя щелочно- или амміачно-известковыя и магнезіальныя нерастворимы.

Нѣтъ сомнѣнія, что заключающійся въ этихъ и другихъ гуминовыхъ кислотахъ, напр. извлеченныхъ изъ почвъ и торфа, не есть азотъ амміачный, а принадлежитъ частицѣ самой кислоты; это явствуетъ изъ того, что большая часть его не вытѣсняется въ видѣ амміака не только магнезіей (какъ то бываетъ при кипяченіи амміачныхъ солей), но не вытѣсняется и при кипяченіи съ ѣдкими щелочами, а вытѣсняется только при сплавленіи съ ними, т.-е. при полномъ разрушеніи вещества.

Изъ того же, что часть заключающагося въ естественныхъ гуминовыхъ кислотахъ азота выдѣляется при продолжительномъ кипяченіи со щелочами, а другая часть — при дѣйствіи азотистой кислоты (подробнѣе см. дальше), съ несомнѣнностью слѣдуетъ, что азотъ этотъ входитъ въ гуминовыя кислоты въ видѣ группъ амидо (NH_2), т.-е. что естественныя гуминовыя кислоты или суть амидо-кислоты, или содержатъ примѣсь органическихъ амидо-соединеній. А такъ какъ амидосоединенія образуются при гніеніи бѣлковыхъ веществъ какъ растительныхъ, такъ и животныхъ, то необходимо слѣдуетъ допустить ихъ участіе въ образованіи перегноя.

Но и въ видѣ амидныхъ группъ, какъ то показано будетъ далѣе, азотъ въ гуминовыхъ кислотахъ находится не весь, а только часть. Значительная же часть, нерѣдко половина его, входитъ въ составъ какихъ-то веществъ, не разлагаемыхъ ни щелочами, ни

азотистой кислотой. На счетъ этого азота болѣе прочнаго, болѣе стойкаго, существуютъ различныя мнѣнія. Одни думаютъ, что онъ принадлежитъ не гуминовымъ кислотамъ, а извлекаемымъ вмѣстѣ съ ними какимъ-то болѣе прочнымъ, не измѣняющимся, не поддающимся гніенію бѣлковымъ, или близкимъ къ нимъ, веществамъ.

Но помимо того, что большинство бѣлковыхъ веществъ далеко не отличается такой стойкостью, какъ тѣ, что бываютъ въ составѣ перегнойныхъ веществъ, они существенно отличаются и свойствами: бѣлки большей частью нейтральны, не способны давать столь прочныхъ соединеній съ основаніями. Наиболѣе же прочныя изъ близкихъ къ бѣлкамъ веществъ, какъ кератинъ, хитинъ и подобныя (возможность присутствія которыхъ въ почвахъ отрицать нельзя), отличаются нерастворимостью въ слабыхъ щелочахъ и амміакѣ. Прямыми же для бѣлковыхъ веществъ реакціями присутствія ихъ въ перегноѣ доказать не удалось.

Вѣроятнѣе предположеніе, что бѣлковыя вещества въ гумусовой смѣси находятся въ соединеніи съ какими-либо веществами кислотнаго характера. Изъ такихъ соединеній извѣстно очень прочное, весьма стойкое и не поддающееся гніенію соединеніе бѣлковъ съ дубильной кислотой. Могутъ быть соединенія и съ другими кислотами, напр. фосфорной; можетъ быть существуютъ соединенія ихъ и съ безазотистыми гуминовыми кислотами или, какъ предполагаетъ Дегеренъ, съ дегидратированной васкулезой.

Допустивши возможность существованія въ гумусѣ почвъ соединеній бѣлковыхъ веществъ съ безазотистыми кислотами, придется прійти къ заключенію, что измѣненіе органическихъ веществъ въ почвахъ при гумификаціи идетъ очень недалеко и что гуминовыя кислоты не очень окисленныя вещества,—не содержатъ такъ много карбоксиловъ, какъ предполагалъ Детмеръ (шесть или даже восемь); а что способность ихъ давать многометаллическія соли зависитъ отъ присутствія въ нихъ многихъ водныхъ остатковъ (какъ предполагаетъ Густавсонъ). Вѣдь, дѣйствительно, не только фенолы или кетоноспирты, какъ ализаринъ и др., обладаютъ способностью давать соединенія съ основаніями, но обладаютъ ею и сахара, и даже глицеринъ (съ окисью свинца), и другіе многоатомные спирты—вещества, совсѣмъ не содержащія карбоксильныхъ группъ.

Способностью замѣщать металлами водородъ водныхъ остатковъ,

какъ извѣстно, обладаютъ и многоатомныя кислоты (винная, лимонная), особенно при взаимодѣйствіи съ слабыми основаніями: окисью свинца, глиноземомъ, окисью желѣза и пр.

Можетъ замѣщаться металлами водородъ и амидогруппъ, присутствіе которыхъ въ гуминовыхъ кислотахъ несомнѣнно.

Къ заключенію, что гуминовыя кислоты не многоосновны и не сильно окислены должно прійти и на основаніи происхожденія естественныхъ гуминовыхъ кислотъ и полученія искуственныхъ.

Въ первомъ случаѣ кислоты эти происходятъ изъ растительныхъ остатковъ чрезъ гніеніе при ограниченномъ доступѣ воздуха, или даже безъ него; слѣдовательно, и окисленіе можетъ быть только ограниченное. Во второмъ случаѣ, т.-е. при полученіи изъ сахара, напримѣръ, нагрѣваніемъ съ соляною кислотою никакого окисленія быть не можетъ, а происходитъ только отнятіе воды; образованіе же карбоксильныхъ группъ, если и происходитъ, то только вслѣдствіе перегруппировки, — внутренняго окисленія, примѣровъ чему въ органической химіи не встрѣчается. Впрочемъ, возможно окисленіе не при нагрѣваніи съ соляною кислотою, а при послѣдующемъ извлеченіи (изъ полученной смѣси) гуминовыхъ кислотъ щелочами, при чемъ окислителемъ долженъ быть кислородъ воздуха. Извѣстно, что извлеченіе гуминовыхъ кислотъ изъ углистой смѣси происходитъ мало-по-малу и довольно медленно.

Наконецъ, нѣтъ ничего невѣроятнаго въ томъ, что азотистыя вещества въ гумусѣ не составляютъ примѣси къ безазотистымъ гуминовымъ кислотамъ, а что сами гуминовыя кислоты могутъ происходить и происходятъ изъ азотистыхъ, преимущественно бѣлковыхъ веществъ, и содержатъ въ своемъ составѣ азотъ. Уже Мульдеръ при долгомъ нагрѣваніи съ соляной кислотой бѣлковъ получилъ вещество, весьма сходное по свойствамъ съ гуминовой кислотой изъ сахара. На основаніи этого онъ предполагаетъ возможность образованія и въ природѣ темноокрашенныхъ и кислыхъ по характеру веществъ при гніеніи мяса, крови, волосъ и т. п.

И дѣйствительно, Снайдеръ, смѣшивая съ землей и зарывая въ нее разныя вещества съ разнымъ содержаніемъ азотистыхъ веществъ (бѣлковыхъ), какъ то: солому, муку, клеверное сѣно, мясо и пр., получилъ гумусъ тоже съ весьма различнымъ содержаніемъ азота: изъ соломы до 4%, изъ клевера до 8%, а изъ

мяса до 11%. Образованіе гуминовыхъ веществъ изъ бѣлковыхъ здѣсь совершенно очевидно.

На основаніи приведенныхъ фактовъ приходится прійти къ заключенію, что въ образованіи гуминовыхъ кислотъ въ почвахъ принимаютъ участіе не одни только углеводы, какъ думали прежде, а также и бѣлковыя вещества; при этомъ трудно сказать, больше ли образуется гумуса изъ первыхъ, или изъ вторыхъ. Изъ числа образователей гумуса клѣтчатка исключается.

Проф. Костычевъ полагалъ даже, что перегнойныя вещества образуются только изъ азотистыхъ веществъ, (бѣлковыхъ), сопровождающія же ихъ безазотистыя служатъ для питанія различныхъ организмовъ, и въ концѣ концовъ сгараютъ въ процессѣ дыханія. Азотистыя же вещества, переходя изъ одного организма въ другой, то распадаются, то вновь образуются въ плазмѣ различныхъ организмовъ (регенерируются), въ концѣ концовъ въ почвахъ превращаются въ гумусъ, но черныхъ веществъ подъ вліяніемъ однѣхъ бактерій не образуютъ; черныя вещества образуются только при совмѣстной жизнедѣятельности бактерій и грибовъ.

Изъ этого, не совсѣмъ полнаго, обзора работъ по гумусу совершенно очевидно только то, что, несмотря на массу затраченнаго многими изслѣдователями труда и времени, вопросъ какъ о составѣ, такъ и происхожденіи перегнойныхъ веществъ въ почвахъ, въ теченіе болѣе чѣмъ пятидесяти лѣтъ со времени работъ Мульдера, подвинулся къ разрѣшенію весьма мало. Вѣдь и до сихъ поръ столь же мало извѣстно, изъ какихъ, собственно, веществъ образуется гумусъ. Единственный результатъ въ этомъ отношеніи тотъ, что изъ матеріаловъ для образованія гумуса исключена клѣтчатка, хотя, можетъ быть, и преждевременно, такъ какъ по Снайдеру гумусъ можетъ образоваться изъ древесныхъ опилокъ (Sägespähne), главное вещество которыхъ все же клѣтчатка. Совершенно неизвѣстна судьба при гумификаціи множества другихъ растительныхъ веществъ.

До сихъ поръ точно не установленъ и составъ разныхъ членовъ гумуса: кислотъ гуминовой, креновой и апокреновой,—не извѣстны точно не только молекулярный вѣсъ, основность и атомность этихъ кислотъ, но даже и элементарный составъ, т.-е. процентное содержаніе элементовъ твердо не установлено, (формулы Мульдера, несомнѣнно, очень неточны.)

О ходѣ превращеній различныхъ веществъ при гумификаціи, о качествѣ и количествѣ продуктовъ промежуточныхъ и побочныхъ и говорить нечего.

Не менѣе темнаго и невыясненнаго въ вопросѣ, почему въ однѣхъ почвахъ, способныхъ производить растительность, мало перегноя, въ другихъ очень много. Почему въ однихъ мѣстахъ количество азота въ перегноѣ не превышаетъ 4—5%, въ другихъ доходитъ до 8—10 и даже 15% и болѣе, какъ въ почвахъ возвышенныхъ мѣстъ Калифорніи.

Относительно накопленія перегноя, въ частности относительно образованія черноземовъ, во многихъ случаяхъ можно дать то то, то другое объясненіе. Можетъ быть прежде черноземъ былъ и въ такихъ мѣстахъ, гдѣ теперь его нѣтъ, напр., на возвышенностяхъ, съ которыхъ онъ смытъ дождевой и снѣговой водами въ долины и болѣе низкія мѣста. Въ почвахъ песчанистыхъ, мергелистыхъ или известковыхъ, слишкомъ рыхлыхъ или слишкомъ плотныхъ (въ глинахъ) не могло накопиться много перегноя потому, что, за недостаткомъ ли питательныхъ веществъ, по причинѣ ли неблагопріятныхъ для растительности физическихъ свойствъ, растительность была скудна, скудны и остатки отъ нея. На слишкомъ рыхлыхъ почвахъ даже и при хорошей растительности не происходитъ накопленія перегноя, благодаря слишкомъ сильной аэраціи и быстрому перегниванію растительныхъ остатковъ. Но этого мало: для образованія черноземовъ, какъ и для образованія торфяниковъ, кромѣ благопріятныхъ почвенныхъ, должны существовать благопріятныя климатическія условія: и тѣ, и другіе не образуются въ жаркихъ и полярныхъ странахъ, а тѣмъ болѣе—въ сухихъ климатахъ. Торфяники распространены преимущественно въ холодныхъ, частью въ умѣренныхъ климатахъ (большой торфяникъ въ О.-Индіи, недалеко отъ Бомбея—единственное исключеніе), черноземы же только въ умѣренныхъ. Для образованія чернозема должны были существовать, повидимому, какія-то особыя благопріятныя климатическія условія. Такъ, въ Россіи, напримѣръ, наиболѣе тучные (до 10% и болѣе перегноя) и наиболѣе мощные (до сажени) черноземы сосредоточены въ клину, начинающемуся примѣрно у Воронежа и постепенно расширяющемуся на востокъ и сѣверо-востокъ до Урала черезъ Тамбовъ, Инсаръ, Алатырь, Буинскъ и Мензелинскъ до 56° сѣв. широты

и на югѣ почти по прямой линіи черезъ Саратовъ и Николаевскъ до 52° с. ш. Вообще, сѣверною границею черноземовъ можно считать линію, идущую почти параллельно Окѣ и Волгѣ, отъ Орла и до Казани, но не доходящую до указанныхъ рѣкъ верстъ на 50—100 въ разныхъ мѣстахъ. За Волгой же—отъ Казани черезъ Сарапулъ до Уральскаго хребта почти до 58° с. ш.

Отъ Орла линія распространенія черноземовъ быстро спадаетъ къ юго-западу, почти до Днѣпра. За Днѣпромъ вновь появляются черноземы въ губерніяхъ: Кіевской, Подольской, Херсонской, Екатеринославской и Бессарабской, но далеко уже не такіе тучные и мощные, какъ на востокѣ.

Если сѣвернѣе указанной линіи въ губерніяхъ Ярославской, Костромской и даже Архангельской попадаются черноземы, то только отдѣльными и сравнительно небольшими участками. (См. схематическую карту черноземной полосы Россіи проф. Докучаева).

По мнѣнію однихъ ученыхъ, всѣ черноземныя почвы—воднаго происхожденія, образовались или изъ болотной растительности, т.-е. находятся на мѣстѣ тундръ и болотъ (Эйхенвальдъ, Романовскій, Борисякъ), или намыты, принесены водою изъ другихъ мѣстъ въ видѣ ила, богатаго органическими веществами; стало-быть, на мѣстѣ черноземовъ было когда-то неглубокое море, лиманъ или т. п. (Мурчисонъ, Петцольдъ).

По мнѣнію другихъ, черноземы—сухопутнаго происхожденія,—образовались на тѣхъ самыхъ мѣстахъ, гдѣ теперь находятся, исключительно изъ сухопутныхъ растеній и притомъ—травянистыхъ, а не деревянистыхъ, такъ какъ подъ лѣсомъ чернозема не образуется. Образованіе черноземовъ, накопленіе органическихъ веществъ въ почвахъ прежде всего зависѣло отъ климатическихъ условій, которыя должны были благопріятствовать быстрому и роскошному развитію растеній, именно, обилію влаги и тепла весной,—и мѣшать быстрому перегниванію ея: сухость лѣтомъ и холодъ зимой. Вслѣдствіе этого, прибыль растительной массы въ теченіе года въ естественныхъ условіяхъ, безъ участія человѣка, больше ея уничтоженія черезъ перегниваніе, тогда какъ при другихъ условіяхъ, въ другихъ мѣстностяхъ приростъ и уничтоженіе приблизительно одинаковы (Рупрехтъ, Докучаевъ и др.).

Есть полныя основанія думать, что всѣ изъ предполагаемыхъ способовъ образованія болѣе или менѣе справедливы, всѣ имѣли

мѣсто, только не въ одной и той же, а въ различныхъ мѣстностяхъ. Если въ средней Россіи такъ называемый горовой черноземъ образовался на мѣстѣ изъ сухопутной растительности, а долинный по преимуществу принесенъ водами, то сѣверные и югозападные черноземы, почти несомнѣнно, всѣ болотнаго происхожденія, изъ торфяниковъ. Кромѣ того, въ югозападныхъ губерніяхъ есть острова чернозема несомнѣнно эоловаго происхожденія,—нанесены вѣтромъ.

Какъ минеральный островъ черноземовъ, такъ подстилающая ихъ горная порода (подпочва) бываютъ разнообразны, оттого черноземы бываютъ и глинистые, и суглинистые (тяжелые), песчаные и супесчаные (легкіе), черноземы богатые углекислой известью (до нѣсколькихъ процентовъ на востокѣ), и чрезвычайно бѣдные ею (сотыя доли процента—большинство). Залегаютъ они и на глинахъ, суглинкахъ, мергеляхъ и мѣлу, только не на пескахъ. Лежатъ и на возвышенностяхъ, и въ долинахъ, и низменностяхъ; въ мѣстностяхъ съ сухимъ, чисто континентальнымъ климатомъ (на востокѣ), и довольно влажнымъ (югозападная Россія, Бессарабія). Такимъ образомъ, оказывается, что образованіе чернозема не связано тѣсно ни съ материнской горной породой, ни съ рельефомъ мѣстности, ни съ климатомъ, а зависѣло и зависитъ отъ многихъ причинъ, точно неизвѣстныхъ.

Еще болѣе разногласій и противорѣчій—въ ученіи о значеніи перегнойныхъ веществъ для растеній. Давно извѣстно, что богатыя перегноемъ почвы, какъ наши черноземы, въ большинствѣ случаевъ отличаются высокимъ плодородіемъ; между тѣмъ, по содержанію болѣе или менѣе подвижныхъ питательныхъ веществъ, переходящихъ въ растворъ при обработкѣ ихъ разными растворителями (водой, слабыми кислотами), они мало отличаются отъ сѣрыхъ, глинистыхъ и суглинистыхъ сѣверныхъ почвъ; по величинѣ же общаго запаса нерѣдко даже отстаютъ отъ послѣднихъ, ибо минеральный остовъ черноземовъ въ большинствѣ случаевъ—чистый кварцевый песокъ, тогда какъ въ глинистыхъ и суглинистыхъ почвахъ сѣверной и средней полосы Россіи не мало обломковъ горныхъ породъ и неразложившихся минераловъ, часто очень богатыхъ питательными веществами. Такимъ образомъ, причина плодородія черноземовъ не въ количествѣ питательныхъ веществъ, а въ свойствахъ его.

Прежде (до 40 годовъ) причину плодородія почвъ, богатыхъ гумусомъ, видѣли въ немъ самомъ, т.-е. полагали, что гумусъ служитъ для питанія растеній, для образованія въ нихъ органическихъ веществъ; плодородіе почвъ по этому взгляду должно стоять въ прямомъ соотношеніи съ количествомъ гумуса (гумусовая теорія Тэера, который, между прочимъ, и далъ названіе „гумусъ“ черному органическому веществу почвъ). Это представленіе, конечно, должно было пасть, какъ скоро стало извѣстно, что растенія всю массу органическихъ веществъ приготовляютъ изъ углекислоты и воды, а изъ почвы берутъ только минеральныя вещества и воду. Но такъ какъ практикой сельскаго хозяйства было съ несомнѣнностью доказано, что внесеніе въ малоплодородныя почвы однихъ минеральныхъ веществъ далеко не въ той мѣрѣ повышаетъ плодородіе и урожаи, въ какой удобреніе навозомъ и вообще органическими веществами,—то пришлось искать другихъ объясненій этому факту.

Послѣдователи минеральной теоріи Либиха причину плодородія черноземовъ, благотворное вліяніе перегнойныхъ веществъ (удобренія навозомъ) искали прежде всего въ тѣхъ свойствахъ, какія придаются почвамъ перегнойными веществами. Прежде всего перегнойныя вещества въ сильной степени измѣняютъ къ лучшему физическія свойства почвъ: увеличиваютъ способность поглощать и задерживать въ себѣ влагу (даже въ видѣ паровъ изъ атмосферы), сильнѣе нагрѣваться отъ теплоты солнца и дольше задерживать эту теплоту; склеивая минеральныя частички почвы, перегнойныя вещества сообщаютъ почвамъ свойство образовать комочки, нелегко размываемые водой, значеніе которыхъ таково: они легко пропускаютъ излишнюю влагу, даютъ возможность легко проникать въ глубь почвы какъ водѣ и воздуху, такъ и корнямъ растеній.

Этой способности образовывать комочки нѣкоторые почвовѣды придаютъ особо важное значеніе, при чемъ полагаютъ, что значительной склевающей способностью обладаетъ только свѣжеобразовавшійся перегной; разъ почва высохла, способность образовать комочки ею утеряна,—она разсыпается при обработкѣ въ пыль, отъ дождей расползается и заплываетъ какъ глина; способность возстановляется отъ прибавки неперегнившихъ органическихъ веществъ, чѣмъ и объясняется благотворное вліяніе навознаго удобренія даже на черноземахъ, куда внесеніе 2—3 ты-

сячъ пудовъ навоза не можетъ повысить содержаніе перегноя даже на полпроцента, что, конечно, очень ничтожно въ сравненіи съ общимъ содержаніемъ перегноя (5—10%) въ такихъ почвахъ. При естественныхъ условіяхъ такое подновленіе перегноя происходитъ ежегодно черезъ перегниваніе корневыхъ и пожнивныхъ остатковъ.

Кромѣ улучшенія физическихъ свойствъ, перегнойныя вещества оказываютъ важное вліяніе на плодородіе почвъ и химически. Окисляясь и сгарая, они освобождаютъ, и притомъ—*въ легко доступной формѣ*, заключающіяся въ нихъ не въ маломъ количествѣ питательныя вещества, даютъ при этомъ начало большому количеству углекислаго газа, растворъ котораго въ почвенной водѣ переводитъ въ растворимое состояніе, дѣлаетъ доступными растеніямъ многія вещества, способствуетъ вывѣтриванію и разрушенію еще неизмѣнившихся горныхъ породъ и освобожденію изъ нихъ питательныхъ элементовъ.

Перегнойныя вещества увеличиваютъ поглотительную способность относительно калія, извести, фосфорной кислоты и особенно амміака, который поглощается ими даже прямо изъ воздуха.

Но, можетъ быть, самое главное значеніе перегнойныхъ веществъ почвъ лежитъ въ ихъ богатствѣ столь нужнымъ растеніямъ азотомъ. Количество азота въ перегнойныхъ веществахъ обыкновенно бываетъ около 5%, повышаясь иногда до 7—8% и даже болѣе.

При содержаніи въ почвѣ только 5—6% перегнойныхъ веществъ количество азота будетъ достигать 0,3%, при содержаніи же 10% перегноя азотъ можетъ превысить ½%, а бываютъ случаи, что содержаніе азота въ почвѣ достигаетъ 0,8% и даже цѣлаго процента. При расчетѣ на десятину въ одномъ четырехвершковомъ слоѣ тогда будетъ 500—750 и даже 1500 пудовъ азота. Чтобы по достоинству оцѣнить это богатство черноземныхъ почвъ азотомъ, нужно принять во вниманіе, что обыкновенно воздѣлываемые у насъ колосовые хлѣба, наиболѣе нуждающіеся въ азотѣ, уносятъ его съ десятины въ урожаѣ 3—5 пудовъ; слѣдовательно, запаса азота въ богатыхъ черноземахъ можетъ хватать на сотни лѣтъ. Правда, азотъ въ томъ видѣ, въ какомъ онъ находится въ перегноѣ, недоступенъ растеніямъ, но благодаря постоянно совершающимся въ почвѣ окислительнымъ процессамъ,

благодаря жизнедѣятельности нитрифицирующихъ организмовъ, при благопріятныхъ условіяхъ всегда достаточное количество перегнойнаго азота перейдетъ въ нитраты, и потребность растеній въ азотѣ будетъ удовлетворена съ избыткомъ.

Всѣми перечисленными вліяніями на физическія и химическія свойства почвъ значеніе перегноя для жизни растеній, повидимому, еще не исчерпывается. Многими опытами (напр., Коренвиндера, Дегерена и др.) установлено, что на бѣдныхъ перегноемъ почвахъ при самыхъ благопріятныхъ условіяхъ и при полныхъ минеральныхъ удобреніяхъ ростъ растеній никогда не бываетъ такъ роскошенъ, урожаи никогда не бываютъ такъ высоки, какъ на почвахъ, богатыхъ перегноемъ. (Свекла у Коренвиндера въ минеральной питательной средѣ достигла maximum 490 гр. съ 60 гр. сахара, въ то же время въ средѣ съ перегноемъ—1145 гр. съ 121 гр. сахара.)

Если въ такомъ случаѣ дѣло не въ количествѣ питательныхъ веществъ и не въ физическихъ свойствахъ, то отсюда недалеко до предположенія, что органическія вещества или сами служатъ для питанія растеній, или какимъ-либо образомъ помогаютъ растеніямъ въ усвоеніи ими питательныхъ веществъ.

Строгихъ доказательствъ въ пользу прямого усвоенія перегнойныхъ веществъ высшими растеніями указать нельзя *), но нѣтъ сомнѣнія въ томъ, что низшія растенія, безхлорофильныя, напр., сапрофитные грибы, питаются гніющими органическими веществами, а при посредствѣ грибовъ и нѣкоторыя изъ высшихъ растеній какимъ-то образомъ пользуются перегноемъ. Фактъ заключается въ томъ, что корни многихъ растеній (березы, лещины, дуба, хвойныхъ, ивовыхъ, а также нѣкоторыхъ злаковъ) на черноземахъ, на сильно перегнойныхъ почвахъ не имѣютъ корневыхъ волосковъ, при посредствѣ которыхъ обыкновенно совершается всасываніе изъ почвы воды и растворовъ минеральныхъ веществъ, а сплошь покрыты тонкою тканью изъ плотно переплетающихся грибныхъ нитей (mykorhiza), такъ что питаніе въ этомъ

*) Петерманъ (а также Рисслеръ и др.), на основаніи того, что часть органическихъ веществъ вмѣстѣ съ минеральными изъ почвы въ видѣ воднаго раствора можетъ диффундировать чрезъ діализаторъ, полагаетъ, что растенія нѣкоторую часть своего углерода заимствуютъ изъ почвъ.

случаѣ происходитъ при посредствѣ гриба и притомъ — не минеральными только веществами, а органическими также. Это послѣднее явствуетъ изъ того, что пересаженныя въ почву, бѣдную органическими веществами, но богатую минеральными питательными солями (или въ водный растворъ) растенія эти начинаютъ развивать корневыя мочки и волоски, но растутъ уже не такъ роскошно, какъ росли прежде въ сожительствѣ (симбіозъ) съ грибницей.

Единственное прямое доказательство того, что растенія могутъ воспринимать своими корнями перегнойныя вещества, полагаютъ въ томъ, что бурый растворъ перегнойныхъ веществъ вскорѣ обезцвѣчивается, если въ него опустить корни живого растенія. (Breal). Но, можетъ быть, здѣсь дѣло не въ поглощеніи перегнойнаго вещества, а въ его разрушеніи, окисленіи (Молишъ). Косвеннымъ же доказательствомъ можетъ служить то, что корни живыхъ растеній упорно проникаютъ въ корни растеній отмершихъ и вообще въ растительные остатки, при чемъ сосѣднія съ корнями мѣста сильно чернѣютъ (отъ окисленія?). Несомнѣнно также, что нѣкоторыя растенія могутъ поглощать органическія вещества какъ корнями (чужеядныя), такъ и листьями (насѣкомоядныя) и усвоять ихъ. А если способность поглощать и усвоять органическія вещества извѣстна для нѣкоторыхъ растеній, какъ низшихъ, такъ и высшихъ, то уже достаточно основаній предполагать эту способность если не у всѣхъ, то и у многихъ другихъ растеній, хотя бы и въ болѣе скромныхъ размѣрахъ. Наконецъ, въ опытахъ Wiley овесъ на перегнойной почвѣ усвоилъ азота на 25% болѣе, чѣмъ на очень богатой усвояемымъ азотомъ минеральной почвѣ.

Предположеніе, что перегнойныя вещества *помогаютъ* растеніямъ въ усвоеніи минеральныхъ веществъ, въ наиболѣе категоричной формѣ было высказано Грандо. Растворы перегнойныхъ веществъ, извлекаемые изъ почвъ углеамміачной солью или амміакомъ (послѣ промыванія почвы кислотою и водою), вмѣстѣ съ органическимъ веществомъ всегда содержатъ нѣкоторое количество минеральныхъ: извести, магнезіи, окиси желѣза, кали, фосфорной кислоты и пр. При подкисленіи такихъ растворовъ перегнойныя вещества вмпадаютъ въ осадокъ опять въ соединеніи съ

минеральными. Такимъ образомъ, становится очевиднымъ, что нѣкоторая часть питательныхъ минеральныхъ веществъ почвы неразрывно связана съ органическимъ веществомъ совершенно такъ же, какъ въ растеніяхъ. Насколько соединеніе это тѣсно и прочно, явствуетъ изъ того, что минеральныя вещества не удается ни выдѣлить изъ органическихъ щелочами и кислотами, если только при этомъ не разрушается органическое вещество,—ни обнаружить соотвѣтственными химическими реактивами безъ предварительнаго разрушенія органическаго вещества. Этотъ комплексъ органическихъ веществъ съ минеральными за интенсивно-черный цвѣтъ Грандо и называетъ просто matière noire. Содержаніе въ немъ минеральныхъ веществъ по высушиваніи оказалось для различныхъ почвъ весьма неодинаковымъ и колебалось отъ 2 до 60%.

Замѣтивъ, что почвы послѣ извлеченія чернаго *органоминеральнаго* вещества становятся совершенно безплодными и наоборотъ,—съ прибавкой этого вещества растенія хорошо растутъ даже въ совершенно чистомъ пескѣ, Грандо и пришелъ къ выводу, что высокое плодородіе черноземовъ вполнѣ обусловливается большимъ или меньшимъ содержаніемъ въ нихъ органоминеральнаго вещества, и что минеральныя вещества поступаютъ въ растенія главнымъ образомъ изъ этого комплекса,—при посредствѣ вещества органическаго, которое является, такимъ образомъ, передатчикомъ, посредникомъ въ питаніи растеній; само оно поступать въ растенія не можетъ, потому что не способно проникать чрезъ оболочки клѣтокъ.

Воззрѣніе Грандо на роль минерально-органическаго вещества въ питаніи растеній встрѣтило много возраженій. Такъ, Эггертцъ показалъ, что одна обработка почвы слабой соляной кислотой (предъ извлеченіемъ чернаго вещества) дѣлаетъ почвы безплодными, такъ какъ лишаетъ ихъ веществъ, наиболѣе доступныхъ растеніямъ. Послѣ обработки слабою соляною кислотою и водою въ почвѣ хотя и остается весь органоминеральный комплексъ, но она безплодна потому, что минеральныя вещества, въ этомъ комплексѣ заключающіяся, недоступны растеніямъ,—черное органоминеральное вещество совсѣмъ непригодно для ихъ питанія. Но стоитъ только разрушить этотъ комплексъ — слегка обжечь почву,—минеральныя вещества освободятся, сдѣлаются доступными растеніямъ, почва опять сдѣлается плодородною.

По мнѣнію Костычева, та часть фосфорной кислоты, которая въ почвахъ связана съ органическимъ веществомъ, рѣшительно недоступна растеніямъ (согласно съ предшествующимъ воззрѣніемъ Эггертца). Этимъ онъ объясняетъ тотъ фактъ, что почвы, даже довольно богатыя фосфорной кислотою (до 0.08% P_2O_5 растворимой въ кислотѣ, или до 120—150 пудовъ на десятину), часто нуждаются въ ней и оказываются благодарными за внесеніе какихъ-нибудь 3—5 пудовъ, отчего содержаніе фосфорной кислоты не повысится въ нихъ и на одну тысячную долю процента. Не чѣмъ инымъ, какъ недоступностью растеніямъ фосфорной кислоты, связанной съ перегноемъ, этого факта объяснить было бы нельзя, если бы только можно было доказать, что въ такихъ случаяхъ почти вся фосфорная кислота, находящаяся въ почвѣ, именно связана съ органическимъ веществомъ.

Этимъ же можно объяснить и тотъ фактъ, что внесеніе въ почву за одинъ разъ даже очень большихъ количествъ фосфорной кислоты въ растворимой формѣ (въ видѣ суперсфосфата) почти не отражается на слѣдующихъ урожаяхъ (а потому убыточно), т.-е оставшаяся неусвоенною въ первый годъ фосфорная кислота входитъ въ сочетаніе съ перегноемъ, дѣлается нерастворимою въ водѣ и корневыхъ выдѣленіяхъ, *закрѣпляется* почвою.

Къ этому можно прибавить, что минеральныхъ питательныхъ веществъ въ органоминеральномъ веществѣ совсѣмъ не такъ много, какъ находилъ Грандо и нѣкоторые другіе. Дѣло въ томъ, что при извлеченіи органоминеральнаго вещества амміакомъ въ щелочную жидкость переходитъ много очень тонкихъ, преимущественно глинистыхъ частицъ во взмученномъ состояніи; частицы эти весьма долго и весьма упорно висятъ въ жидкости и не падаютъ на дно въ теченіе мѣсячнаго отстаиванія; отдѣлить ихъ фильтрованіемъ чрезъ бумагу или чрезъ песокъ, какъ то дѣлалъ Грандо, рѣшительно невозможно. При подкисленіи (амміачнаго раствора) эти глинистыя частицы свертываются и переходятъ въ осадокъ вмѣстѣ съ гуминовыми кислотами, увлекая за собою тонкія частицы и другихъ веществъ. Такимъ образомъ, ни механическимъ способомъ, ни химическимъ отъ чернаго органоминеральнаго вещества отдѣлить ихъ невозможно. Вслѣдствіе этого matière noire, приготовленная по Грандо, иногда въ десятки, даже сотни разъ содержитъ больше минеральныхъ веществъ, чѣмъ ихъ въ дѣй-

ствительности находится въ соединеніи съ органическимъ веществомъ.

Единственное средство *въ большей или меньшей степени* избавиться отъ взмученныхъ частицъ, это—процѣдить амміачный растворъ чрезъ приборъ изъ слабо-обожженной глины (цилиндры Пастера и Шамберлена, или баллонъ-фильтры Pukkal'я). Фильтрованіе идетъ, правда, чрезвычайно медленно даже при большомъ разрѣженіи, ибо тонкія частицы быстро закупориваютъ поры фильтра, но зато растворъ получается *почти* свободный отъ взмученныхъ частицъ. По выпариваніи и прокаливаніи такого раствора золы обыкновенно получается очень немного: 2 — 3 процента, и при томъ состоитъ она главнымъ образомъ изъ кремнекислоты; но въ ней есть несомнѣнно и фосфорнокислыя соли, и глиноземъ, и окись желѣза, известь и кали и пр. Очевидно, что эти вещества входили въ составъ органоминеральнаго вещества, были въ химическомъ соединеніи съ органическимъ веществомъ, если не могли быть отдѣлены даже двукратнымъ осажденіемъ и столь совершеннымъ фильтрованіемъ. Стало быть, въ органическомъ веществѣ несомнѣнно присутствуютъ и минеральныя вещества, но въ очень небольшомъ количествѣ. (См. Нефедовъ, Жр. В.-Эк. О. 94 г., 4).

Такимъ образомъ, предположеніе Грандо о роли органоминеральнаго вещества (matière noire) можно считать мало вѣроятнымъ, послѣ чего вопросъ о значеніи и роли органическаго вещества въ почвѣ нимало не разъясненнымъ.

Возможно, что одна изъ причинъ благотворнаго вліянія перегноя на ростъ растеній лежитъ въ томъ, что перегнойныя почвы являются наиболѣе благопріятной средой для развитія и жизнедѣятельности различныхъ бактерій, несомнѣнно играющихъ важную роль въ жизни и питаніи растеній.

Приготовленіе и анализъ „matière noire“.

Хотя воззрѣніе Грандо на роль чернаго органоминеральнаго вещества какъ на посредника въ питаніи растеній, по количеству и составу котораго можно было бы судить о плодородіи почвъ,

не оправдалось [1]), тѣмъ не менѣе, въ лабораторіяхъ нерѣдко практикуется какъ опредѣленіе количествъ чернаго вещества въ почвахъ, такъ и опредѣленіе въ немъ количества питательныхъ веществъ, главнымъ образомъ — фосфорной кислоты, кали и извести.

Извлеченіе чернаго вещества изъ почвы по Грандо производится слѣдующимъ образомъ (Traité d'analyse des matières agricoles. T. I). 300—400 граммовъ воздушно-сухой почвы помѣщаютъ въ большую воронку, въ которую предварительно вставлена маленькая вороночка, наполненная битымъ стекломъ или лучше—фарфоромъ. На стекло или фарфоръ стараются насыпать почву настолько плотно, чтобы прилитая на нее жидкость стекала по каплямъ. На почву наливаютъ воду, подкисленную соляною кислотою: 10—25 куб. сант. крѣпкой кислоты на 1 литръ воды, смотря по содержанію углекислыхъ солей. Если углекислыхъ солей очень мало, то достаточно взять кислоту, разбавленную 500 куб. с. воды на 1 куб. с. кислоты. Почвы, очень богатыя углекислыми солями (5—10%) лучше обрабатывать въ стаканѣ слабой кислотой до полнаго разрушенія карбонатовъ (до прекращенія выдѣленія углекислаго газа), а потомъ уже перенести на воронку. Вскорѣ же послѣ перенесенія почвы на воронку и обливанія ея кислотою, начнетъ изъ воронки стекать сначала мутная, затѣмъ почти свѣтлая жидкость, окрашенная въ буроватый цвѣтъ солями окиси желѣза и органическимъ веществомъ. Отъ времени до времени на почву наливаютъ новыя и новыя количества слабой соляной кислоты (осторожно, чтобы не взмучивать почву) до тѣхъ поръ, пока въ фильтратѣ не будетъ оказываться извести, въ чемъ убѣждаются при помощи щавелевокислаго амміака (при нагрѣваніи въ присутствіи амміака). Послѣ того промываютъ почву водой до полнаго удаленія соляной кислоты (проба $AgNO_3$).

Давши окончательно стечь водѣ, почву высушиваютъ на воздухѣ, раскладывая ее тонкимъ слоемъ на пропускной бумагѣ или на неглазурованномъ фарфорѣ, послѣ чего просѣиваютъ чрезъ

[1]) См. ранѣе (стр. 259) мнѣнія Эггертца и Костычева. Pitsch и Tuxen не нашли никакого соотношенія между плодородіемъ изслѣдованныхъ ими почвъ и количествомъ чернаго вещества изъ нихъ, а равно и количествомъ фосфорной кислоты въ послѣднемъ.

сито въ 1 миллиметръ. Такимъ образомъ подготовленная почва идетъ на опредѣленіе какъ чернаго вещества, такъ и на опредѣленіе въ немъ фосфорной кислоты, кали и пр.

Для опредѣленія количества чернаго вещества берутъ 10 граммовъ вышеописаннымъ образомъ подготовленной почвы, перемѣшиваютъ ее съ совершенно чистымъ крупнымъ кварцевымъ пескомъ (промытымъ крѣпкой соляной кислотой и прокаленнымъ) для механическаго раздѣленія частицъ ея и помѣщаютъ на воронку, нижняя часть которой заполнена битымъ стекломъ или фарфоромъ, смачиваютъ почву слабымъ 5% амміакомъ и оставляютъ дигерировать на 3—4 часа. Амміакъ при этомъ растворяетъ черное вещество и соединенныя съ нимъ минеральныя вещества, но не затрагиваетъ ни песокъ, ни силикаты, ни другія вещества. Амміачный растворъ вытѣсняютъ или чистой водой, или, въ случаѣ сильно перегнойной почвы, весьма слабымъ амміакомъ. Полученную жидкость (20—50 куб. сант.), болѣе или менѣе густо окрашенную въ черный цвѣтъ, выпариваютъ досуха въ тарированной платиновой чашкѣ, сушатъ до постояннаго вѣса, взвѣшиваютъ и такимъ образомъ опредѣляютъ общій вѣсъ сухого остатка изъ 10 гр. почвы. Затѣмъ остатокъ прокаливаютъ при полномъ доступѣ воздуха и получаютъ болѣе или менѣе красный остатокъ минеральныхъ веществъ, который и взвѣшиваютъ.

Въ большинствѣ случаевъ пахотныя почвы не настолько богаты фосфорной кислотой въ органическомъ веществѣ, чтобы ее можно было опредѣлить въ экстрактѣ изъ 10 граммовъ; изъ большихъ же количествъ почвы произвести полное извлеченіе очень трудно. Тѣмъ не менѣе, приходится для точнаго опредѣленія обрабатывать описаннымъ способомъ по 50—100 и болѣе граммовъ почвы. Амміачный экстрактъ обыкновенно выпариваютъ, органическое вещество разрушаютъ или осторожнымъ прокаливаніемъ при полномъ доступѣ воздуха (въ платиновой чашкѣ), или, еще лучше,— дымящейся азотной кислотой въ присутствіи марганца. Изъ раствора въ азотной кислотѣ фосфорную кислоту (по удаленіи кремневой 2—3-кратнымъ выпариваніемъ) выдѣляютъ молибденовымъ аммоніемъ и опредѣляютъ по-обыкновенному (стр. 68).

Употребляя для извлеченія чернаго вещества изъ почвы описанный пріемъ, получаютъ всегда слишкомъ высокое содержаніе

въ черномъ веществѣ минеральныхъ веществъ, потому что при этомъ пріемѣ нельзя достигнуть того, чтобы въ экстрактѣ не оказалось значительнаго количества тонкихъ глинистыхъ частицъ (см. ранѣе, стр. 260); кромѣ того, обработка по Грандо сколько-нибудь значительныхъ количествъ почвы идетъ слишкомъ мѣшкотно. Удобнѣе, поэтому, произвести извлеченіе хотя бы по такому пріему. Большое количество почвы (500—1000 гр.) въ высокомъ и узкомъ цилиндрѣ съ притертой пробкой обливаютъ опредѣленнымъ объемомъ слабой (2%) соляной кислоты (1—2 литра) со всѣми предосторожностями противъ выбрасыванія раствора и почвы въ случаѣ большого содержанія углекислыхъ солей (приливать понемногу при постоянномъ перемѣшиваніи стеклянной палочкой), взбалтываютъ возможно часто въ теченіе двухъ сутокъ, даютъ отстояться и точно замѣчаютъ объемъ жидкости съ осадкомъ, приклеивая на уровнѣ жидкости узкую полоску бумаги. По отстаиваніи кислоту сливаютъ сифономъ, остатокъ много разъ промываютъ чистой водой декантаціей до полнаго удаленія соляной кислоты. По удаленіи соляной кислоты на осадокъ наливаютъ слабаго амміака (5%) точно до черты, взбалтываютъ въ теченіе сутокъ, даютъ хорошо отстояться (сутки-двое), сливаютъ сифономъ опредѣленный объемъ, по возможности не затрогивая осѣвшихъ частицъ.

Полученный растворъ, или опредѣленную часть его, соотвѣтствующую извѣстному количеству почвы, процѣживаютъ при помощи разрѣжающаго насоса чрезъ фильтры изъ пористой глины (свѣчи Шамберлена, баллонъ-фильтры Pukkal'я или просто цилиндры отъ гальваническихъ элементовъ, извѣстнымъ образомъ приспособленные). Такъ какъ фильтрованіе идетъ чрезвычайно медленно даже при сильномъ разрѣженіи, то, для предупрежденія загниванія жидкости, въ нее прибавляютъ нѣсколько капель хлороформа.

Профильтрованный растворъ дѣлятъ на двѣ части. Одну въ платиновой чашкѣ выпариваютъ досуха, сушатъ при 100—120° до постояннаго вѣса и опредѣляютъ количество чернаго вещества. Затѣмъ въ той же чашкѣ озоляютъ при полномъ доступѣ воздуха и взвѣшиваютъ для опредѣленія количества минеральныхъ веществъ. Затѣмъ обрабатываютъ соляной кислотой, нѣсколько разъ выпариваютъ для переведенія кремнекислоты въ нерастворимое состояніе, отфильтровываютъ, промываютъ, прокаливаютъ и взвѣшиваютъ.

Чтобы убѣдиться, что этотъ остатокъ не содержитъ глины, а состоитъ только изъ кремневой кислоты, его обрабатываютъ крѣпкой сѣрной кислотою при кипяченіи, какъ при опредѣленіи глины (стр. 160) и вновь послѣ промыванія и прокаливанія взвѣшиваютъ; вѣсъ его не долженъ измѣниться.

Въ фильтратѣ отъ кремнекислоты опредѣляютъ основанія однимъ изъ описанныхъ ранѣе методовъ, напр., какъ при анализѣ водной вытяжки (стр. 183).

Другую часть для опредѣленія фосфорной кислоты выпариваютъ въ чашкѣ до очень небольшого объема, переливаютъ въ колбу, окисляютъ дымящейся азотной кислотой, вновь выпариваютъ въ чашкѣ досуха и осторожно прокаливаютъ на пескѣ или асбестовой пластинкѣ до разложенія амміачныхъ солей (для полнаго окисленія органическихъ веществъ), растворяютъ въ азотной кислотѣ и, по выдѣленіи кремнекислоты, опредѣляютъ фосфорную кислоту молибденовымъ методомъ.

Азотъ въ растеніяхъ.

Въ растеніяхъ встрѣчается множество разнообразныхъ веществъ, заключающихъ въ своемъ составѣ азотъ: бѣлки, амиды, алкалоиды, красящія вещества и пр. Главнѣйшія изъ нихъ—бѣлковыя вещества находятся во всѣхъ частяхъ растеній, такъ какъ составляютъ основное вещество всѣхъ клѣтокъ—протоплазму, но въ наибольшемъ количествѣ находятся въ развивающихся молодыхъ тканяхъ (паренхимѣ листьевъ, камбіальномъ слоѣ), а преимущественно сосредоточиваются въ сѣменахъ; ихъ мало въ тканяхъ отжившихъ: въ корѣ, въ древесинѣ.

За бѣлками по количеству слѣдуютъ амиды—во всѣхъ молодыхъ, особенно зеленыхъ частяхъ растеній; въ молодыхъ же корешкахъ и пробивающихся изъ земли росткахъ (особенно этіолированныхъ) амиды преобладаютъ надъ бѣлками.

Другія азотистыя вещества, органическія основанія (такъ называемые алкалоиды), красящія вещества и пр.—встрѣчаются далеко не во всѣхъ растеніяхъ, или только въ нѣкоторыхъ частяхъ одного и того же растенія, напр., хлорофиллъ въ листьяхъ и пр.

За исключеніемъ мотыльковыхъ, всѣ растенія (?) нужный имъ для образованія азотистыхъ веществъ азотъ заимствуютъ не изъ воздуха (свободный азотъ), а изъ почвъ въ видѣ простѣйшихъ минеральныхъ солей (амміачныхъ и азотнокислыхъ), а можетъ быть и нѣкоторыхъ другихъ соединеній—органическихъ („связанный азотъ"). Хотя общій запасъ азотистыхъ соединеній въ нѣкоторыхъ почвахъ (черноземахъ, торфяныхъ) бываетъ иногда громаденъ, но большая часть его растеніямъ оказывается недоступной. Запасъ же азота доступнаго (соединеній, усвояемыхъ растеніями) обыкновенно бываетъ такъ малъ, что въ немъ почти постоянно ощущается недостатокъ почти во всякихъ почвахъ; по крайней мѣрѣ на культурныхъ почвахъ наичаще растенія страдаютъ отъ недостатка удобоусвояемаго азота, чѣмъ отъ недостатка фосфорной кислоты или другихъ минеральныхъ элементовъ.

Такъ какъ величины урожаевъ культурныхъ растеній обыкновенно зависятъ и опредѣляются величиною запаса доступныхъ растеніямъ азотистыхъ веществъ, то весьма важно знать какъ величину запаса усвояемаго азота, такъ и потребность въ немъ растеній. Потребность же въ азотѣ для производства средняго урожая того или другого растенія можно опредѣлить по ихъ составу,—по среднему содержанію въ нихъ азота. Среднее содержаніе азота въ различныхъ сельскохозяйственныхъ растеніяхъ, по Вольфу, по расчету на 1000 частей высушеннаго на воздухѣ вещества, будетъ слѣдующее:

Пшеница озимая	зерно . . .	= 20.8
„ „	солома . .	= 4.8
Пшеница яровая	зерно . . .	= 20.5
„ „	солома . .	= 5.6
Рожь	зерно	= 17.6
„	солома	= 4.0
Ячмень	зерно	= 16.0
„	солома	= 6.4
Овесъ	зерно	= 17.6
„	солома	= 5.6
Кукуруза	зерно	= 16.0
„	стебли	= 4.8
Греча	зерно	= 14.4

Греча	солома	= 13.0
Ленъ	зерно	= 32.8
Конопля	зерно	= 26.1
Горохъ	зерно.	= 35.8
„	солома	= 10.4
Картофель	клубни.	= 3.4
„	ботва.	= 4.9
Свекловица	корни.	= 1.6
„	ботва	= 3.0
Луговое	сѣно	= 15.5
Клеверное	сѣно	= 19.7
Табакъ	листья	= 34.8

Руководствуясь этой таблицей, можно опредѣлять приблизительное количество азота, уносимаго съ поля урожаями тѣхъ или другихъ культурныхъ растеній. А если извѣстенъ запасъ азотистыхъ веществъ въ почвѣ, то можно опредѣлить, на сколько, примѣрно, лѣтъ хватитъ этого запаса (если только не принимать въ расчетъ другихъ источниковъ, пополняющихъ убыль азота въ почвѣ), достаточенъ ли онъ для производства хорошихъ урожаевъ въ настоящее время, или нужно прибавлять азотистыхъ удобреній.

Азотъ можетъ поступать въ растенія и усвояться ими если не исключительно, то преимущественно въ видѣ нейтральныхъ солей, такъ какъ вещества кислыя и щелочныя одинаково вредны растеніямъ и переносятся сравнительно немногими. Изъ такихъ солей на первомъ планѣ должны быть поставлены соли азотной кислоты (селитры), по крайней мѣрѣ для высшихъ растеній.

Правда, и амміачныя соли, какъ показываютъ сравнительные опыты удобренія различными азотистыми веществами, производятъ на растенія почти такое же дѣйствіе, какъ и соли азотнокислыя, т.-е. какъ бы одинаково хорошо и легко усвояются ими; но это, по всей вѣроятности, происходитъ отъ того, что въ почвахъ амміачныя соли, при благопріятныхъ условіяхъ (при достаточномъ количествѣ тепла, влаги, кислорода и минеральныхъ основаній), быстро переходятъ въ азотокислыя соли подъ вліяніемъ такъ-называемаго селитрянаго фермента (Bacillus nitrificans, или, по Ви-

ноградскому,—нитромонада), а потому и дѣйствіе амміачныхъ солей кажется одинаковымъ съ дѣйствіемъ азотнокислыхъ солей.

На основаніи полевыхъ опытовъ съ различными удобреніями, многіе считаютъ азотъ амміачный и азотъ окисленный (азотнокислыхъ и азотистокислыхъ солей) совершенно или почти равноцѣнными для питанія растеній, такъ какъ тотъ и другой одинаково легко можетъ ими восприниматься (Бреаль, Ж. Вилль, Pitsch и др.). Бертело и Андре, а равно и нѣкоторые другіе (Вампъ, А. Томсонъ), нашли, что растенія могутъ поглощать и питаться даже простѣйшими амидами: мочевиной, мочевой кислотой, гликоколемъ и др. Но въ противорѣчіи съ этимъ стоятъ классическіе опыты Гельригеля съ хлѣбными растеніями (овесъ, ячмень), по которымъ выходило, что приростъ органическаго вещества въ урожаѣ прямо пропорціоналенъ количествамъ селитры въ почвахъ (искусственныя почвы) при прочихъ одинаково благопріятныхъ условіяхъ. Если же при опытахъ прибавлялась не селитра, а амміачныя соли или органическія вещества (клей, сухая кровь, роговыя стружки), то въ развитіи растеній всегда замѣчалась пріостановка послѣ образованія 3-го листа (голоданіе). Далѣе, по прошествіи болѣе или менѣе продолжительнаго времени, растенія оправлялись и росли нормально, но приростъ сухого вещества никогда не бывалъ пропорціоналенъ количеству азота, даннаго въ этихъ удобреніяхъ, а всегда меньше. Слѣдуетъ заключить, что азотъ амміачный и азотъ органическій усвояются растеніями не непосредственно, а перейдя чрезъ стадію оселитрованія.

Другіе изслѣдователи, напримѣръ, Pitsch, нашли, что и въ стерилизованной почвѣ, гдѣ, слѣдовательно, отсутствуютъ нитрифицирующіе организмы и переходъ амміачныхъ солей въ нитраты невозможенъ, растенія растутъ нормально, имѣя въ своемъ распоряженіи только амміачныя соли, но развиваются не такъ роскошно, какъ при азотнокислыхъ соляхъ; кромѣ того, при началѣ замѣчается всегда нѣкоторая пріостановка въ развитіи.

Многочисленные опыты въ Ротамстедѣ, а также опыты Меркера, Байэра, Густона и многихъ другихъ, обнаружившіе въ однихъ случаяхъ, для однихъ растеній равноцѣнность амміачныхъ и азотнокислыхъ удобреній, въ другихъ случаяхъ показывали лучшее дѣйствіе азотнокислыхъ солей, а въ-третьихъ — на извѣстную группу растеній, особенно на развитіе соломы, лучшее

дѣйствіе амміачныхъ солей. Эти наблюденія, какъ произведенныя на поляхъ, собственно рѣшаютъ вопросъ только о выгодности или невыгодности, примѣнимости или непримѣнимости того или другого удобренія для тѣхъ или другихъ растеній, но непригодны для рѣшенія вопроса о томъ, въ какой формѣ азотъ лучше усвоется растеніями, потому что въ почвахъ всегда имѣются нитрифицирующіе организмы, всегда возможенъ переходъ амміачнаго и органическаго азота въ нитраты.

Такимъ образомъ выходитъ, что если растеніями и можетъ восприниматься азотъ амміачный и даже азотъ нѣкоторыхъ простѣйшихъ органическихъ соединеній, то все же преимущество въ дѣлѣ питанія высшихъ растеній на сторонѣ азота окисленнаго.

Изъ сказаннаго вытекаетъ, что для сужденія о плодородіи почвы, о достаточности или недостаточности въ ней азотистыхъ питательныхъ веществъ, о необходимости или ненужности внесенія въ нее азотистыхъ удобреній почти одинаково важно опредѣленіе количествъ какъ окисленнаго, такъ и амміачнаго азота.

Впрочемъ, не только низшія растенія, напримѣръ грибы, но многія изъ высшихъ обладаютъ способностью питаться готовыми органическими, именно азотистыми веществами, или извлекая ихъ изъ другихъ растеній (паразиты, напримѣръ омела, повилика, заразиха и др.) или довольствуясь мертвыми и разлагающимися организмами (сапрофиты, напримѣръ наша гнѣздовка, Neottia, и многія изъ тропическихъ орхидей).

Не исключительно, а частью, могутъ питаться готовыми органическими азотистыми веществами и всѣ такъ называемыя насѣкомоядныя, а можетъ быть и многія другія растенія. На это указываетъ стремленіе корней всякихъ растеній пронизывать гнилушки и вообще всякіе органическіе остатки. Можетъ быть, этимъ можно объяснить роскошное развитіе растеній на черноземахъ и на почвахъ, недавно удобренныхъ навозомъ и подобными веществами.

Наконецъ, такъ называемыя мотыльковыя растенія обладаютъ способностью усвоять свободный азотъ прямо изъ воздуха и переводить его въ сложныя вещества своего тѣла. Впрочемъ, такую способность мотыльковыя проявляютъ только въ случаѣ зараженія особыми бактеріями, которыя внѣдряются въ корни и производятъ здѣсь неправильной формы наросты (желвачки, клубеньки). Эти

наросты, по микроскопическимъ изслѣдованіямъ, оказываются какъ бы набитыми бактеріями. Для однихъ родовъ мотыльковыхъ бактеріи оказываются различными, для другихъ — одинаковыми. Разумѣется, попадаютъ бактеріи въ корни изъ почвъ и въ корняхъ при благопріятныхъ условіяхъ (достаточное количество тепла, влаги и минеральныхъ питательныхъ веществъ въ почвѣ) быстро размножаются, что немедленно проявляется въ усиленномъ ростѣ инфецированнаго растенія. Въ случаѣ отсутствія въ почвѣ бактерій, нужныхъ для того или другого мотыльковаго (если на данной почвѣ такія мотыльковыя прежде не росли), почву можно заражать искусственно: нужно взять клубеньки отъ соотвѣтственнаго растенія въ другомъ мѣстѣ, осторожно размять ихъ съ водой въ ступкѣ и этой водой полить почву. Подобнымъ образомъ прививочныя жидкости для наиболѣе обыкновенныхъ культурныхъ растеній приготовляются въ настоящее время фабричнымъ путемъ и продаются подъ названіемъ нитрагина.

Какъ происходитъ усвоеніе азота мотыльковыми при помощи бактерій, остается не вполнѣ выясненнымъ до сихъ поръ. По однимъ — азотъ поступаетъ прямо изъ воздуха въ клубеньки, усвояется и перерабатывается находящимися тамъ микроорганизмами (микрококки) въ сложныя органическія вещества (бѣлки), изъ которыхъ и образуется желвачекъ. Ко времени образованія плодовъ бѣлковыя вещества изъ клубенековъ всасываются въ растеніе, а клубеньки пустѣютъ, сморщиваются. По другимъ (Франкъ), азотъ поступаетъ въ инфецированныя растенія чрезъ листья: растенія и безъ зараженія обладаютъ способностью усвоять свободный азотъ, но только въ ничтожной степени, инфекція только пробуждаетъ или чрезвычайно усиливаетъ эту способность.

Такъ или иначе происходитъ поступленіе и усвоеніе азота, но фактъ тотъ, что мотыльковыя безъ зараженія не могутъ усвоять свободнаго азота, а, подобно всѣмъ другимъ растеніямъ, безъ помощи бактерій могутъ жить только азотомъ связаннымъ,— азотистыми соединеніями почвъ. Замѣчательно, что способность усвоять свободный азотъ и у зараженныхъ мотыльковыхъ начинаетъ проявляться только при бѣдности почвъ азотистыми веществами; на почвахъ богатыхъ, на черноземахъ напримѣръ, и мотыльковыя питаются, какъ и всѣ растенія, азотистыми веществами почвы.

Было бы удивительно, если бы способность усвоять свободный азотъ присуща была только однимъ мотыльковымъ; по всей вѣроятности, со временемъ будутъ найдены и другія растенія, обладающія ею. Есть уже указанія, что нѣкоторыя низшія растенія, напримѣръ простѣйшія водоросли, точно такъ же могутъ усвоять свободный азотъ.

Азотистыя вещества почвъ.

Было уже упомянуто, что и количества такъ называемаго *„связаннаго“* азота въ почвахъ, и виды соединеній его различны. Различаютъ обыкновенно только три категоріи:

1) Азотъ окисленный — нитратный и нитритный, т.-е. азотъ азотнокислыхъ и азотистокислыхъ солей;

2) Азотъ амміачный—въ видѣ амміачныхъ солей съ различными кислотами, преимущественно гуминовыми;

3) Азотъ органическій—въ видѣ различныхъ продуктовъ неполнаго перегниванія растительныхъ, частью и животныхъ остатковъ, т.-е.—въ составѣ перегнойныхъ веществъ.

Общее количество азота въ разныхъ почвахъ колеблется отъ сотыхъ долей процента (въ песчаныхъ, мергелистыхъ, известковыхъ) до полупроцента въ хорошихъ черноземахъ. Въ исключительныхъ почвахъ (торфяныхъ и особо богатыхъ перегноемъ) доходитъ содержаніе азота до 0,8 и даже цѣлаго процента. Среднее содержаніе въ обыкновенныхъ культурныхъ почвахъ (глинистыхъ, суглинистыхъ и легкихъ черноземахъ) обыкновенно 0,1 до 0,2%, въ хорошихъ черноземахъ 0,3, рѣже 0,4%.

Только ничтожная доля изъ этихъ количествъ находится въ видѣ азотнокислыхъ и амміачныхъ солей, большая же часть даже въ самыхъ бѣдныхъ перегноемъ почвахъ находится въ видѣ веществъ органическихъ.

А priori въ наименьшемъ количествѣ долженъ бы быть въ почвахъ азотъ окисленный, во-первыхъ, потому, что ни съ однимъ веществомъ почвы такой азотъ не можетъ образовать трудно растворимыхъ соединеній, а потому не задерживается почвой, легко вымывается дождевыми и снѣговыми водами. Во-2-хъ, потому, что азотнокислыя соли наиболѣе быстро извлекаются растеніями.

Амміачнаго азота должно бы быть въ почвахъ уже значительно больше какъ потому, что онъ хотя и усвояется растеніями, но не такъ быстро, какъ азотъ окисленный; главное же потому, что онъ очень энергично задерживается почвами и не вымывается водой, такъ какъ можетъ образовать въ почвахъ нѣсколько трудно или совсѣмъ нерастворимыхъ соединеній. Изъ нихъ достовѣрно извѣстны двойныя амміачно-известковыя или амміачно-магнезіальныя соли гуминовыхъ кислотъ (см. стр. 149). Можно также предполагать существованіе въ почвахъ двойной фосфорно-амміачно-магнезіальной соли ($Mg\ NH_4\ PO_4 . 6\ aq.$), особенно въ почвахъ, недавно удобренныхъ навозомъ.

Далѣе доказана способность аммонія вступать въ цеолиты на мѣсто извести или натрія (см. поглотит. способность).

Наконецъ, амміакъ энергично поглощается и прочно задерживается водною окисью желѣза, не образуя опредѣленныхъ съ ней соединеній; поглощается гипсомъ, глиною и др.

Но, въ дѣйствительности, и амміачныхъ солей въ почвахъ обыкновенно бываетъ очень мало, иногда не больше, а иногда и меньше, чѣмъ окисленнаго азота. Причина лежитъ въ жизнедѣятельности особаго рода организмовъ, способныхъ при благопріятныхъ условіяхъ (достаточное холичество тепла, влаги, кислорода и минеральныхъ основаній) нитрифицировать амміачный азотъ, т.-е. окислять его, переводить въ присутствіи $CaCO_3$ и т. п. въ азотно-кислыя соли (селитры), почему эти организмы иногда называютъ селитрянымъ ферментомъ.

Собственно говоря, имѣется очень мало данныхъ для утвержденія, какого азота, амміачнаго или окисленнаго, больше въ почвахъ, такъ какъ, по причинѣ мѣшкотности, частью и неточности методовъ, такихъ опредѣленій сдѣлано весьма мало.

Вотъ нѣкоторыя изъ имѣющихся данныхъ. Въ 4 почвахъ русскихъ профессоръ Богдановъ нашелъ („С. Хоз. и Лѣс.“ 1896 г., декабрь).

Въ 100 част. воздушно-сухой п.	Культурныя почвы.		Залежь.	Степь.
Общее количество азота .	0.457	0.256	0.430	0.247
Азота амміачнаго	0.0047	0.0031	0.0019	0.0006
Азота нитратнаго	0.0005	0.00016	0.0006	0.0005

Выходитъ, что азота амміачнаго во сто—въ триста разъ меньше, чѣмъ общаго количества его; нитратнаго же азота еще меньше.

Иныя отношенія найдены для одной французской почвы: въ 1000 частяхъ ея азота нитратнаго оказалось 0,04, азота амміачнаго—0,004 при общемъ количествѣ=1,4, т.-е. амміачнаго азота въ 10 разъ меньше, чѣмъ азота окисленнаго.

Въ почвахъ Пешта Фодоромъ найдено:

Въ 1000 ч. почвы.	Богатыя перегноемъ.			Бѣдныя перегноемъ.		
На глубину метровъ . . .	1	2	4	1	2	4
Перегноя	19.55	14.10	6.33	8.05	8.29	5.00
Азота органическаго . . .	1.18	0.53	0.26	0.46	0.32	0.19
Азота окисленнаго	0.057	0.054	0.038	0.041	0.049	0.048
Азота амміачнаго.	0.032	0.021	0.013	0.012	0.010	0.004
Азота въ перегноѣ % . .	6.6%	4.4%	5%	6.7%	4.7%	5%,

т.-е. азота амміачнаго меньше, чѣмъ азота окисленнаго.

Впрочемъ, какихъ-либо постоянныхъ отношеній между количествами разныхъ азотистыхъ веществъ въ почвахъ и ожидать нельзя, такъ какъ селитры и амміачныя соли представляютъ изъ себя наиболѣе подвижной расходный капиталъ почвы, то убывающій, то при измѣнившихся условіяхъ пополняющійся. Если не принимать во вниманіе количествъ азотной кислоты и амміака, получаемыхъ почвами изъ атмосферы, а считать весь амміачный и окисленный азотъ происходящимъ отъ разрушенія органическихъ веществъ почвъ, то тѣмъ больше должно быть въ почвахъ нитратовъ и меньше амміака, чѣмъ благопріятнѣе условія для жизни и дѣятельности нитрифицирующихъ организмовъ (optimum температуры, влажности, минеральныхъ основаній при достаточномъ доступѣ воздуха въ хорошо разрыхленныхъ, особенно верхнихъ слояхъ почвы). Въ случаѣ обильныхъ дождей или обильной растительности нитраты вымываются или поглощаются растеніями и разница между количествами амміачнаго и окисленнаго азота должна становиться меньше. При неблагопріятныхъ условіяхъ нитрификаціи (малый доступъ воздуха въ уплотненныхъ почвахъ) и при обиліи дождей всегда можно ожидать перевѣса амміака надъ нитратами. Такимъ образомъ, въ почвѣ одного и того же поля, смотря по тому, при какихъ условіяхъ и въ какое время взятъ образчикъ для анализа—въ теплое или холодное, во время ли засухи или послѣ дождей, изъ-подъ растеній или съ чернаго пара, съ зале-

жи или съ поля, недавно предъ тѣмъ вспаханнаго,—количества амміачнаго и окисленнаго азота должны быть различныя.

Было уже упомянуто, что въ почвахъ, даже очень бѣдныхъ перегноемъ, наибольшая доля азота принадлежитъ органическимъ веществамъ. Это очевидно изъ того соотношенія, какое наблюдается между количествами перегноя и азота: чѣмъ больше перегноя, тѣмъ больше и азота. Хотя строгой пропорціональности нѣтъ, но отношенія все же довольно постоянны, а именно: средній процентъ азота по отношенію къ перегною обыкновенно близокъ къ 5, весьма рѣдко бываетъ ниже и рѣдко заходитъ за 6% наичаще для почвъ, бѣдныхъ перегноемъ.

Впрочемъ, иногда наблюдался чрезвычайно высокій % азота, примѣрно такой же, какъ въ бѣлковыхъ веществахъ. Такъ Гильгардъ въ почвахъ Калифорніи нашелъ:

Среднее содержаніе.	Перегноя.	Всего азота.	% отношеніе азота къ перегною.
Влажныхъ мѣстностей. . . .	3.04	0.132	5.24
Сухихъ) низменностей. . .	0.99	0.102	10.03
областей) горныхъ мѣстъ .	0.75%	1.101	15.87

Проф. Сабанинъ для подзола, лежащаго подъ черноземомъ, приводитъ еще болѣе высокое отношеніе, именно около 22% (0.26% N, 1.2—1.1% перегноя. Изъ агрон. лабор. Моск. ун.).

Въ этихъ случаяхъ столь высокое отношеніе между азотомъ и перегноемъ можно приписать большому содержанію амміачнаго и нитратнаго азота при маломъ содержаніи перегноя (особенно для мѣстностей сухихъ, гдѣ вымыванія нитратовъ не происходитъ), такъ какъ вообще замѣчается болѣе высокое отношеніе азота къ перегною именно для почвъ, бѣдныхъ перегноемъ.

Совершенно особнякомъ стоятъ въ этомъ отношеніи нѣкоторые черноземы (горовые) Полтавской губ. (если только нѣтъ ошибокъ въ опредѣленіяхъ при анализѣ), а именно: Берестовка, Гадячскаго у., = 7.15% перегноя, 0.902 азота, отношеніе=12.6%; Рейзеръ, Лубенскаго у., = 6.2% перегноя, 0.892 азота, отношеніе= 14.4% (матеріалы къ оцѣнкѣ земель Полтавской губ.).

Азотъ органическихъ веществъ накопился въ нѣкоторыхъ почвахъ въ столь громадномъ количествѣ (до 1000 пудовъ на десятину въ одномъ 4-вершковомъ слоѣ) при какихъ-либо особыхъ условіяхъ, не благопріятствовавшихъ болѣе полному перегниванію

растительныхъ остатковъ. Эти особыя условія до сихъ поръ остаются невыясненными, а потому представляютъ высокій интересъ для научныхъ изслѣдованій.

Далѣе. Азотъ органическихъ веществъ, несомнѣнно, можетъ быть использованъ растеніями, но непремѣнно ли послѣ превращенія его въ амміачныя и азотнокислыя соли, или прямо, какъ таковой, хотя бы въ небольшой части.

Наконецъ, органическія азотистыя вещества оказываются неодинаково стойкими противъ химическихъ реагентовъ, а это указываетъ на то, что это—смѣсь нѣсколькихъ различныхъ по составу и химическому характеру соединеній. Было уже говорено, что Детмеръ, Мульдеръ считали органическія вещества почвъ веществами безазотистыми, а присутствующій въ нихъ азотъ за элементъ посторонній, входящій въ нихъ въ видѣ амміака въ соединеніи съ гуминовыми кислотами. Но амміачный азотъ долженъ бы цѣликомъ и легко выдѣляться при кипяченіи съ магнезіей. Но амміака при кипяченіи почвъ съ магнезіей выдѣляется ничтожно мало. Значительно больше выдѣляется амміака при кипяченіи съ ѣдкими щелочами. Это указываетъ на то, что азота въ видѣ амміака здѣсь мало, а больше въ видѣ соединеній другого рода.

Нѣсколько лѣтъ тому назадъ André и Berthelot показали, что значительная часть, иногда около четверти всего азота, превращается въ амміакъ кипяченіемъ съ соляной кислотой, послѣ чего можетъ быть выдѣлена магнезіей. Такъ какъ такимъ свойствомъ обладаетъ азотъ кислотныхъ амидовъ, то André и Berthelot сдѣлали предположеніе, что въ перегноѣ имѣются амиды гуминовыхъ кислотъ.

Г. Дояренко не только подтвердилъ нахожденіе въ перегноѣ амидовъ, но доказалъ нахожденіе въ немъ еще амидокислотъ (реакціями съ азотистой кислотой) и еще какихъ-то болѣе прочныхъ азотистыхъ соединеній, не разлагающихся ни щелочами ни азотистой кислотой.

Амидокислоты отъ амидовъ органическихъ кислотъ отличаются помѣщеніемъ группы амидо (NH_2) и многими какъ физическими, такъ и химическими свойствами.

У амидовъ органическихъ кислотъ группа амидо помѣщается

въ карбоксилѣ на мѣстѣ воднаго остатка: $R'CONH_2$, напр. CH_3CONH_2—амидъ уксусной кислоты, или ацетъ-амидъ.

У амидокислотъ группа амидо помѣщается въ углеводородномъ радикалѣ на мѣстѣ водорода, карбоксильная же группа сохранена въ цѣлости: $R''NH_2COOH$, напр. CH_2NH_2COOH—амидоуксусная кислота, или гликоколь.

Соединенія перваго рода, т.-е. амиды кислотъ, довольно легко происходятъ изъ амміачныхъ солей чрезъ выдѣленіе воды; обратно легко превращаются въ кислоты при кипяченіи съ минеральными кислотами и въ соли при кипяченіи со щелочами:

$$RCOONH_4 - H_2O = RCONH_2;$$

амміачная соль — амидъ кислоты

$$RCONH_2 + HCl + H_2O = RCOOH + NH_4Cl$$

кислота

$$RCONH_2 + KHO = RCOOK + NH_3$$

соль ея.

Амидокислоты не разрушаются, не замѣняютъ группу NH_2 ни отъ кислотъ, ни отъ щелочей, но разрушаются азотистой кислотой ($KNO_2 + H_2SO_4$), при чемъ группа амидо замѣняется воднымъ остаткомъ, и весь азотъ, вмѣстѣ съ равнымъ количествомъ азота изъ азотистой кислоты, выдѣляется въ свободномъ видѣ:

$$R''NH_2COOH + HNO_2 = R''OHCOOH + H_2O + N_2$$

амидокислота — оксикислота.

Правда, азотистой кислотой разрушаются и амиды:

$$RCONH_2 + HNO_2 = H_2O + N_2 + RCOOH,$$

но если сначала прокипятить съ магнезіей (для выдѣленія амміака изъ амміачныхъ солей), потомъ съ соляной кислотой и вслѣдъ за тѣмъ опять съ магнезіей (для выдѣленія амміака, образовавшагося изъ амидовъ) и, наконецъ, съ азотистокислымъ каліемъ и сѣрной кислотой (для выдѣленія азота изъ амидокислотъ), то можно не только обнаружить азотъ той или другой формы, но и опредѣлить количества того, другого и третьяго соединеній.

Примѣняя этотъ методъ къ анализу гуминовыхъ кислотъ, извлеченныхъ изъ разныхъ почвъ содою и очищенныхъ сперва фильтрованіемъ черезъ пористые глиняные сосуды, затѣмъ—осажденіемъ кислотою, новымъ растворенiемъ и осажденіемъ, Г. Дояренко [1]) нашелъ въ нихъ разныя, и притомъ—измѣнчивыя, количества какъ амміачнаго азота, такъ и азота амидовъ и амидокислотъ и сверхъ того очень значительныя количества азота, не выдѣляемаго ни при одной изъ этихъ реакцій, т.-е.—азота болѣе прочно помѣщеннаго въ частицѣ неизвѣстныхъ веществъ. При общемъ содержаніи азота въ сухомъ веществѣ отъ 2,6% до 4,6%, въ гуминовыхъ кислотахъ, извлеченныхъ изъ различныхъ почвъ, оказалось:

	По отношенію къ сухому веществу.		По отношенію ко всему количеству азота.		
	отъ	до	отъ	до	среднее
Азота амміачнаго.	0.02%	0.08%	0.78%	2.36%	1.34%
Азота амидовъ.	0.22	0.48	5.47	12.13	9.65
Азота амидокислотъ	1.01	2.34	22.01	70.27	46.77
Азота прочно соединеннаго. .	0.64	3.04	19.22	66.22	42.23

Въ общемъ, почти половина всего количества азота естественныхъ гуминовыхъ кислотъ оказалась принадлежащей амидокислотамъ, немного меньше—неизвѣстнымъ, прочнымъ азотистымъ соединеніямъ, около $^1/_{10}$ доли—амидамъ и только слѣды—амміачнымъ солямъ.

Присутствіе въ гумусѣ соединеній амиднаго характера не только можно считать вполнѣ доказаннымъ работою Дояренко, но весьма вѣроятнымъ a priori, разъ не только вѣроятно, но несомнѣнно участіе растительныхъ (и животныхъ) бѣлковъ въ образованіи гумуса, ибо продуктами распада бѣлковъ подъ вліяніемъ разнаго рода ферментовъ при гніеніи всегда являются амидокислоты: гликоколь или амидоуксусная кислота, саркозинъ или метилъ-гликоколь, лейцинъ или амидокапроновая кислота, тирозинъ или амидооксифенилпропіоновая кислота и пр. Правда, въ почвахъ этихъ амидокислотъ не найдено, а присутствующія здѣсь амидокислоты совсѣмъ иныя, такъ это вѣроятно зависитъ отъ иныхъ условій разложенія и отъ иныхъ, дѣйствующихъ въ почвахъ организмовъ.

Что касается амидовъ, то и ихъ происхожденіе въ почвахъ изъ бѣлковъ весьма вѣроятно и возможно, но возможно образо-

[1]) Извѣстія Моск. Сельскохоз. Инст. 1900 г., стр. 461.

ваніе ихъ и другимъ путемъ, именно превращеніемъ гуминово амміачныхъ солей.

Было уже указано, что одинъ изъ общихъ способовъ полученія амидовъ состоитъ въ выдѣленіи воды при нагрѣваніи изъ амміачныхъ солей, напр. $CH_3COONH_4 - H_2O = CH_3CONH_2$.

Этотъ способъ происхожденія, конечно, вполнѣ возможенъ и для амидовъ гуминовыхъ кислотъ. И дѣйствительно: уже давно было извѣстно, что гуминовая кислота изъ сахара, послѣ растворенія въ амміакѣ и высушиванія, при кипяченіи съ магнезіей уже не выдѣляетъ всего амміака; т.-е. часть амміачнаго азота принимаетъ другую форму, азотъ входитъ въ болѣе прочное соединеніе съ кислотой и всего вѣроятнѣе превращается въ группу амидо въ карбоксилѣ.

Далѣе, уже давно была извѣстна способность почвъ жадно поглощать и прочно задерживать не только свободный амміакъ, но и аммоній изъ амміачныхъ солей, напр., изъ нашатыря (поглотительная способность почвъ). Эту способность Мульдеръ и Детмеръ объяснили способностью гуминовыхъ кислотъ и ихъ солей реакціями двойного разложенія давать очень прочныя и нерастворимыя въ водѣ двойныя (известково- или магнезіально-амміачныя), а также—кислыя (многокислыя) амміачныя соли.

Эту способность гуминовыхъ кислотъ поглощать и переводить въ прочную форму амміакъ изъ амміачныхъ солей подтвердили сначала Тарховъ, за нимъ André и Berthélot и наконецъ Дояренко. Здѣсь не можетъ быть другого толкованія, какъ то, что гуминовая кислота вытѣсняетъ изъ амміачныхъ солей минеральныя кислоты и образуетъ соль съ аммоніемъ; а эти соли, выдѣляя воду, превращаются въ амиды. Но что удивительно здѣсь—это то, что образованіе амида происходитъ, какъ то показалъ Дояренко, безъ всякаго не только высушиванія, но и нагрѣванія, а при обыкновенной температурѣ прямо въ водныхъ растворахъ. Если гуминовую кислоту изъ сахара оставить въ соприкосновеніи съ 10% растворомъ хлористаго, сѣрнокислаго или углекислаго аммонія, то уже черезъ сутки въ составѣ гуминовой кислоты окажется 0,4% прочно помѣщеннаго, не выдѣляемаго магнезіей азота. При тѣхъ же условіяхъ въ гуминовой кислотѣ, извлеченной изъ почвъ, закрѣпляется до 1,5% азота.

Такого легкаго образованія амидовъ изъ амміачныхъ солей для

другихъ органическихъ кислотъ неизвѣстно, а потому наводитъ на мысль о возможности образованія амидовъ и другимъ путемъ Мы уже упоминали, что присутствіе въ гуминовыхъ кислотахъ водныхъ остатковъ не только возможно, но и весьма вѣроятно. А изъ органической химіи извѣстно, что оксикислоты съ водными остатками, стоящими по отношенію къ карбоксилу въ положеніи γ и δ, весьма легко теряютъ воду и образуютъ такъ называемые лактоны, напр.

$CH_2\,OH\,CH_2\,CH_2\,COOH - H_2O = CH_2CH_2CH_2CO$ = лактонъ ея.
γ оксимасляная кислота. O

Образованіе лактоновъ происходитъ настолько легко, что во многихъ случаяхъ нѣтъ возможности получить самую кислоту, такъ какъ при выдѣленіи изъ солей получается не кислота, а ея лактонъ.

Весьма возможно, что и гуминовыя кислоты, имѣющія водные остатки въ положеніи γ и δ, при извлеченіи изъ почвъ превращаются въ лактоны.

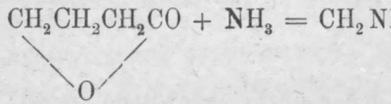
Лактоны же амміакомъ (но не амміачными солями) весьма легко превращаются въ амиды:

$$CH_2CH_2CH_2CO + NH_3 = CH_2\,OH\,CH_2\,CH_2\,CO\,NH_2.$$
O

Источникомъ амміака какъ для образованія амміачныхъ солей, такъ и для образованія амидовъ перегнойныхъ кислотъ въ почвахъ можетъ быть частью атмосферный амміакъ, частью опять-таки бѣлковый, такъ какъ бѣлковыя вещества при полномъ разрушеніи своемъ большую часть азота выдѣляютъ въ видѣ амміака.

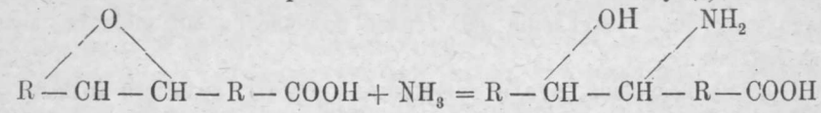
Въ опытахъ Г. Дояренко есть намеки и на то, что нѣкоторая, весьма небольшая, часть поглощеннаго азота (0,04 до 0,14%) принимаетъ еще болѣе стойкую форму, чѣмъ азотъ амидовъ, т.-е. не выдѣляется кипяченіемъ съ магнезіей и послѣ кипяченія съ соляной кислотой; но допустить образованіе здѣсь амидокислотъ изъ безазотистой гуминовой кислоты очень рискованно какъ по малости количествъ такого азота, впадающаго въ предѣлы ошибокъ, такъ и по неизвѣстности въ органической химіи подобной

реакціи. Хотя присутствіе гидроксильныхъ (спиртовыхъ) группъ въ гуминовыхъ кислотахъ одновременно съ карбоксильными, а равно—образованіе лактоновъ, и весьма вѣроятно, какъ объ этомъ сейчасъ было упомянуто, но неизвѣстно ни одного такого факта, чтобы гидроксилъ этотъ обмѣнивался на группу амидо не только при взаимодѣйствіи съ амміачными солями, но даже и съ амміакомъ, т.-е. неизвѣстно ни одного случая въ органической химіи, чтобы реакція между лактономъ и амміакомъ происходила въ другомъ направленіи:



$$CH_2CH_2CH_2CO + NH_3 = CH_2NH_2CH_2CH_2COOH.$$

Не возможно ли образованіе амидокислотъ по типу (?)



$$R-CH-CH-R-COOH + NH_3 = R-CH(OH)-CH(NH_2)-R-COOH$$

По химическимъ свойствамъ извѣстныя въ органической химіи амидокислоты довольно близки къ естественнымъ гуминовымъ кислотамъ, хотя и далеко не такъ кислы, какъ послѣднія; но все же онѣ способны образовать прочныя соли съ основаніями.

Но по физическимъ свойствамъ между тѣми и другими сходства нѣтъ никакого, такъ какъ амидокислоты всѣ кристалличны и хорошо растворимы въ водѣ, тогда какъ естественныя, содержащія азотъ гуминовыя кислоты аморфны и въ водѣ нерастворимы.

Амиды же и по химическимъ свойствамъ очень далеки отъ естественныхъ гуминовыхъ веществъ: они проявляютъ больше основныя, чѣмъ кислотныя свойства (образуютъ прочныя и хорошо кристаллизующіяся соли съ кислотами). Правда, они могутъ обмѣнивать на металлы водородъ группы амидо, но только съ слабыми основаніями, напр. съ водною окисью мѣди, да и соединенія эти непрочны. Хотя болѣе сложные амиды въ водѣ растворяются трудно, но растворяются въ спиртѣ и эѳирѣ.

Чтобы сблизить свойства искусственныхъ амидовъ и амидокислотъ съ извлеченными изъ почвы гуминовыми веществами, чтобы объяснить ихъ некристалличность, нерастворимость въ водѣ, спиртѣ и эѳирѣ, нужно признать очень большую сложность ихъ, многоосновность (восьми-или по крайней мѣрѣ шести-основ-

ность, какъ предполагалъ Мульдеръ), присутствіе нѣсколькихъ амидныхъ группъ какъ въ углеводородномъ радикалѣ, такъ и въ карбоксилахъ (какъ въ аспарагинѣ напримѣръ).

При допущеніи, что амиды и амидокислоты гумуса образовались изъ бѣлковыхъ веществъ, для объясненія ихъ иныхъ свойствъ и иного состава по сравненію съ извѣстными и обыкновенными продуктами распада бѣлковыхъ веществъ, нужно допустить, что дѣйствующіе при образованіи гумуса организмы и условія разложенія совсѣмъ иныя, чѣмъ при обыкновенномъ гніеніи, а это не очень вѣроятно.

А можетъ быть, въ гумусѣ находятся тѣ же амиды и амидокислоты, что образуются изъ бѣлковъ и при гніеніи ихъ (аспарагинъ, лейцинъ, тирозинъ и др.), но только въ соединеніи съ какими—либо сильными безазотистыми кислотами, отъ которыхъ отдѣлить ихъ, извлечь и опредѣлить до сихъ поръ никому не удалось.

Еще меньше положительныхъ или твердо обоснованныхъ мнѣній о составѣ и свойствахъ тѣхъ азотистыхъ веществъ почвы, которыя не измѣняются ни отъ щелочей, ни отъ азотистой кислоты. Большинство ученыхъ считаетъ ихъ смѣсью наиболѣе прочныхъ, труднѣе измѣняющихся и неподдающихся гніенію растительныхъ бѣлковъ или близкихъ къ нимъ веществъ (но какихъ именно, неизвѣстно); другіе хотятъ видѣть въ нихъ остатки животныхъ веществъ: кератинъ, какъ главное вещество эпидермиса, волосъ и пр.,—хитинъ, какъ главное вещество панцырей насѣкомыхъ (Muller, Post). Костычевъ считалъ ихъ остатками бактеріальныхъ труповъ; нѣкоторые считаютъ ихъ остатками мицелія (клѣточныя стѣнки грибовъ очень стойки, гніенію поддаются очень трудно). Не можетъ быть никакого сомнѣнія въ томъ, что такія вещества, какъ хитинъ, кератинъ, остатки мицелія, могутъ быть, и въ дѣйствительности всегда имѣются въ почвахъ, но, во-первыхъ, количество ихъ едва ли можетъ быть столь значительно (до $^1/_2$ всего азота); во-вторыхъ, что они должны находиться не въ той части перегнойныхъ веществъ, которая извлекается изъ почвы содой, а въ остаткѣ (по извлеченіи содой) вмѣстѣ съ предполагаемыми гуминомъ, ульминомъ и прочими, не вполнѣ или мало перегнившими растительными частицами (къ слову сказать, остатотъ этотъ даже въ сильно перегнойныхъ почвахъ ничтоженъ). Здѣсь могутъ быть также и нѣкоторые особые продукты гніенія бѣлковъ, въ родѣ

индола и скатола, на присутствіе которыхъ намекаетъ особый непріятный запахъ дистиллята въ случаѣ неполнаго окисленія при опредѣленіи азота по Кьельдалю.

Наконецъ, здѣсь же могутъ быть особо стойкія, неизвѣстнаго состава азотистыя вещества, подобныя встрѣчающимся въ бурыхъ и каменныхъ угляхъ.

Присутствія же въ гумусѣ настоящихъ бѣлковъ не удалось обнаружить ни одною изъ характерныхъ для нихъ реакцій (милоновой, біуретовой, ксантопротеиновой), но, можетъ быть, потому, что этому мѣшаетъ черный цвѣтъ гуминовыхъ веществъ. Если же допустить дѣятельное участіе бѣлковъ въ образованіи гумуса, то нельзя будетъ отрицать возможности присутствія въ немъ и самихъ бѣлковъ.

Но такъ какъ настоящіе бѣлки легко измѣняются отъ химическихъ реактивовъ (гидратируются) и ферментовъ, легко подвергаются нападенію микроорганизмовъ, легко загниваютъ и разлагаются, обыкновенно нейтральны, то весьма большую прочность, стойкость и кислый характеръ ихъ въ гумусѣ можно объяснить только допущеніемъ, что тамъ они находятся не въ свободномъ видѣ, а въ прочномъ соединеніи съ другими веществами кислаго характера. Изъ такихъ соединеній хорошо извѣстно соединеніе бѣлковъ съ дубильными кислотами, — соединеніе весьма прочное, не поддающееся гніенію и обладающее многими изъ тѣхъ свойствъ, которыми обладаютъ естественныя гуминовыя кислоты: полною нерастворимостью въ водѣ и кислотахъ, аморфностью, неизмѣняемостью отъ кислотъ, легкою растворимостью въ амміакѣ и щелочахъ, способностью быстро чернѣть на воздухѣ въ присутствіи щелочей. Разнаго же рода дубильныя кислоты присутствуютъ во многихъ растеніяхъ въ количествахъ довольно значительныхъ, а потому и нахожденіе ихъ въ почвахъ весьма вѣроятно.

Извѣстны соединенія бѣлковъ и съ фосфорной кислотой, а также и съ фосфорнокислыми солями. На возможность существованія такихъ соединеній въ смѣси гуминовыхъ кислотъ указываетъ свойство перегнойныхъ почвъ поглощать и прочно задерживать растворимую въ водѣ фосфорную кислоту, — настолько прочно, что ее чрезъ нѣкоторое время невозможно извлечь не только водою, но и крѣпкими кислотами. Въ щелочахъ же такія соединенія растворяются. Это свойство почвъ пр. Костычевъ приписываетъ исключительно перегнойнымъ веществамъ, вѣрнѣе—находящимся въ нихъ азотистымъ соединеніямъ, такъ какъ безазотистыя гуминовыя кислоты этого свойства не обнаруживаютъ.

Наконецъ, весьма возможны, хотя искусственно и не получены, соединенія бѣлковыхъ веществъ съ безазотистыми гуминовыми кислотами (изъ углеводовъ) или съ дегидратированной васкулезой, какъ думаетъ Дегеренъ (стр. 249). Но что въ почвахъ и въ извлеченныхъ изъ нихъ гуминовыхъ кислотахъ могутъ присутствовать нѣкоторыя изъ веществъ, близкихъ къ бѣлкамъ по составу и постоянно встрѣчающихся въ растеніяхъ, — въ этомъ нѣтъ сомнѣнія. Изъ такихъ веществъ должны въ гумусѣ присутствовать нуклеины — основное вещество клѣточныхъ ядеръ, содержащее, кромѣ азота, еще сѣру и фосфорную кислоту. Нуклеины потому должны присутствовать въ гумусѣ, что они отличаются весьма большою стойкостью и неизмѣняемостью отъ реактивовъ и ферментовъ. Они аморфны, нерастворимы въ водѣ, но легко растворяются въ щелочахъ ѣдкихъ и углекислыхъ, въ растворахъ фосфорнокислыхъ солей и даже—въ поваренной соли. Въ большей части этихъ свойствъ нуклеины сходны съ гуминовыми веществами.

Косвеннымъ доказательствомъ присутствія въ почвахъ нуклеиновъ можетъ служить тотъ фактъ, что почвы, какъ и нуклеины, послѣ обработки перегрѣтымъ паромъ (даже послѣ простого высушиванія) выдѣляютъ изъ себя въ растворъ нѣкоторую часть (а можетъ быть и все количество) фосфорной кислоты, не растворявшейся до того и въ крѣпкихъ кислотахъ (Такке).

Наконецъ, извлеченіемъ спиртомъ доказано присутствіе въ почвахъ другого близкаго къ бѣлкамъ по составу вещества—лецитина, о составѣ и свойствахъ котораго было говорено на стр. 80 и слѣд.

Съ каждымъ урожаемъ культурныхъ растеній уносится съ десятины 6—8—10 и болѣе пудовъ азота, тогда какъ общее количество легко доступныхъ азотистыхъ соединеній въ почвахъ часто не достигаетъ этихъ величинъ (при содержаніи въ 0,005% амміачнаго и нитратнаго азота въ 4-вершковомъ слоѣ, вѣсомъ въ 125,000 пудовъ, будетъ только около 6 пудовъ). Между тѣмъ, на хорошихъ черноземахъ изъ года въ годъ получаются высокіе урожаи при благопріятныхъ условіяхъ и безъ внесенія азотистыхъ удобреній. Отсюда само собою возникаетъ предположеніе, что растенія черпаютъ нужный имъ азотъ изъ того громаднаго запа-

са, который отложенъ въ перегноѣ. Возникаетъ вопросъ, могутъ ли растенія пользоваться этимъ запасомъ прямо, или азотистыя вещества перегноя претерпѣваютъ рядъ превращеній и въ концѣ концовъ въ видѣ амміачныхъ и азотнокислыхъ солей дѣлаются достояніемъ растеній.

Нѣтъ сомнѣнія, что нѣкоторыя растенія могутъ питаться органическими веществами почвы (см. стр. 257), но не культурныя растенія; они могутъ воспользоваться перегнойнымъ азотомъ только послѣ ряда превращеній. Работами Шлезинга, Мюнца, Виноградскаго и многихъ другихъ вполнѣ доказано, что работу этихъ превращеній производитъ цѣлый рядъ микроорганизмовъ, изъ которыхъ одни работаютъ въ начальныхъ стадіяхъ измѣненій органическихъ веществъ, другіе пользуются продуктами первыхъ, третьи и послѣдующіе доводятъ азотъ до окончательнаго окисленія. Такъ, напримѣръ, одни организмы разрушаютъ азотистыя вещества до амміака, другіе превращаютъ амміакъ въ азотистую кислоту, третьи азотистую кислоту превращаютъ въ азотную. Послѣдніе и называются собственно нитрифицирующими. Но есть и такіе, которые прямо окисляютъ амміакъ въ азотную кислоту. Замѣчательно, что для разныхъ странъ нитрифицирующіе организмы оказываются различными (Nitrosomonas europeus, Nitrosomonas javanensis и др.). При естественныхъ условіяхъ—при разложеніи и гніеніи органическихъ веществъ въ почвахъ, въ навозныхъ кучахъ и т. п. заразъ дѣйствуютъ много видовъ различныхъ микроорганизмовъ, подготовляя одни другимъ пищу, какъ бы помогая одни другимъ, дѣйствуютъ совокупно.

Но существуютъ микроорганизмы-антагонисты, напримѣръ—организмы денитрифицирующіе, изъ которыхъ одни раскисляютъ азотную кислоту въ азотистую, другіе возстановляютъ до амміака, третьи до свободнаго азота.

Замѣчательно, что нѣкоторые однородные виды организмовъ гораздо быстрѣе и успѣшнѣе дѣйствуютъ, когда работаютъ совокупно; наоборотъ, другіе не могутъ жить и работать вмѣстѣ: гдѣ появляются и размножаются одни, тамъ исключается возможность существованія другихъ. Весьма важное значеніе при этомъ играетъ среда, такъ какъ одни успѣшно развиваются и живутъ только въ нейтральной средѣ, другіе переносятъ до извѣстной степени и кислоты, одни мало чувствительны къ перемѣнамъ температуры

и къ присутствію тѣхъ или другихъ веществъ, напр. минеральныхъ солей въ извѣстныхъ, конечно, предѣлахъ, другіе при этихъ условіяхъ уже погибаютъ; одни могутъ жить только при доступѣ воздуха, другіе—только въ отсутствіи его (облигатные аэробы и облигатные анаэробы), третьи же могутъ жить какъ при доступѣ воздуха, такъ и безъ него и вообще—въ различныхъ условіяхъ (факультативные организмы).

Но и условія, благопріятныя то тѣмъ, то другимъ организмамъ, въ значительной мѣрѣ создаютъ сами же организмы. Поглощая кислородъ и выдѣляя углекислоту, аэробные организмы создаютъ условія, благопріятныя для анаэробовъ и гибельныя для себя. Выдѣляющіе кислоту губятъ тѣхъ, которые кислотной среды не переносятъ, но выдѣляющіе амміакъ и нейтрализующіе кислоту, противодѣйствуютъ въ этомъ отношеніи первымъ. И т. д.

Вообще организмовъ, работающихъ надъ превращеніемъ органическихъ веществъ, открыто очень много, но постепенный ходъ превращеній азотистыхъ веществъ и образующіеся при этомъ промежуточные продукты извѣстны только въ общихъ чертахъ, и то не для перегнойныхъ веществъ, а для бѣлковъ, самое большее—для навоза.

Вотъ примѣрный ходъ превращенія бѣлковъ. Подъ вліяніемъ ряда организмовъ (Proteus vulg., Pr. mirabilis, Bacillus putrificus, Bac. fluorescens, Bac. butiricus и пр.) бѣлки превращаются сперва въ пептоны; пептоны, расщепляясь, даютъ амидокислоты (лейцинъ, тирозинъ); амидокислоты прямо распадаются на амміакъ и жирныя кислоты; затѣмъ слѣдуютъ окончательные продукты: углекислота, вода, свободный азотъ, а также—водородъ, болотный газъ, сѣрнистый водородъ и др.

Въ ничтожныхъ количествахъ образуются нѣкоторыя очень сложныя и очень стойкія вещества ароматическаго ряда: индолъ, скатолъ, кислоты: бензойная, параоксибензойная, фенилъ-молочныя и нѣкоторыя другія.

Въ почвахъ одновременно разлагаются много разныхъ веществъ, какъ азотистыхъ, такъ и безазотистыхъ, при чемъ продукты тѣхъ и другихъ смѣшиваются, вліяютъ такъ или иначе на ходъ превращеній, на жизнь и дѣятельность микроорганизмовъ. Иныя условія для жизни и дѣятельности организмовъ: темпера-

тура, доступъ воздуха, присутствіе массы минеральныхъ веществъ,—должны вызвать образованіе въ почвахъ иныхъ и продуктовъ, напримѣръ—амидовъ съ иными свойствами и какихъ-то очень стойкихъ и неподдающихся изученію сложныхъ азотистыхъ веществъ.

Высокое содержаніе азота въ перегноѣ, доходящее иногда до содержанія его въ бѣлкахъ (см. стр. 246), не всегда указываетъ на особо благопріятныя условія для успѣшнаго развитія растеній,—что они всегда имѣютъ въ своемъ распоряженіи въ изобиліи азотистую пищу,—а скорѣе указываютъ на неблагопріятныя условія для разложенія, для нитрификаціи, почему и происходитъ накопленіе сложныхъ азотистыхъ веществъ, изъ которыхъ растенія не могутъ пользоваться потребнымъ имъ азотомъ. Это находитъ подтвержденіе въ томъ фактѣ, что иногда и на тучныхъ черноземахъ, заключающихъ въ себѣ громадный запасъ азота, навозное удобреніе — удобреніе по преимуществу азотистое,—весьма замѣтно повышаетъ урожаи. Въ чемъ тутъ дѣло, въ томъ ли,—что съ навозомъ вносится нѣкоторое количество легко доступныхъ или легко измѣняющихся азотистыхъ соединеній, или въ томъ, что измѣняются условія для нитрификаціи,—сказать трудно.

Нитрифицирующій ферментъ, по изслѣдованіямъ Виноградскаго, оказался вовсе не нуждающимся для своего развитія въ органическихъ веществахъ; совсѣмъ наоборотъ: онъ неизмѣримо лучше развивается и дѣйствуетъ въ средѣ, органическихъ веществъ не содержащей, а содержащей только амміачныя и минеральныя соли (углекислыя и фосфорнокислыя соли калія, извести и магнезіи), наилучше развивается на $MgCO_3$, при чемъ нужный ему для построенія тѣла углеродъ беретъ отъ углекислыхъ солей.

Въ черноземѣ какъ-разъ существуютъ условія, неблагопріятныя для развитія этого организма: иногда почти полное отсутствіе карбонатовъ, очень нерѣдко недостатокъ влаги (засухи) и постоянно—обиліе органическихъ веществъ, на которыхъ поселяется масса другихъ микроорганизмовъ, мѣшающихъ жизни и дѣятельности селитрянаго фермента (нитромонады).

Не можетъ быть сомнѣнія въ томъ, что различныя азотистыя вещества почвъ не одинаково легко поддаются бактеріямъ: одни, напримѣръ амиды, должны разрушаться и нитрифицироваться не-

сравненно легче и быстрѣе, чѣмъ болѣе сложныя и болѣе прочныя (неизмѣняющіяся отъ щелочей и азотистой кислоты) азотистыя вещества. Правда, никакихъ изслѣдованій въ этомъ направленіи не сдѣлано, но съ увѣренностью судить объ этомъ можно по аналогіи съ другими сходными веществами. Такъ, мочевина, или карбамидъ, весьма быстро превращается въ углеамміачную соль подъ вліяніемъ особаго фермента—уразы. Быстро разлагающіяся вещества: мясо, кровь, гуано и т. п., внесенныя въ почву подъ растенія, вліяютъ на ростъ почти такъ-же хорошо, какъ селитра, но все же въ первый годъ отдаютъ растеніямъ не болѣе 60% бывшаго въ нихъ азота. Стало быть, разложеніе и нитрификація здѣсь совершается быстро, но все-таки далеко не доходитъ до конца. Точно такъ же быстро и хорошо дѣйствуетъ на растенія азотъ навоза, листовой земли, компостовъ и т. п. Но торфяной азотъ (его въ торфахъ нерѣдко до 4%) дѣйствуетъ уже несравненно хуже. Измельченная невыдѣланная кожа отдаетъ въ два гола не болѣе 20% своего азота, а кожа выдѣланная, шерсть, волоса, роговыя стружки и даже необезжиренная костяная мука не оказываютъ на растительность почти никакого дѣйствія, т.-е. разлагаются, нитрифицируются крайне медленно.

Подобныя же отношенія въ скорости разложенія (нитрификаціи) должны, несомнѣнно, существовать и для различныхъ азотистыхъ веществъ почвы. Поэтому при изслѣдованіяхъ почвъ съ сельскохозяйственными цѣлями, кромѣ опредѣленія общаго количества азота, азота амміачнаго и окисленнаго, слѣдовало бы отдѣльно опредѣлять еще количество амиднаго азота въ предположеніи, что онъ несравненно доступнѣе растеніямъ, чѣмъ азотъ остальныхъ, болѣе прочныхъ веществъ.

Но въ виду мѣшкотности отдѣльныхъ опредѣленій азота нитратнаго, азота амміачнаго, азота амиднаго и азота амидокислотъ, предложено опредѣлять сразу сумму азота всѣхъ этихъ веществъ подъ терминомъ азота „*дѣятельнаго*“.

Изъ способовъ опредѣленія дѣятельнаго азота одинъ предложенъ проф. Богдановымъ, другой установленъ на съѣздѣ агрономовъ въ Чикаго.

Наичаще же довольствуются опредѣленіемъ только общаго количества азота (всѣхъ видовъ азотистыхъ соединеній заразъ) въ предположеніи, что, чѣмъ богаче почва азотомъ вообще, тѣмъ больше въ ней и доступнаго азота.

Опредѣленіе общаго количества азота.

Опредѣленіе общаго количества азота можно производить разными способами:

1) Переводомъ всего азота въ амміакъ накаливаніемъ почвы съ натристой известью—способъ Валля-Варентрапа.

2) Выдѣленіемъ всего азота въ свободномъ видѣ и измѣреніемъ его объема—способъ Дюма.

3) Переводомъ азота въ сѣрно-амміачную соль нагрѣваніемъ почвы съ сѣрной кислотой—способъ Кьельдаля.

Первые два способа сложны и мы ихъ не описываемъ; они описаны во всѣхъ руководствахъ по органической химіи, а также въ аналит. химіи проф. Меншуткина.

Методъ Кьельдаля, по своей простотѣ, удобству, быстротѣ выполненія, а равно—точности и примѣнимости ко всякимъ азотистымъ соединеніямъ почти совершенно вытѣснилъ два первыхъ способа; поэтому мы прямо переходимъ къ его описанію съ тѣми подробностями, которыя наиболѣе важны въ примѣненіи къ анализу почвъ.

Методъ Кьельдаля основывается на томъ, что крѣпкая сѣрная кислота при кипяченіи окисляетъ своимъ кислородомъ углеродъ и водородъ органическихъ соединеній въ углекислый газъ и воду, при чемъ сама сѣрная кислота, отдавши кислородъ, распадается на воду и сѣрнистый газъ. Весь же азотъ органическихъ веществъ превращается въ амміакъ, который остается безъ малѣйшей потери въ приборѣ въ соединеніи съ сѣрной кислотой.

Ничтожныя количества окисленнаго азота, постоянно присутствующія въ почвахъ, органическими веществами при этомъ возстановляются и въ концѣ концовъ превращаются опять-таки въ амміакъ.

Въ случаѣ присутствія въ почвахъ большихъ количествъ нитратовъ приходится прибѣгнуть къ какому-либо видоизмѣненію этого способа (напр., къ способу Іодлбауэра, Ферстера или др.). Эти видоизмѣненія описаны при анализѣ азотнокислыхъ удобреній.

По окончаніи окисленія амміакъ изъ кислой жидкости выдѣляется избыткомъ ѣдкаго натра, отгоняется въ титрованную сѣрную кислоту, избытокъ которой дотитровывается ѣдкимъ баритомъ; изъ разности же между сѣрной кислотой и баритомъ (оба $^1/_{10}$ норм.) узнается количество амміака или прямо азота.

Въ отношеніи къ почвамъ способъ Кьельдаля примѣняется такъ. Отвѣшиваютъ въ длинной узкой пробиркѣ 5—10 граммовъ (смотря по богатству перегноемъ) воздушно-сухой почвы и пересыпаютъ въ колбочку (лучше—въ баллончикъ съ длинной шейкой) изъ тугоплавнаго, хорошо закаленнаго стекла, вмѣстимостью около 150—200 куб. сант. Чтобы не потерять почвы чрезъ распыливаніе, или чтобы часть почвы не осталась на горлышкѣ баллончика, пробирку вводятъ открытымъ концомъ чрезъ всю шейку до расширенной части и тогда только высыпаютъ почву. (По высыпаніи вновь взвѣсить пробирку съ остаткомъ). Затѣмъ на почву приливаютъ 20—30 куб. с. крѣпкой сѣрной кислоты, двѣ-три капли ртути *) и, хорошо переболтавши почву съ кислотой, начинаютъ нагрѣвать на самомъ маленькомъ пламени въ шкафу съ хорошей тягой. Въ нѣкоторыхъ руководствахъ совѣтуютъ брать то дымящуюся сѣрную кислоту, то смѣсь крѣпкой сѣрной кислоты съ фосфорнымъ ангидридомъ, но эти прибавки совершенно излишни. Можно брать даже не крѣпкую кислоту, или совсѣмъ сырую почву,—окисленіе произойдетъ такъ же хорошо, только потребуется нѣсколько больше времени на нагрѣваніе для изгнанія воды; въ такомъ случаѣ колбочка съ короткой шейкой удобнѣе.

Въ началѣ нагрѣванія смѣсь почвы съ сѣрной кислотой сильно пѣнится и можетъ выползти изъ посуды, — требуется неослабное наблюденіе и большая осторожность въ нагрѣваніи: какъ только начнется вспѣниваніе, сію же секунду прекращаютъ нагрѣваніе, колбочку потряхиваютъ, постукиваютъ, чтобы разбить пѣну, вливаютъ двѣ-три капли спирта. Вновь начинаютъ нагрѣвать только послѣ того, какъ пѣна опадетъ. Послѣ болѣе или менѣе продол-

*) Ртуть прибавляется для ускоренія реакціи: при нагрѣваніи съ сѣрной кислотой ртуть переходитъ въ соль окиси, которая является болѣе сильнымъ окислителемъ для органическаго вещества, чѣмъ сѣрная кислота. Отдавши кислородъ, ртуть превращается въ закисную соль, которая вновь сѣрною кислотою окисляется въ соль окиси. Такимъ образомъ, ртуть является какъ бы передатчикомъ кислорода. Вѣрно ли объясненіе, или нѣтъ, но фактъ тотъ, что въ присутствіи ртути окисленіе идетъ по крайней мѣрѣ вдвое скорѣе, чѣмъ безъ нея. Подобно ртути, но слабѣе, дѣйствуетъ окись мѣди.

жительныхъ усилій удается добиться того, что выдѣленіе газовъ начнетъ происходить спокойно; появится бѣлый дымъ,—смѣсь водяныхъ паровъ и сѣрнистой кислоты: опасная стадія операціи миновала, далѣе можно быть вполнѣ спокойнымъ. Тогда колбочку оставляютъ въ покоѣ (въ наклонномъ положеніи) и, постепенно усиливая жаръ, доводятъ жидкость до кипѣнія.

Кипяченіе можно производить или на сѣткѣ, или даже на голомъ огнѣ, но въ такомъ случаѣ колбочку, для избѣжанія перегрѣванія ея стѣнокъ выше жидкости, слѣдуетъ помѣщать въ круглую вырѣзку, сдѣланную въ кускѣ асбестоваго картона; вырѣзка должна быть такой величины, чтобы колбочка выше жидкости совсѣмъ не нагрѣвалась.

Вначалѣ, пока идетъ выдѣленіе паровъ и газовъ, кипѣніе совершается спокойно; когда же разрушеніе органическаго вещества подходитъ къ концу, начинаются толчки, колбочка все сильнѣе и сильнѣе подпрыгиваетъ, можетъ быть сброшена со штатива. Толчки указываютъ на конецъ разрушенія органическихъ веществъ.

Чтобы убѣдиться, что окисленіе окончено, прекращаютъ нагрѣваніе и даютъ жидкости отстояться. Если жидкость совершенно безцвѣтна, хотя и мутна, а осадокъ почти бѣлый, за исключеніемъ отдѣльныхъ кусочковъ темныхъ или черныхъ минераловъ, то дальнѣйшее нагрѣваніе не нужно.

Можно ускорить дѣло, оканчивая окисленіе прибавкою марганцовокаліевой соли въ грубомъ порошкѣ. Прибавляютъ ее очень малыми порціями (съ кончика ножа) въ нагрѣтую почти до кипѣнія смѣсь, но безъ подогрѣванія: колбочку снять съ огня и поставить вертикально. Каждая порція марганцовой соли производитъ въ жидкости весьма живую реакцію, иногда вспышку (чего нужно избѣгать); жидкость зеленѣетъ, но окраска быстро исчезаетъ, какъ только ее осторожно взболтнуть. Окисленіе окончено, какъ скоро жидкость изъ темной (или совершенно черной) сдѣлается безцвѣтной. При избыткѣ марганцовой соли она можетъ остаться зеленой, но избытка слѣдуетъ избѣгать, потому что въ этомъ случаѣ можетъ произойти окисленіе амміака и, слѣдовательно, нѣкоторая потеря его.

Во время окисленія марганцовой солью изрѣдка нужно жидкость подогрѣвать, чтобы не остыла. Впрочемъ, въ присутствіи ртути

обыкновенно удается достигнуть полнаго окисленія, полнаго обезцвѣчиванія жидкости безъ примѣненія марганцовой соли; только въ случаѣ невозможности достигнуть полнаго окисленія по причинѣ сильныхъ толчковъ, приходится закончить его марганцовой солью.

Окисленіе весьма ускоряется отъ прибавки сѣрнокаліевой соли. По окончаніи окисленія смѣси даютъ охладиться, разбавляютъ водой (осторожно: происходитъ вскипаніе, можетъ быть выбрасываніе жидкости) вновь охлаждаютъ и для отгонки амміака переливаютъ въ большую колбу [1]) ($^3/_4$—1 литръ) чрезъ большую воронку, во избѣжаніе потери жидкости. Если нагрѣваніе производилось безъ ртути, то переносить въ колбу весь минеральный осадокъ (песокъ) нѣтъ нужды, нужно только нѣсколько разъ хорошо прополоскать его водою и нѣсколько разъ (5—6) слить воду въ колбу для полнаго извлеченія сѣрноамміачной соли. Если же кипяченіе производилось въ присутствіи ртути, то въ перегонную колбу приходится переносить весь песокъ, такъ какъ на днѣ баллона можетъ остаться тяжелый бѣлый осадокъ ртутной соли, содержащей амміакъ [амидное соединеніе состава: $(HgNH_2)_2SO_4aq$], очень трудно растворимой въ водѣ и слабой сѣрной кислотѣ. Баллонъ, разумѣется, нужно нѣсколько разъ обмыть дистилированною водою.

Въ кислую жидкость для вытѣсненія амміака прибавляютъ избытокъ крѣпкаго раствора ѣдкаго натра [2]) и щепотку цинковой пыли для разрушенія амиднаго соединенія выдѣляющимся водородомъ отъ растворенія цинка въ щелочи; (отъ водорода ртуть выдѣляется въ видѣ чернаго порошка). Такъ какъ жидкость содержитъ много кислоты, то во избѣжаніе сильнаго разогрѣванія при нейтрализаціи и могущаго быть выбрасыванія приливать щелочь нужно въ жидкость, предварительно вполнѣ охлажденную. Не мѣшаетъ бросить въ колбу лоскутокъ лакмусовой бумажки, чтобы видѣть характеръ раствора.

[1]) Колбы должны быть изъ хорошаго стекла, такъ называемаго „Іенскаго“; простыя колбы часто трескаются. Еще лучше колбы изъ красной мѣди, паяныя мѣдью же (у Трындина въ Москвѣ по 7—8 руб. за штуку).

[2]) На одинъ объемъ сѣрной кислоты, взятой для окисленія перегнойныхъ веществъ, берется четверной объемъ раствора ѣдкаго натра уд. в.= 1.3, содержащаго 460 гр. сплавленнаго ѣдкаго натра на 1 литръ воды. Раствореніе производятъ въ желѣзномъ или мѣдномъ котлѣ; послѣ растворенія нужно хорошенько прокипятить для уничтоженія могущихъ оказаться въ ѣдкомъ натрѣ случайныхъ примѣсей амміачныхъ солей.

Какъ скоро прибавлены щелочь и цинковая пыль, колбу быстро соединяютъ съ холодильникомъ, къ другому концу котораго подставляютъ пріемникъ (колба простая или коническая въ 700—800 куб. сант.) съ точно отмѣреннымъ объемомъ титрованной ($^1/_{10}$) сѣрной кислоты. Надежнѣе пріемникъ не подставлять, а присоединять къ холодильнику при помощи каучуковой пробки съ двумя отверстіями, изъ которыхъ въ первое проходитъ согнутая внизъ трубка холодильника, а во второе вставлена трубочка, наполненная перлами или битымъ стекломъ, смоченными водою для задержанія могущаго улетучиться амміака, особенно въ началѣ гонки. Потеря амміака отъ улетучиванья вполнѣ избѣгается, если на конецъ внутренней трубки холодильника надѣть кусокъ каучу-

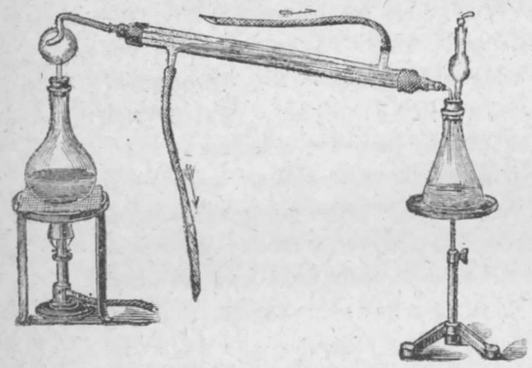


Рис. 8.

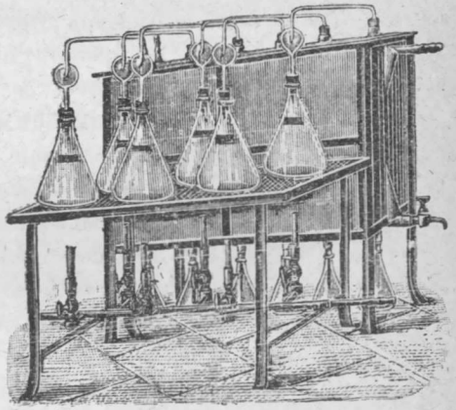


Рис. 9.

Аппараты для отгонки амміака.

ковой трубки, конецъ которой погрузить въ титрованную сѣрную кислоту. Для предохраненія отъ переноса щелочной жидкости въ холодильникъ и пріемникъ выдѣляющимся водородомъ, между перегонной колбой и холодильникомъ помѣщается предохранительный приборчикъ или въ видѣ шара, или въ видѣ особаго устройства промывателя (рис. 8). Приборчики эти, предохраняя отъ переноса жидкости, весьма замедляютъ отгонку вслѣдствіе охлажденія въ нихъ паровъ. Во время отгонки не мѣшаетъ ихъ обертывать бумагой.

Для многихъ перегонокъ заразъ имѣются въ продажѣ спеціальные холодильные приборы, изображенные на рис. 9.

Кипѣніе жидкости съ осадкомъ въ стеклянной колбѣ никогда не происходитъ спокойно, а всегда сопровождается толчками вслѣдствіе перегрѣванія дна колбы подъ пескомъ и глиною и нерѣдко кончается растрескиваніемъ колбы и гибелью анализа. Не предохраняетъ отъ этого вполнѣ ни прибавка цинковой пыли и выдѣленіе водорода, ни нагрѣваніе колбы въ песчаной или парафиновой ваннѣ. Лучше всего для перегонки пользоваться кубиками изъ красной мѣди, а за неимѣніемъ ихъ,—отгонку производить при помощи пара. Для этого къ прибору нужно приспособить другую колбу — кипятильникъ, заткнутую пробкой съ двумя отверстіями; въ одно вставляется длинная прямая, доходящая почти до дна предохранительная трубка, въ другое—паропроводная трубка. Паръ изъ кипятильника проводится до самаго дна первой колбы съ перегоняемою жидкостью. Струя пара взмѣшиваетъ осадокъ, не даетъ песку и глинѣ садиться на дно и тѣмъ предохраняетъ его отъ перегрѣванія. Отгонка съ паромъ идетъ значительно быстрѣе, чѣмъ безъ него, приходится только отгонять нѣсколько больше жидкости,—примѣрно столько же, сколько было ея первоначально.

Впрочемъ, никогда не мѣшаетъ проконтролировать, достаточно ли чисто отогнался амміакъ. Для этого слѣдуетъ пріемникъ съ перегономъ замѣнить новымъ пріемникомъ, куда помѣстить каплю розоловой кислоты. Если отъ первыхъ же капель дистиллята во второмъ пріемникѣ жидкость окрасится въ розовый цвѣтъ, то отгонку продолжаютъ еще нѣсколько времени и этотъ второй дистиллятъ протитровываютъ отдѣльно отъ перваго, чтобы узнать (для руководства при слѣдующихъ опредѣленіяхъ), какъ много амміака остается въ первоначальной жидкости послѣ отгона 200, 300 или 400 куб. сант. Обыкновенно послѣ отгона 200 куб. сант. остаются слѣды только амміака.

Въ пріемникъ для улавливанія амміака обыкновенно вливаютъ 25—30 куб. сант. десятичной сѣрной кислоты (0,0049g H_2SO_4 въ 1 куб. сант.), каждый кубическій сантиметръ которой отвѣчаетъ 0,0014 азота (или какому-нибудь другому, но точно опредѣленному количеству). При почвахъ сильно перегнойныхъ, содержащихъ иногда болѣе 0,5% азота, приходится брать сѣрной кислоты

больше: 40—50 куб. с., но гораздо удобнѣе и вѣрнѣе навѣску сильно перегнойныхъ почвъ брать меньше, напр., по 5—6 гр.

Пріемникомъ можетъ служить всякая колба изъ бѣлаго стекла, лучше—коническая, еще же лучше—особые приборчики съ боковыми шарами, какъ на рис. 10.

По окончаніи отгонки амміака количество оставшейся сѣрной кислоты (не насыщенной амміакомъ) узнается по количеству ѣдкаго барита, которое нужно прилить для насыщенія остатка кислоты. Для удобства расчета хорошо имѣть растворъ барита, точно отвѣчающій крѣпости кислоты, чтобы число кубическихъ сантиметровъ баритоваго раствора, израсходованныхъ на насыщеніе кислоты, прямо можно было (безъ всякихъ поправокъ) вычитать изъ числа кубич. сантиметровъ кислоты, взятой для поглощенія амміака.

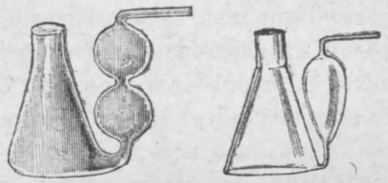


Рис. 10.

Разность, умноженная на 0,0014 (или другой точно опредѣленный множитель) дастъ количество азота во взятой навѣскѣ почвы.

Достаточно чувствительныхъ индикаторовъ для титрованія амміака собственно нѣтъ; особенно худо происходитъ смѣна окрашиваній въ случаѣ неполнаго окисленія органическихъ веществъ, когда въ пріемникъ переходятъ вмѣстѣ съ амміакомъ непріятно пахучія вещества (амины). Рекомендуется очень много индикаторовъ: настойка кошенили (3 грамма мелко истертой кошенили настаивается съ 300 куб. воды и 200 алкоголя), флуоресцеинъ (1:1000), гематоксилинъ (1:1000 спирта), ализаринъ (1:1000 спирта), галлеинъ (1:1000 воднаго спирта), метилъ-оранжъ (1:1000), краска конго (1:1000) и др. Особенно рекомендуются гематоксилинъ и метилъ-оранжъ.

Но, по нашему мнѣнію, наиболѣе удобный индикаторъ при титрованіи амміака будетъ розоловая кислота (1 ч. на 500 частей спирта 80%); въ кисломъ растворѣ отъ 2—3 капель ея едва

замѣтное желтое окрашиваніе быстро переходитъ въ розовое при ничтожномъ избыткѣ (2—3 капли) барита. Легко различаются переходы цвѣтовъ и при искусственномъ освѣщеніи, только подъ конецъ титрованія слѣдуетъ прибавлять еще индикатора, такъ какъ онъ увлекается въ осадокъ. Для того, чтобы быстрѣе вести опредѣленіе, слѣдуетъ сначала прибавить избытокъ барита до окраски, ясно различимой, затѣмъ сѣрной кислоты до исчезновенія окраски; прибавивши еще 1—2 капли розоловой кислоты, вновь прибавлять барита по 2—3 капли до появленія розоваго окрашиванія.

Фенолфталеинъ, феноацетолинъ, лакмусъ и даже лакмоидъ какъ индикаторы здѣсь совсѣмъ непригодны. Впрочемъ, многіе находятъ удобнымъ титровать съ лакмусомъ,—все, значитъ, зависитъ отъ навыка и глаза.

Было уже указано при опредѣленіи гумуса, что для опредѣленія амміака можно воспользоваться той жидкостью, которая остается въ колбочкѣ послѣ окисленія перегноя хромовой кислотой. Для почвъ, бѣдныхъ селитрами и хлористыми солями, получаемые при этомъ результаты совершенно тождественны съ получаемыми по способу Кьельдаля, окисленіе же здѣсь совершается быстрѣе и несравненно проще, чѣмъ по способу Кьельдаля. Если хотятъ сдѣлать опредѣленіе амміака отдѣльно отъ опредѣленія гумуса, то поступаютъ почти такъ же, какъ и при послѣднемъ. Навѣску почвы (5—10 гр.) въ небольшой колбочкѣ (150—200 куб. сант.) обливаютъ 20 куб. с. воды и 30 куб. с. крѣпкой сѣрной кислоты и при слабомъ подогрѣваніи подбрасываютъ малыми порціями хромовый ангидридъ, пока не окажется его избытокъ (жидкость, дотолѣ зеленая, побурѣетъ, прекратится выдѣленіе газовъ). Прокипятивши еще нѣсколько минутъ, жидкости даютъ нѣсколько отстояться, сливаютъ съ осадка въ перегонную колбу, 4—5 разъ промываютъ осадокъ водою, сливаніемъ, прибавляютъ четверной объемъ ѣдкаго натра противъ сѣрной кислоты (120 к. с.) и отгоняютъ амміакъ по-обыкновенному безъ прибавки цинковой пыли.

Всѣ матеріалы, употребляемые при опредѣленіи амміака, должны быть свободны не только отъ него, но и отъ азотной кислоты и окисловъ азота (напр., сѣрная кислота), ибо и они при нагрѣваніи съ почвой, а равно при дѣйствіи цинковой пыли (выдѣляющимся водородомъ) будутъ переведены въ амміакъ.

Для контроля и, если окажется нужнымъ, для поправки, имѣющимся матеріаламъ необходимо произвести испытаніе совершенно въ тѣхъ же условіяхъ и количествахъ, какъ и при дѣйствительномъ опредѣленіи. Т.-е. нужно въ перегонную колбу взять извѣстный объемъ крѣпкой сѣрной кислоты, разбавленной надлежащимъ количествомъ воды, прибавить четверной объемъ ѣдкаго натра, щепотку цинковой пыли, произвести отгонку 100—150 к. и, прибавивши розоловой кислоты, опредѣлить титрованіемъ количество оказавшагося въ перегонѣ амміака. При опредѣленіи въ почвѣ найденное количество амміака соотвѣтственно нужно уменьшить.

При рѣшеніи тонкихъ вопросовъ о приходѣ и расходѣ азота въ почвахъ въ теченіе извѣстнаго времени подъ вліяніемъ обработки, растительности, отъ атмосферныхъ осадковъ, отъ внесенія удобренія и т. п., когда даже ничтожныя колебанія въ количествѣ азота при двухъ послѣдовательныхъ опредѣленіяхъ играютъ значительную роль при выводѣ тѣхъ или другихъ заключеній, нужно принять всѣ мѣры къ устраненію могущихъ быть ошибокъ, прибѣгать къ помощи наиболѣе точныхъ методовъ опредѣленія азота. Въ этомъ случаѣ точнѣе производить опредѣленіе азота по Дюма, а если по Кьельдалю, то съ предосторожностями противъ могущей быть потери окисленнаго азота, т.-е. съ видоизмѣненіями, предложенными Іодлбауэромъ или Ферстеромъ.

Кромѣ того, при самомъ высушиваніи влажной почвы принимаютъ мѣры противъ могущей быть потери амміака (углекислаго аммонія). Съ этою цѣлью высушиваніе производятъ въ сосудахъ съ широкимъ плоскимъ дномъ (коническихъ колбахъ), куда кладутъ 100—500 граммовъ почвы, только-что взятой съ опытнаго участка или изъ горшка, въ которомъ производился опытъ. Колбу соединяютъ съ холодильникомъ, другой конецъ котораго соединенъ съ приборомъ для поглощенія амміака (куда влитъ опредѣленный объемъ титрованной сѣрной кислоты), а этотъ послѣдній — съ воздушнымъ насосомъ. Колбу въ теченіе 2—3 дней нагрѣваютъ въ кипящей водѣ, выкачивая изъ нея воздухъ насосомъ. Для ускоренія высушиванія чрезъ колбу подъ конецъ можно протягивать сухой, лишенный амміака воздухъ.

Высушенная такимъ способомъ почва сохраняется въ плотно закрывающейся банкѣ; отъ нея за одинъ разъ отвѣшиваютъ понѣскольку пробъ для тѣхъ или другихъ опредѣленій.

Для характеристики почвы, въ частности—азотистыхъ почвенныхъ веществъ, насколько они полезны и доступны растеніямъ,— на конгрессѣ агрикультуръ-химиковъ въ Чикаго, въ 1893 году, принято опредѣлять *дѣятельный азотъ*. Подъ этимъ названіемъ принято было понимать тотъ азотъ почвы, который наиболѣе легко доступенъ растеніямъ, который въ ближайшее время можетъ оказаться въ такой формѣ, что можетъ быть усвоенъ растеніями, именно: азотъ нитратовъ, азотъ амміачный и та часть органическаго азота, которая наиболѣе легко отщепляется и переходитъ въ амміакъ при кипяченіи со щелочами (азотъ амидный, см. ранѣе). Для опредѣленія за одинъ разъ всего азота этихъ видовъ сначала производятъ возстановленіе нитратовъ амальгамою натрія, а потомъ кипятятъ почву со щелочами и собираютъ выдѣляющійся амміакъ.

Для опредѣленія *дѣятельнаго* азота около 50 гр. почвы растираютъ въ ступкѣ съ небольшимъ количествомъ воды, смываютъ въ колбу водою (ок. 200 куб. с.), прибавляютъ 25 куб. с. жидкой амальгамы натрія (5%-й) и сильно взбалтываютъ, чтобы разбить амальгаму въ мелкіе шарики. Колбу закрываютъ пробкой съ обратно поставленнымъ холодильникомъ и оставляютъ на сутки, отъ времени до времени взбалтывая. Затѣмъ приливаютъ еще 50 куб. с. известковаго молока, отгоняютъ 100 куб. с. въ пріемникъ съ титрованной сѣрной кислотой и опредѣляютъ амміакъ титрованіемъ, употребляя индикаторомъ диметилъ-оранжъ. Если въ дистиллятѣ количество амміака ничтожно, то его опредѣляютъ колориметрически реактивомъ Несслера.

Объ опредѣленіи „*дѣятельнаго*“ азота по способу проф. Богданова см. ст.: Опред. плодородія почвъ.

Опредѣленіе амміака въ почвахъ.

Точныхъ методовъ для опредѣленія амміака въ почвахъ нѣтъ— не потому, чтобы опредѣленіе его представляло какія-либо затрудненія, а потому, что при всѣхъ практикуемыхъ способахъ невозможно уберечься отъ того, чтобы не затронуть азотистыхъ органическихъ (перегнойныхъ) веществъ, — чтобы въ амміакъ не перешла нѣкоторая часть азота амиднаго.

Наиболѣе простой *способъ опредѣленія амміака — по Буссенго*; онъ состоитъ въ кипяченіи почвы съ прокаленной магнезіей. Магнезія выбирается для вытѣсненія амміака изъ амміачныхъ солей почвы, какъ вещество наименѣе энергичное, наименѣе способное воздѣйствовать на амиды; тѣмъ не менѣе, при опредѣленіи амміака по этому способу для почвъ сильно перегнойныхъ, черноземныхъ получаются слишкомъ высокія цифры; значитъ магнезія не остается безъ вліянія на амиды, — отчасти разлагаетъ ихъ. Поэтому этотъ способъ примѣняется только при опредѣленіи амміака въ почвахъ бѣдныхъ перегноемъ; въ черноземахъ же опредѣленіе производятъ по ниже описываемому способу Шлезинга.

Такъ какъ амміака въ почвахъ бываетъ очень мало, то для опредѣленія его по Буссенго берется почвы не менѣе 200 граммовъ; въ объемистой колбѣ она обливается 500 куб. с. воды, прибавляется сюда же 5 граммовъ свѣжепрокаленной магнезіи и подвергается перегонкѣ лучше всего съ паромъ (какъ на стр. 293). Собираются первые 200 куб. с. дистиллята въ титрованную сѣрную кислоту, и амміакъ опредѣляется по описанному раньше.

Опредѣленіе по способу Шлёзинга отличается отъ предыдущаго тѣмъ, что амміакъ предварительно извлекается изъ почвы слабой соляной кислотой, которая вытѣсняетъ перегнойныя кислоты изъ соединенія съ нимъ, уничтожаетъ способность почвъ задерживать амміакъ. Изъ вытяжки амміакъ отгоняется опять-таки съ магнезіей.

Для опредѣленія амміака по Шлёзингу берутъ такое количество воздушно-сухой почвы, которое бы отвѣчало точно 100 граммамъ сухой. Въ колбѣ или въ высокой склянкѣ съ притертой пробкой почву обливаютъ 50-ю кубическими сантиметрами слабой соляной кислоты (1 часть крѣпкой кислоты на 4 части воды, т.-е. примѣрно 5—7 % HCl), а затѣмъ такое количество дистиллированной воды, чтобы всей жидкости вмѣстѣ съ гигроскопической водой было ровно 400 куб. сант. Въ случаѣ сильно известковыхъ почвъ сначала разлагаютъ углекислую известь соляною кислотою, приливая ее изъ бюретки до прекращенія выдѣленія углекислаго газа,—до полученія ясно кислаго раствора. Замѣтивъ количество израсходованной соляной кислоты, прибавляютъ ея еще 50 куб. сант., затѣмъ воды столько, чтобы всей жидкости и теперь было точно 400 куб. сант.

Хорошо переболтавши, даютъ жидкости отстояться, сливаютъ сифономъ, сколько возможно слить безъ взмучиванія осадка, фильтруютъ чрезъ сухой складчатый фильтръ и измѣряютъ объемъ экстракта. На каждые 100 куб. с. экстракта (отвѣчающіе 25 гр. почвы) прибавляютъ въ перегонную колбу $1^1/_2$—2 грамма прокаленной магнезіи и подвергаютъ перегонкѣ.

Такъ какъ соединенія амиднаго характера большею частью легко растворимы въ кислыхъ жидкостяхъ, то часть ихъ непремѣнно должна перейти въ соляно-кислую вытяжку, а при перегонкѣ съ магнезіей освободить по крайней мѣрѣ часть своего азота въ видѣ амміака. Такимъ образомъ и здѣсь не устраняется та же ошибка, что и въ способѣ Буссенго, если только она происходитъ отъ разложенія амидовъ. Но количество получаемаго при этомъ способѣ амміака всегда меньше, чѣмъ по Буссенго, слѣдовательно и ошибка меньше.

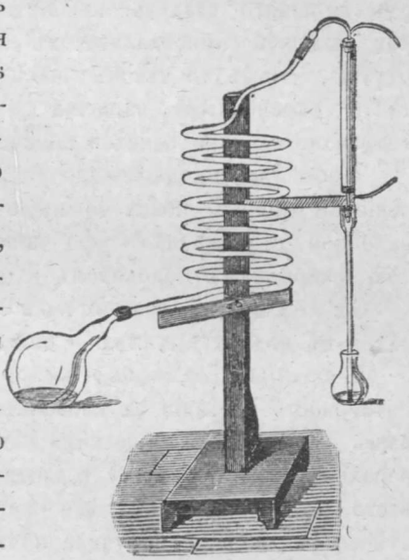


Рис. 11. Приборъ для опредѣленія амміака по Шлезингу.

Въ виду того, что даже чистая вода, а тѣмъ болѣе горячая амміачная жидкость разъѣдаютъ стекло при проходѣ чрезъ холодильникъ,—извлекаютъ изъ него щелочи, Шлёзингъ для предупрежденія происходящей отъ того ошибки при опредѣленіи малыхъ количествъ амміака употребляетъ особый приборъ, состоящій изъ вертикально поставленнаго змѣевика, приготовленнаго изъ широкой стеклянной трубки; чрезъ него проходятъ водяные пары съ амміакомъ изъ перегонной колбы; охлаждаясь, большая часть паровъ сгущается въ воду и стекаетъ обратно въ колбу, амміакъ же съ небольшимъ количествомъ водяныхъ паровъ проходитъ далѣе и поступаетъ въ вертикально поставленный холодильникъ съ внутренней платиновой узенькой трубочкой, а затѣмъ въ пріемникъ съ титрованной сѣрной кислотой (Grandeau, Traité d'analyse des matières agricoles, T. I, p. 55, 1897 г.)

Другой методъ Шлёзинга состоитъ въ выдѣленіи амміака ѣдкою щелочью *при обыкновенной температурѣ*, чтобы не затронуть органическихъ (амидныхъ) азотистыхъ соединеній. При этомъ методѣ около 50 гр. воздушно-сухой почвы насыпаютъ тонкимъ слоемъ на большое часовое стекло или въ чашку съ плоскимъ дномъ; надъ почвой на стеклянномъ треножникѣ помѣщаютъ чашечку съ опредѣленнымъ объемомъ титрованной сѣрной кислоты. Почву смачиваютъ крѣпкимъ холоднымъ растворомъ (40 куб. с.) ѣдкаго натра и тотчасъ же закрываютъ стекляннымъ колпакомъ. Для того, чтобы какъ можно лучше изолировать отъ внѣшняго воздуха, приборъ ставится на большую тарелку или большой кристаллизаторъ и по краю колокола заливается ртутью. Чрезъ 48 часовъ выдѣленіе и поглощеніе амміака считается оконченнымъ, чашечка съ сѣрной кислотой вынимается и титрованіемъ опредѣляется количество поглощеннаго амміака.

Чтобы узнать, произошло ли полное выдѣленіе амміака въ теченіе 48 часовъ, почву со щелочью перемѣшиваютъ стеклянной палочкой, ставятъ надъ нею чашечку со свѣжею сѣрною кислотою, закрываютъ колоколомъ и оставляютъ еще на двое сутокъ.

Опредѣленіе азотной кислоты въ почвѣ производится въ водной вытяжкѣ и описано на стр. 186.

Источники связаннаго азота въ почвахъ. Если принять, что потребность растеній въ связанномъ азотѣ удовлетворяется главнымъ образомъ органическими азотистыми веществами почвъ послѣ перехода ихъ въ амміакъ и азотную кислоту, то первоисточникомъ всего почвеннаго азота все же нужно считать атмосферу: изъ атмосферы впервые получила почва и продолжаетъ получать нѣкоторое количество азотисто-и азотноамміачной соли.

Азотная и азотистая кислоты, а одновременно съ ними и амміакъ, образуются въ воздухѣ во время грозъ; это подтверждается какъ прямыми опытами пропусканія электрическихъ искръ чрезъ воздухъ, насыщенный водяными парами (бѣлый дымокъ азотисто-амміачной соли), такъ и тѣмъ, что метеорные осадки тѣхъ мѣстъ, гдѣ не бываетъ грозъ (на высокихъ горахъ), не содержатъ азотной кислоты. Азотная кислота образуется въ воздухѣ также при процессахъ горѣнія и окисленія какъ органическихъ, такъ и неорганическихъ веществъ.

И амміакъ образуется и попадаетъ въ воздухъ не только отъ

гніенія органическихъ веществъ и электричества (особенно при тихомъ разрядѣ), но и при процессахъ окисленія (желѣза и т. п.) и горѣнія (магнія); выдѣляется при вулканическихъ изверженіяхъ, выдѣляется изъ трещинъ земли (въ суффоніяхъ). Изъ воздуха азотная, азотистая кислоты и амміакъ падаютъ на землю вмѣстѣ съ атмосферными осадками. Въ снѣгу и дождевой водѣ окисленнаго азота обыкновенно гораздо меньше, чѣмъ амміачнаго (въ такомъ случаѣ часть амміака бываетъ въ видѣ углекислой соли), потому что амміака не столько образуется въ воздухѣ при грозахъ, сколько поднимается съ земли и изъ морской воды. Случается, что въ дождевой водѣ оказывается больше азотной кислоты, чѣмъ амміака, но весьма рѣдко.

Количество азотной кислоты въ атмосферныхъ осадкахъ измѣнчиво по временамъ года, больше всего, конечно, лѣтомъ во время грозы; но оно очень невелико, самое большее 1—2 милиграмма на литръ дождевой воды, а чаще только сотыя доли милиграмма.

Амміака въ дождевой водѣ значительно больше, особенно въ началѣ дождя, — до 5—6 миллиграммовъ на литръ; но большая часть этого амміака, какъ сказано, земного, а не атмосфернаго происхожденія, т. е. образовался этотъ амміакъ на землѣ или въ водѣ (морей) отъ гніенія органическихъ азотистыхъ веществъ. Поэтому-то въ дождевой водѣ близъ населенныхъ мѣстъ (а равно и въ воздухѣ) всегда амміака больше, чѣмъ въ дождевой водѣ и въ воздухѣ полей и лѣсовъ. Замѣчательно, что въ холодное время года въ дождевой водѣ и снѣгѣ больше оказывается амміака, чѣмъ въ теплое или жаркое, хотя въ жаркихъ странахъ (подъ тропиками) амміака въ дождевой водѣ больше, чѣмъ въ странахъ умѣренныхъ.

Для практическаго сельскаго хозяйства, конечно, весьма важны количества связаннаго азота, получаемаго почвами съ атмосферными осадками. Оказывается, что количества эти невелики и при томъ—весьма неодинаковы для различныхъ мѣстъ земного шара. Прежде всего количества эти зависятъ отъ количества атмосферныхъ осадковъ, выпадающихъ въ теченіе года въ данномъ мѣстѣ; далѣе зависятъ отъ высоты мѣста, отъ географическаго положенія его, отъ близости или удаленности отъ моря и поселеній, отъ направленія господствующихъ вѣтровъ и пр.

Чтобы имѣть нѣкоторое представленіе какъ о количествѣ связаннаго азота, получаемаго почвами съ атмосферными осадками, такъ и о размѣрахъ колебаній въ этомъ отношеніи, приведемъ цифры, полученныя на нѣкоторыхъ западно-европейскихъ станціяхъ, перечисленныя въ фунтахъ на десятину въ теченіе года: (среднее за нѣсколько лѣтъ).

Проскау	62.7	фунта
Регенвальдъ	41.1	„
Монсури	35.2	„
Ротамстедтъ	19.6	„
Кошау	6.5	„

Въ Копенгагенѣ по опредѣленіямъ Туксена, количества эти столь ничтожны, что ихъ не стоитъ принимать во вниманіе.

Въ Россіи такія опредѣленія производились на Плотянской с. хоз. станціи въ 1900–1902 годахъ, при чемъ найдено: при очень большихъ мѣсячныхъ колебаніяхъ количества амміачнаго азота въ осадкахъ почти всегда разъ въ 50—100 были больше количествъ окисленнаго азота. Среднее содержаніе въ 1 литрѣ за годъ амміачнаго около 0,7 милигр., окисленнаго=0.012 т. д. Общее количество на десятину за годъ=11.2 фунта.

Помимо осадковъ, почвы способны прямо извлекать изъ воздуха постоянно присутствующій въ немъ амміакъ. Сколько получаютъ почвы азота этимъ путемъ, учесть еще труднѣе,—можетъ быть меньше, а можетъ быть и больше, чѣмъ при посредствѣ осадковъ: величина поглощенія зависитъ прежде всего отъ содержанія амміака въ окружающемъ воздухѣ, а потомъ—отъ свойствъ самой почвы.

Количества амміака въ воздухѣ, въ зависимости отъ положенія и высоты мѣстности, отъ температуры, влажности воздуха и пр., весьма неодинакововы, но въ общемъ очень невелики, не болѣе 1—2 миллиграммовъ на кубическій метръ въ долинахъ и не болѣе 5 миллигр. на горахъ. Но почвы весьма энергично могутъ извлекать его изъ атмосферы не только благодаря присутствію въ нихъ кислыхъ веществъ, какъ перегнойныя кислоты, но и многихъ совершенно нейтральныхъ. Изъ веществъ, обладающихъ особою способностью поглощать амміакъ, извѣстны: гипсъ, глина, водная окись желѣза и красный желѣзнякъ; ею обладаютъ и всѣ пористыя

тѣла, и не только такія, какъ уголь, торфъ и т. п., но даже такія, какъ асбестъ и чистый песокъ (Фарадей). Слѣдовательно, чѣмъ почва будетъ мельче и чѣмъ богаче указанными веществами, тѣмъ больше она будетъ извлекать амміака изъ воздуха.

Далѣе, нѣкоторое количество свободнаго азота переводится въ связанное состояніе самими растеніями и послѣ смерти ихъ и перегниванія увеличиваетъ запасъ азота въ почвахъ. Какъ было уже упомянуто, этою способностью, насколько то извѣстно, обладаетъ только одна группа растеній—мотыльковыя. Само собою разумѣется, что обогащеніе почвъ азотомъ при помощи растеній и можетъ быть только тамъ, гдѣ произрастаютъ мотыльковыя, и оно будетъ тѣмъ значительнѣе, чѣмъ больше мотыльковыхъ, чѣмъ роскошнѣе ихъ развитіе. Найдено, что наиболѣе сильное поглощеніе свободнаго азота мотыльковыми происходитъ при наиболѣе роскошномъ ихъ развитіи, вызываемомъ изобиліемъ минеральной пищи, изобиліемъ доступныхъ каліевыхъ, фосфорнокислыхъ, известковыхъ и проч. минеральныхъ солей при недостаткѣ азотистыхъ веществъ въ почвѣ. Количество связываемаго азота мотыльковыми при наиболѣе благопріятныхъ условіяхъ можетъ достигать весьма значительныхъ размѣровъ,—до 5 и даже 10 пудовъ на десятину въ теченіе одного вегетаціоннаго періода, разумѣется—сплошнымъ посѣвомъ какого-либо мотыльковаго (вика, люпины, эспарцетъ и нѣкоторыя другія). Въ естественныхъ условіяхъ, когда мотыльковыя только разсѣяны между другими растеніями, связываніе свободнаго азота и обогащеніе имъ почвы можетъ происходитъ только въ очень скромныхъ размѣрахъ.

Наконецъ, и сами почвы, кажется, обладаютъ способностью поглощать и переводить въ связанное состояніе нѣкоторыя количества свободнаго азота атмосферы или подъ вліяніемъ населяющихъ ихъ микроорганизмовъ (Бертело), а можетъ быть и вслѣдствіе совершающихся въ ней окислительныхъ процессовъ, а также—подъ вліяніемъ тихаго разряда атмосфернаго электричества и пр.

Какъ ни малы количества азота, получаемыя почвами каждымъ въ отдѣльности изъ указанныхъ путей изъ запаса свободнаго азота, въ суммѣ могутъ составиться величины уже довольно значительныя. Если же присоединить сюда и тотъ амміакъ, который, какъ продуктъ разрушенія органическихъ веществъ, всегда присутствуетъ въ воздухѣ и возвращается въ почву или вмѣстѣ

съ дождями, или прямо поглощается ею, то количества азота, получаемаго почвами изъ атмосферы, окажутся настолько значительными, что въ состояніи пропитать иногда очень роскошную растительность даже на такихъ мѣстахъ, какъ на лугахъ напримѣръ, куда почти никогда и ничего не прибавляютъ, а напротивъ—ежегодно отчуждаютъ большія массы растительныхъ веществъ и и вмѣстѣ съ ними—значительныя количества азота (до 6—8—10 пудовъ съ десятины, смотря по урожаю). Понятно, если бы вся эта масса азота, получаемая изъ года въ годъ изъ атмосферы, оставалась бы послѣ смерти растеній въ почвахъ, насколько быстро происходило бы въ нихъ накопленіе азотистыхъ веществъ и какія бы массы его могли скопиться въ теченіе вѣковъ. Но благодаря процессамъ нитрификаціи весь или большая часть получаемаго почвами азота переходитъ въ легкоподвижную форму и извлекается изъ нея тѣми же атмосферными водами. Только мѣстами, гдѣ или процессы нитрификаціи не столь интенсивны, что не успѣваютъ перевести въ подвижную форму весь приростъ азота, или тамъ, гдѣ атмосферныхъ осадковъ такъ мало, что не успѣваетъ вымываться вся образовавшаяся азотная кислота—происходитъ накопленіе тѣхъ или другихъ азотистыхъ веществъ. Въ громадномъ же большинствѣ прибыль приблизительно равна убыли, и значительнаго накопленія не происходитъ.

Такъ какъ та часть азотной кислоты, которая не успѣваетъ поглотиться растеніями, вымывается изъ почвъ, а происходящая отъ того убыль азота пополняется изъ атмосферы, то по количеству вымываемаго азота можно приблизительно судить какъ о количествѣ воспринимаемаго изъ атмосферы, такъ и объ интенсивности нитрифицирующихъ процессовъ. Какъ грандіозны эти величины, можно судить изъ того, что однимъ Ниломъ, напр., въ теченіе сутокъ въ среднемъ уносится въ море болѣе 60 тысячъ пудовъ селитры. Очевидно, что изъ почвы въ теченіе года вымываются водою и уносятся въ ручьи, рѣки и моря громадныя количества азотнокислыхъ солей. Но въ морской водѣ не замѣчается особого ихъ скопленія,—не нитратный, а амміачный азотъ преобладаетъ тамъ (до 0.3 миллиграмма въ литрѣ), благодаря денитрификаціи. Этотъ азотъ не остается тамъ, не пропадаетъ безслѣдно для почвы, а возвращается опять въ почвы именно въ видѣ углекислаго амміака, ибо приносимая съ материковъ азотная

кислота въ моряхъ и океанахъ частью служитъ для питанія водорослей, но въ болѣе значительной части превращается въ амміакъ. Благодаря ли составу морской воды, не благопріятствующему жизни нитрифицирующихъ организмовъ (нитрифицирующіе организмы въ моряхъ живутъ только вблизи береговъ), благодаря ли недостатку кислорода, особенно на болѣе или менѣе значительныхъ глубинахъ, въ моряхъ процессы возстановленія значительно преобладаютъ надъ процессами окислительными, результатомъ чего и является возстановленіе азотной кислоты въ амміакъ. Испаряясь изъ морской воды въ видѣ углекислой соли, этотъ амміакъ вѣтрами разносится повсюду, частью вмѣстѣ съ дождями падаетъ на землю, частью прямо поглощается почвами. Такимъ образомъ нѣкоторая часть азота оказывается въ постоянномъ круговоротѣ и поддерживаетъ нѣкоторое равновѣсіе связаннаго азота въ почвахъ.

Но разъ доказанъ переходъ свободнаго азота въ связанное состояніе (при грозахъ, при окислительныхъ процессахъ, дѣятельностью микроорганизмовъ въ растеніяхъ и пр.), то равновѣсія въ количествѣ связаннаго азота уже предполагать нельзя, а нужно ждать постояннаго возрастанія его на счетъ азота свободнаго, если только въ природѣ не совершается обратныхъ процессовъ,—перехода связаннаго азота въ свободное состояніе. Такіе процессы есть и они совершаются постоянно.

Во 1-хъ, при сжиганіи органическихъ веществъ только небольшая часть заключающагося въ нихъ азота выдѣляется въ связанномъ видѣ,—въ видѣ амміака, большая же часть переходитъ въ свободное состояніе.

Во 2-хъ, при гніеніи органическихъ веществъ точно такъ же часть связаннаго азота дѣлается свободной. Это освобожденіе приписывается двумъ причинамъ; изъ нихъ одна будетъ химическаго характера, другая—чисто біологическая. Было указано, что при гніеніи органическихъ азотистыхъ веществъ дѣятельностью многихъ видовъ микроорганизмовъ происходитъ рядъ превращеній азотистыхъ органическихъ веществъ, при чемъ послѣдними стадіями являются амміакъ, азотистая и наконецъ азотная кислота. Если образованіе азотистой кислоты происходитъ при недостаткѣ основаній для ея насыщенія или вообще во всѣхъ тѣхъ случаяхъ, когда азотистая кислота въ присутствіи амміака или амидовъ

окажется свободной, напримѣръ—отъ дѣйствія углекислоты на азотистокислыя соли (Дитцль), непремѣнно должно наступить взаимодѣйствіе между ними, результатомъ чего и будетъ выдѣленіе азота въ свободномъ видѣ:

$$HNO_2 + NH_3 = 2H_2O + N_2.$$

$$HNO_2 + C_5H_{10}NH_2CO_2H = H_2O + C_5H_{10}OHCO_2H + N_2$$

лейцинъ — лейциновая кислота

Съ конца пятидесятыхъ годовъ стало точно извѣстно, что при храненіи навоза часть азота изъ него выдѣляется въ свободномъ видѣ, и тогда же стало извѣстно, что причины этого выдѣленія — микроорганизмы. Давно уже было замѣчено (Рейзе, Шлезингомъ и др.), что значительно больше выдѣляется азота изъ навоза въ томъ случаѣ, когда доступъ воздуха въ массу его ограниченъ; это выдѣленіе приписывали анаэробнымъ бактеріямъ, а для предохраненія навоза отъ потери азота—наиболѣе цѣнной составной части этого удобренія,—предлагались совѣты держать навозъ болѣе рыхлымъ,—перелопачивать его. Но послѣднее время (95—96 г.) въ конскомъ навозѣ найдено нѣсколько микроорганизмовъ, разлагающихъ селитру съ выдѣленіемъ свободнаго азота, какъ анаэробныхъ, такъ и аэробныхъ и наконецъ даже такихъ, которые не выдѣляютъ азота въ отдѣльности другъ отъ друга, а дѣйствуютъ только совокупными силами. Разумѣется, тѣ же или подобные микроорганизмы присутствуютъ и въ другихъ гніющихъ веществахъ и точно такъ же разлагаютъ нитраты, (а по всей вѣроятности и другія азотистыя соединенія) съ выдѣленіемъ свободнаго азота; такіе организмы несомнѣнно присутствуютъ и въ почвахъ и производятъ обѣднѣніе ея азотомъ.

Такимъ образомъ, въ однихъ случаяхъ, благодаря однимъ химическимъ процессамъ, однимъ микроорганизмамъ происходитъ обогащеніе почвъ связаннымъ азотомъ; другіе процессы, другіе микроорганизмы производятъ обѣднѣніе ея. Въ разныхъ мѣстахъ, при различныхъ климатическихъ и атмосферическихъ условіяхъ, въ зависимости отъ состава и свойствъ почвы, отъ культуры и рода воздѣлываемыхъ растеній, отъ преобладанія то тѣхъ, то другихъ микроорганизмовъ, перевѣсъ можетъ быть то на той, то на другой сторонѣ,—количество связаннаго азота можетъ то возростать, то убывать.

Опредѣленіе гигроскопической воды.

Гигроскопическая или механически удерживаемая почвою вода опредѣляется обыкновенно простымъ высушиваніемъ 2—3 граммовъ воздушно-сухой почвы въ обыкновенномъ сушильномъ шкафу при температурѣ 100—105° до постоянства въ вѣсѣ. Образчикъ почвы ствѣшиваютъ и сушатъ или въ тиглѣ (платиновомъ или фарфоровомъ), или въ легкихъ стеклянныхъ стаканчикахъ, закрываемыхъ пришлифованными крышечками.

Продолжительность высушиванія зависитъ отъ характера почвы: песчаныя высушиваются въ 3 — 4 часа, сильно перегнойныя требуютъ многихъ часовъ. Обыкновенно такія почвы сушатъ безъ перерыва въ теченіе 5 — 6 часовъ, даютъ охладиться въ эксикаторѣ и взвѣшиваютъ (въ закрытой посудѣ). Вновь ставятъ открытый тигель или стаканчикъ въ сушильный шкафъ, нагрѣтый уже до надлежащей температуры, иначе въ первое время, пока сушилка не нагрѣется, почва можетъ поглотить нѣкоторое количество водяныхъ паровъ. Затѣмъ производятъ взвѣшиванія чрезъ каждые два часа (и даже чрезъ 3—4 часа для торфяныхъ почвъ), пока вѣсъ не перестанетъ убывать. Подъ конецъ сушенія для сильно перегнойныхъ почвъ обыкновенно замѣчается прибыль, зависящая отъ окисленія органическаго вещества. Конечно, окисленіе происходитъ съ самаго начала сушенія, вмѣстѣ съ тѣмъ происходитъ увеличеніе вѣса, но оно незамѣтно вслѣдствіе удаленія воды.

По причинѣ окисленія находимый % воды обыкновенно ниже, чѣмъ слѣдуетъ. Чтобы избѣжать при сушеніи окисленія органическихъ веществъ и происходящей отъ того ошибки въ опредѣленіи воды, слѣдуетъ 1) не брать большихъ навѣсокъ при обыкновенномъ способѣ сушенія; или 2) производить сушеніе при обыкновенной температурѣ въ эксикаторѣ надъ сѣрною кислотою въ теченіе 5 — 7 дней въ разрѣженномъ при помощи насоса пространствѣ; или 3) сушить въ струѣ индиферентнаго газа, лучше въ струѣ сухого водорода, особенно подъ уменьшеннымъ давленіемъ.

Сушеніе одной пробы въ струѣ водорода удобно производить въ платиновой или фарфоровой лодочкѣ, которая помѣщается въ короткую стеклянную трубку, а эта послѣдняя вставляется въ сушильный шкафчикъ, имѣющій видъ продолговатаго ящика изъ

красной мѣди (15—20 сант. длины, 6—8 сант. ширины и высоты) на ножкахъ, въ концевыхъ стѣнкахъ котораго сдѣланы вырѣзы для вкладыванія трубки; ящичекъ закрывается крышкой съ отверстіемъ для вставленія термометра. Одинъ конецъ трубки соединяется съ разрѣжающимъ насосомъ, другой—съ очистительнымъ приборомъ для водорода, притокъ котораго регулируется или краномъ, или винтовымъ зажимомъ.

Для сушенія въ атмосферѣ водорода за разъ нѣсколькихъ пробъ можно устроить приборчикъ изъ обыкновеннаго эксикатора съ пришлифованной крышкой (эксикаторъ Шейблера), какъ то описано при сушеніи кормовыхъ веществъ.

Опредѣленіе химически связанной воды.

Химически связанная вода опредѣляется прокаливаніемъ 2—3 гр. почвы въ платиновомъ тиглѣ, при чемъ почва сначала нагрѣвается весьма слабо въ закрытомъ тиглѣ; когда же прекратится выдѣленіе паровъ и газовъ, тигель открываютъ, ставятъ его на треугольникѣ наклонно, наискось прикрываютъ крышкой (для усиленія тяги воздуха) и, постепенно усиливая жаръ, прокаливаютъ до полнаго выжиганія органическаго вещества; для облегченія выгоранія, отъ времени до времени почву перемѣшиваютъ платиновой проволочкой. Наконецъ, когда органическое вещество выгоритъ сполна, тигель ставятъ прямо, закрываютъ его крышкой и минутъ 15—20 накаливаютъ докрасна на обыкновенной газовой горѣлкѣ или лампѣ Берцеліуса.

При такомъ накаливаніи углекислыя соли кальція и магнія въ большей или меньшей степени разлагаются; для переведенія ихъ въ первоначальное состояніе почву послѣ прокаливанія смачиваютъ крѣпкимъ растворомъ углеамміачной соли, выпариваютъ досуха, сушатъ и прокаливаютъ столь слабо, чтобы дно тигля было едва красно; или же сушатъ до постояннаго вѣса при 150°. Послѣ взвѣшиванія обработку углеамміачною солью повторяютъ еще разъ или два до постояннаго вѣса. Проще, но хуже, окиси магнія и кальція переводятся въ углекислыя соли многократной прибавкой въ тигель углеамміачной соли въ кусочкахъ при весьма слабомъ прокаливаніи до постоянства въ вѣсѣ.

Количество химически связанной воды опредѣлится, если изъ общей потери отъ прокаливанія вычесть количество гумуса и гигроскопической воды.

Подъ химически связанной водой обыкновенно разумѣютъ ту воду, которая входитъ въ составъ водныхъ силикатовъ-цеолитовъ и глины. Такъ какъ отъ количества водныхъ силикатовъ зависятъ многія физическія и химическія свойства почвъ, напр., поглотительная способность, то опредѣленію химически связанной воды придаютъ весьма большое значеніе; по количеству ея, какъ то было говорено ранѣе (стр. 162), судятъ приблизительно о количествѣ цеолитовъ. Къ сожалѣнію, опредѣленіе химически связанной воды само только приблизительное. Во-1-хъ, перегнойныя кислоты, ихъ соли, а также гипсъ, водные глиноземъ и окись желѣза удерживаютъ воду (гигроскопическую) съ такою силою, что удалить ее сполна даже очень продолжительнымъ сушеніемъ при 105° не удается, и остатокъ ея въ почвѣ, слѣдовательно, увеличиваетъ собою количество химически связанной воды.

Во 2-хъ, какъ было уже говорено, при сушеніи происходитъ окисленіе органическихъ веществъ и происходящая отъ того ошибка опредѣленія гигроскопической воды вліяетъ на опредѣленіе воды химически связанной.

Въ 3-хъ. Вычисленіе количества гумуса по количеству углерода неточно, ибо содержаніе углерода въ различныхъ гуминовыхъ веществахъ колеблется въ значительныхъ предѣлахъ и принятое для такого вычисленія среднее содержаніе углерода въ 58% во многихъ случаяхъ можетъ оказаться слишкомъ низкимъ. Кромѣ того, часть углерода гуминовыхъ кислотъ остается въ соединеніи съ известью, входившею въ составъ гуминовыхъ солей.

Въ 4-хъ. При прокаливаніи происходитъ улетучиваніе амміачныхъ и разложеніе азотнокислыхъ солей, а также окисленіе солей закиси желѣза въ окись, сѣрнистыхъ металловъ въ сѣрнокислые, отчасти и потеря сѣры. Но зависящая отъ этихъ измѣненій ошибка очень невелика, такъ какъ въ почвахъ амміачныхъ и азотнокислыхъ солей обыкновенно бываетъ очень мало, закиси желѣза и сѣрнистыхъ металловъ въ культурныхъ почвахъ и совсѣмъ нѣтъ; кромѣ того, ошибка отъ окисленія закиси желѣза и сѣрнистыхъ металловъ до нѣкоторой степени можетъ ком-

пенсировать ошибку отъ разложенія амміачныхъ и азотнокислыхъ солей.

Въ 5-хъ. Въ случаѣ большого содержанія углекислыхъ кальція и магнія, образовавшіяся при прокаливаніи окиси сполна перевести въ углекислыя соли смачиваніемъ углеамміачною солью не удается, такъ какъ часть окисей можетъ сплавиться съ кремнекислотою. Въ этомъ случаѣ лучше въ отдѣльной пробѣ опредѣлить содержаніе углекислоты; въ другой пробѣ послѣ сжиганія органическаго вещества сильнымъ прокаливаніемъ на паяльномъ столѣ добиться полнаго удаленія углекислоты. Тогда изъ общей потери отъ прокаливанія при вычисленіи химически связанной воды вычитаютъ, кромѣ гумуса и гигроскопической воды, еще и количество углекислоты.

Въ случаяхъ присутствія большихъ количествъ закиси желѣза Кнопъ совѣтуетъ прокаленный остатокъ смѣшивать съ равнымъ, примѣрно, объемомъ щавелевой кислоты въ порошкѣ и, постепенно повышая температру, избытокъ ея удалить прокаливаніемъ; при этомъ окиси кальція и магнія перейдутъ въ углекислыя соли, окись же желѣза возстановится въ закись. Обработку щавелевой кислотой повторяютъ до постоянства въ вѣсѣ, но при этомъ нельзя избѣжать возстановленія и той части окиси желѣза, которая и прежде была окисью. Было бы лучше (если бы имѣлись точные методы) отдѣльнымъ опытомъ опредѣлить количество закиси желѣза, вычислить количество кислорода, присоединяющагося къ закиси при переходѣ въ окись, и это количество принять во вниманіе при вычисленіи химически связанной воды (увеличить имъ найденную потерю отъ прокаливанія).

Въ торфяныхъ почвахъ опредѣленіе химически связанной воды по потерѣ отъ прокаливанія совсѣмъ невозможно.

Опредѣленіе углекислоты, связанной съ основаніями.

Углекислота, CO_2, опредѣляется обыкновенно вытѣсненіемъ ея соляной, сѣрной или какой-либо другой, лучше нелетучей, кислотой (винной), поглощеніемъ щелочью (натристой известью) и взвѣшиваніемъ. Опредѣленіе производится въ приборчикѣ почти совершенно такомъ же, какой употребляется для опредѣленія гумуса мокрымъ путемъ.

Для опредѣленія углекислоты отвѣшиваютъ почвы отъ 5 до 50 граммовъ, смотря по содержанію углекислоты, что опредѣляется предварительной пробой: въ пробирку берутъ небольшое количество почвы, взбалтываютъ ее съ водой (для вытѣсненія воздуха) и прибавляютъ немного соляной кислоты; если будетъ происходить сильное выдѣленіе газа, то для опредѣленія углекислоты достаточно взять 5—10 грамм.; если шипѣніе слабо, но вполнѣ замѣтно (вспѣниваніе), то берутъ 20—30 граммовъ; если шипѣнія нѣтъ, а слышно только потрескиваніе при приближеніи отверстія пробирки къ уху, то нужно взять 50 гр., при чемъ отвѣшиваніе такихъ большихъ количествъ можно производить и на грубыхъ вѣсахъ съ точностью до 0,1 грамма.

Навѣску почвы помѣщаютъ въ колбочку (200—250 куб. сант.) обливаютъ водой (примѣрно 100 куб. сант.), лучше горячей, и кипятятъ нѣкоторое время для изгнанія поглощенной, но не связанной химически угольной кислоты *).

Послѣ кипяченія колбочку соединяютъ съ обратно поставленнымъ холодильникомъ, внутренняя трубка котораго имѣетъ 5—6 шариковъ. Чрезъ холодильникъ почти до дна колбочки проходитъ стеклянная трубочка отъ шариковой воронки съ краномъ, а въ самой верхней части холодильника есть боковой отростокъ для соединенія съ осушительнымъ приборчикомъ (кали-аппаратъ съ сѣрной кислотой), за которымъ слѣдуютъ двѣ трубочки съ натристой известью для задержанія углекислоты.

Тотчасъ послѣ соединенія колбочки съ холодильникомъ, осушительнымъ и поглотительнымъ приборами, изъ воронки съ краномъ приливаютъ понемногу слабую соляную кислоту при постоянномъ побалтываніи колбочки; въ скорости подливанія сообразуются съ быстротою выдѣленія газа: токъ углекислоты чрезъ осушительный приборъ долженъ быть таковъ, чтобы пузырьки газа можно было свободно считать. Если же углекислоты очень мало (почва не шипѣла и не пѣнилась), то сразу подливаютъ 20—30 куб. с. слабой кислоты (10% HCl).

Какъ скоро кислоты прилито достаточное количество, кранъ

*) Почвы, богатыя водной окисью желѣза, а также сильно перегнойныя, обладаютъ способностью поглощать изъ воздуха и стойко удерживать даже въ сухомъ состояніи довольно значительныя количества углекислоты, амміака и другихъ газовъ.

воронки закрываютъ, начинаютъ подогрѣвать колбочку (при постоянномъ побалтываніи) сначала весьма слабо, обводя вокругъ нея пламенемъ горѣлки или спиртовой лампочки, затѣмъ сильнѣе, и наконецъ до кипѣнія, опять сообразуясь съ токомъ газа чрезъ осушительный приборъ. Кипятятъ (весьма осторожно) до тѣхъ поръ, пока прекратится выдѣленіе газа (5—10 минутъ). Тогда прекращаютъ кипяченіе, въ отверстіе воронки вставляютъ трубочку съ натристой известью (или соединяютъ ее съ очистительнымъ, для задержанія углекислоты, приборчикомъ съ растворомъ КНО), открываютъ кранъ и начинаютъ при помощи аспиратора чрезъ весь приборъ протягивать очищенный отъ углекислоты воздухъ съ указанной выше скоростью. Для того, чтобы всю углекислоту перевести въ поглотительные приборы, нужно протянуть чрезъ приборъ, по крайней мѣрѣ, четверной—пятерной противъ емкости всего прибора объемъ воздуха, обыкновенно

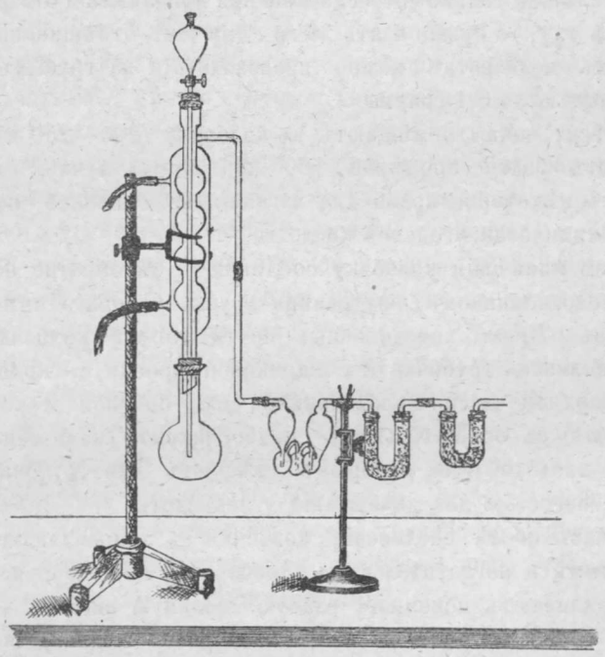


Рис. 11. Приборъ для опредѣленія CO_2 въ почвахъ.

1—2 литра (аспираторъ долженъ имѣть дѣленія по емкости), для полнаго извлеченія углекислоты изъ всѣхъ частей прибора и для перевода ея въ поглотительныя съ натристой известью трубки. Вотъ поэтому-то для помѣщенія почвы и разложенія карбонатовъ употребляютъ возможно маленькую колбочку, точно такъ же и всѣ другія части прибора должны быть возможно малыми. Въ противномъ случаѣ придется очень много и очень долго протягивать воздухъ.

Во избѣжаніе переноса хлористаго, а равно и фтористаго водорода въ поглотительные приборы токомъ газовъ, вмѣсто соляной кислоты совѣтуютъ употреблять нелетучія кислоты: слабую сѣрную кислоту (когда мало извести), или винную кислоту, или передъ осушительнымъ приборомъ помѣщать еще приборчикъ для задержанія хлористаго водорода, напримѣръ, трубочку съ желѣзными стружками или съ пучкомъ тонкихъ желѣзныхъ проволокъ, или маленькій приборчикъ съ растворомъ сѣрнокислаго серебра, или послѣ осушительнаго прибора U-образную трубочку съ кусками пемзы, пропитанной мѣднымъ купоросомъ и прокаленной. Но если холодильникъ хорошо охлаждается, взята не слишкомъ крѣпкая соляная кислота, токъ газовъ не быстръ, то всѣ эти приспособленія излишни, такъ какъ переноса хлористаго водорода не происходитъ: весь онъ вмѣстѣ съ парами воды задерживается вполнѣ холодильникомъ и обратно стекаетъ въ колбочку.

Разность вѣсовъ трубочекъ съ натристой известью и даетъ количество углекислоты. Трубочки снаряжаются точно такъ же, какъ это описано при опредѣленіи гумуса.

Въ почвахъ, богатыхъ углекислыми солями, углекислоту можно опредѣлить по объему въ приборахъ, по устройству сходныхъ съ азотометрами и называемыхъ кальциметрами, такъ какъ они употребляются для опредѣленія углекислаго кальція въ известнякахъ, мергеляхъ и т. п. Для анализа почвъ, бѣдныхъ карбонатами, такіе приборы совершенно непригодны.

Болѣе скорые способы опредѣленія углекислоты въ приборчикахъ Гейслера и подобныхъ (по разности вѣсовъ до и послѣ удаленія углекислоты) не точны и въ громадномъ большинствѣ случаевъ непримѣнимы къ почвамъ по малому содержанію въ нихъ углекислыхъ солей. По той же причинѣ непригоденъ и приборъ Мондезира, описанный у Грандо (Traité d'analyse des matières agricol.).

Опредѣленіе углекислыхъ извести и магнезіи.

Углекислота въ почвахъ связана съ различными основаніями, въ томъ числѣ иногда со щелочами, но главнымъ образомъ—съ известью, а также съ магнезіей. При допущеніи, что вся найденная углекислота связана была съ известью, по количеству углекислоты часто предлагается вычислять количество извести (CaO) черезъ умноженіе на 1.2727, или количество углекислой извести чрезъ умноженіе на 2.2727. Это болѣе или менѣе вѣрно для почвъ сильно известковыхъ и мергелистыхъ; для огромнаго же большинства почвъ глинистыхъ, суглинистыхъ, черноземовъ и пр. такое перечисленіе совершенно невѣрно, такъ какъ весьма часто въ почвахъ углекислоты содержатся только сотыя доли процента, тогда какъ извести почти постоянно бываетъ болѣе 0,5% и даже цѣлаго процента. Очевидно, что въ такомъ случаѣ известь соединена не съ углекислотою, а съ гуминовыми кислотами, кремнекислотой (въ видѣ водныхъ силикатовъ), сѣрной кислотой и пр.

Если въ почвѣ углекислыхъ солей много, то большая или меньшая доля углекислоты можетъ быть связана и съ магнезіей. Для опредѣленія количества углекислоты, связанной съ магнезіей, навѣску тонко измельченной почвы въ 2—5—10 гр., смотря по содержанію углекислыхъ солей, въ фарфоровой чашкѣ, покрытой вогнутымъ стекломъ, кипятятъ въ теченіе $^1/_2$ часа съ насыщеннымъ растворомъ азотноамміачной соли (по 20 куб. сант. на каждый граммъ почвы), отъ времени до времени добавляя испаряющуюся воду, дабы избѣжать выдѣленія кристалловъ азотнокислаго аммонія. При такомъ кипяченіи происходитъ реакція обмѣна между углекислыми солями и азотноамміачною солью, при чемъ углекислый кальцій и углекислый магній переходятъ въ азотнокислыя соли и растворяются, образующійся же углекислый аммоній улетучивается. Послѣ кипяченія даютъ осѣсть почвѣ, освѣтлѣвшую жидкость сливаютъ и фильтруютъ чрезъ нагрѣваемый водою или паромъ фильтръ. Кипяченіе съ азотноамміачною солью и сливаніе повторяютъ еще раза 2—3, наконецъ переносятъ почву на тотъ же фильтръ и промываютъ при нагрѣваніи горячимъ слабымъ растворомъ азотно-амміачной соли.

Изъ фильтрата, прибавивши нѣсколько капель амміака, при кипяченіи осаждаютъ известь щавелевоамміачною солью. Съ осадкомъ извести поступаютъ какъ описано при опредѣленіи извести въ солянокислой вытяжкѣ (стр. 108). Количество углекислой извести вычисляется чрезъ умноженіе найденнаго количества окиси (CaO) на 1.7857.

Къ фильтрату отъ щавелевокислой извести, сгущенному выпариваніемъ въ фарфоровой чашкѣ до половиннаго объема, по охлажденіи прибавляютъ $^1/_3$ объема 10% амміака и нужное количество фосфорноамміачнонатровой соли (послѣ отстаиванія проба на полноту осажденія въ части взятой жидкости магнезіальною смѣсью). Съ осадкомъ $MgNH_4PO_4.6$ aq. поступаютъ какъ описано на стр. 72. Изъ вѣса пирофосфорнаго магнія (послѣ прокаливанія) вычисляется количество магнезіи (MgO) чрезъ умноженіе на 0.36, или прямо количество углекислой магнезіи чрезъ умноженіе на 0,3964 ($MgCO_3=84$, $Mg_2P_2O_7=222$).

Такъ какъ при кипяченіи почвы съ азотноамміачною солью въ растворъ могутъ перейти нѣкоторыя количества извести и магнезіи изъ гуминовокислыхъ солей и водныхъ силикатовъ (цеолитовъ), то описанныя сейчасъ опредѣленія нужно считать приблизительными (см. поглотительную способность).

Изрѣдка въ почвахъ углекислота бываетъ въ соединеніи со щелочами, наичаще въ видѣ угленатровой или двууглекислой соли; въ такомъ случаѣ почва имѣетъ щелочную реакцію, очень вредную для растительности. Для обнаруженія щелочности почвы кусочекъ ея кладутъ на красную лакмусовую бумажку и смачиваютъ двумя-тремя каплями воды,—бумажка подъ кусочкомъ почвы синѣетъ въ случаѣ ничтожно малаго содержанія углекислыхъ щелочей, вокругъ кусочка появляется синее колечко.

Углекислота растеніями добывается не изъ почвы, а потому опредѣленіе количества углекислоты какъ свободной, такъ и связанной съ основаніями,—для земледѣлія не имѣетъ прямо никакого значенія. Но во многихъ другихъ отношеніяхъ нахожденіе большаго или меньшаго количества углекислыхъ солей и ихъ опредѣленіе представляется существенно важнымъ, напр. при рѣшеніи вопросовъ о цѣлесообразности или безполезности известкованія, а равно при примѣненіи другихъ минеральныхъ туковъ, особенно при удобреніи такъ называемыми стассфуртскими солями. Результаты удобренія этими солями иногда оказываются плачевными,

потому что онѣ (каинитъ = $K_2SO_4.MgSO_4.MgCl_2$. aq. и особенно карналитъ = $KCl.MgCl_2$. aq.) отчасти вслѣдствіе довольно легкой растворимости въ водѣ, а больше—по причинѣ содержанія вреднаго для растеній хлористаго магнія, могутъ погубить растенія, если въ почвѣ недостаетъ известковыхъ солей; при достаточномъ содержаніи сихъ послѣднихъ происходитъ обмѣнъ, результатомъ котораго оказывается быстро вымывающійся хлористый кальцій, и вредныя свойства уничтожаются.

При удобреніи суперфосфатами, имѣющими всегда кислую реакцію, большее или меньшее присутствіе въ почвахъ углекислыхъ солей не остается безъ вліянія на результаты удобренія; присутствіе углекислыхъ солей въ этомъ случаѣ даже полезно, но при удобренія фосфоритами вредно, такъ какъ углесоли мѣшаютъ растворяющему дѣйствію кислыхъ корневыхъ выдѣленій.

Наконецъ, скорость и направленіе процессовъ нитрификаціи въ значительной степени обусловливается присутствіемъ или отсутствіемъ углекислыхъ солей, а потому знаніе ихъ количествъ въ почвѣ имѣетъ большое значеніе при усиліяхъ измѣнить ихъ, направить эти процессы въ желаемую сторону. Было уже говорено, что нитрификація можетъ итти успѣшно только въ присутствіи углесолей, особенно—углекислаго магнія.

Опредѣленіе сѣры.

Сѣра—элементъ, безусловно необходимый для растеній, такъ какъ она оказывается непремѣнной составной частью важнѣйшихъ для жизни и развитія растеній—бѣлковыхъ веществъ, а потому ростъ растенія останавливается въ самомъ началѣ, если въ почвѣ или питательной средѣ недостаетъ сѣры въ видѣ соединеній, доступныхъ и пригодныхъ для ихъ питанія. Растительные бѣлки, правда, содержатъ немного сѣры, рѣдко болѣе одного процента, но зато сѣра содержится во многихъ другихъ веществахъ растеній: въ неорганизованныхъ ферментахъ (діастазъ, эмульсинъ), въ такъ называемыхъ горчичныхъ маслахъ (изородановые эѳиры—бутиловый, аллиловый и др.), луковичныхъ маслахъ (тіоэѳиры: сѣрнистый аллилъ, сѣрнистый винилъ). Цѣлыя группы растеній, цѣлыя семейства (напр. почти всѣ крестоцвѣтныя, многія зонтичныя и нѣкоторыя лилейныя) содержатъ подобныя масла въ довольно значительныхъ количествахъ.

Кромѣ сѣрнистыхъ органическихъ соединеній, сѣра встрѣчается въ растеніяхъ въ видѣ сѣрнокислыхъ солей (во многихъ морскихъ растеніяхъ, а также въ хвощахъ) почти постоянно присутствуютъ онѣ и въ сухопутныхъ растеніяхъ; при обработкѣ такихъ растеній горячей водой въ растворъ переходитъ нѣкоторое количество сѣрнокислыхъ солей.

Роль и значеніе сѣрнокислыхъ солей въ растеніяхъ неизвѣстны, но иногда они оказываются связанными съ органическими веществами: такъ въ сѣменахъ черной горчицы горчичное масло находится въ соединеніи съ глюкозой и съ сѣрнокислымъ каліемъ (въ видѣ глюкозида, называемаго мироново-кислымъ каліемъ = $=C_{10}H_{18}KNS_2O_{10}$).

Точное количество сѣры въ растеніяхъ опредѣляется очень трудно; обыкновенно высчитываютъ количество ея изъ количества сѣрнаго ангидрида въ золѣ; количество же послѣдняго въ золѣ различныхъ растеній колеблется отъ долей процента и почти до сорока процентовъ (въ морскихъ растеніяхъ), наичаще же 2—5 %, при чемъ наименьшее количество оказывается въ золѣ сѣмянъ (обыкновенно 1—2 %). Судя по имѣющимся даннымъ, собраннымъ Э. Вольфомъ, вообще можно сказать, что количество сѣрнаго ангидрида въ золѣ нерѣдко бываетъ равно количеству фосфорнаго ангидрида; а въ золѣ морскихъ растеній даже превышаетъ его (иногда въ 5—8 разъ); но въ золѣ большинства сухопутныхъ растеній фосфорнаго ангидрида больше, чѣмъ сѣрнаго; особенно значителенъ перевѣсъ фосфорнаго ангидрида надъ сѣрнымъ въ золѣ сѣмянъ: въ 10—30 разъ, а въ иныхъ случаяхъ даже 50 и болѣе разъ.

Въ растенія сѣра поступаетъ исключительно въ видѣ среднихъ сѣрнокислыхъ солей калія, натрія, кальція и пр. Въ опытахъ выращиванія въ искусственныхъ средахъ сѣра вводится всегда почти въ видѣ сѣрнокислаго магнія. Въ удобреніяхъ же вносится въ видѣ сѣрнокаліевой (каинитъ), сѣрноамміачной, сѣрнокальціевой (гипсъ, суперфосфатъ) солей. Всѣ соли низшихъ степеней окисленія (сѣрнисто- и сѣрноватистокислыя), а равно растворимые сѣрнистые металлы вредны для растеній.

Для образованія бѣлковыхъ веществъ, а равно горчичныхъ

маселъ и другихъ сѣрнистыхъ органическихъ соединеній окисленныя соединенія сѣры должны возстановиться. Гдѣ, въ какихъ частяхъ растеній происходитъ это возстановленіе, какіе процессы при этомъ совершаются, какіе переходы имѣютъ здѣсь мѣсто, оказываются ли здѣсь какія-нибудь промежуточныя вещества,— совсѣмъ неизвѣстно. Такъ какъ сѣрнокислыхъ солей растенія поглощаютъ изъ почвы гораздо больше того, чѣмъ требуется для образованія содержащихъ сѣру органическихъ соединеній, то можно предполагать, что сѣра и сѣрнокислыя соли выполняютъ въ растительныхъ организмахъ и другія функціи, но какія именно— неизвѣстно.

Въ почвахъ сѣра можетъ встрѣчаться и встрѣчается какъ свободная, такъ и въ видѣ различныхъ соединеній. Свободная (самородная) сѣра встрѣчается въ вулканическихъ мѣстностяхъ (почвы Сициліи, Италіи и др.). какъ продуктъ возстановленія сѣрнистаго газа сѣрнистымъ водородомъ. Но встрѣчается въ мѣстностяхъ и невулканическихъ (въ поволжскихъ губерніяхъ: Казанской, Симбирской, Самарской, на Кавказѣ, въ Закаспійской области и др.) по всей вѣроятности или какъ продуктъ возстановленія гипса (низшими организмами, органическими веществами), или какъ продуктъ неполнаго окисленія сѣрнаго колчедана.

Гораздо чаще сѣра находится въ почвахъ въ видѣ различныхъ соединеній. Во-1-хъ,—въ видѣ сѣрнистыхъ металловъ, чаще всего—въ видѣ сѣрнаго колчедана, но вообще очень рѣдко.

Во-2-хъ,—въ видѣ сѣрнокислыхъ солей кальція, магнія, щелочей и желѣза (соль закиси). Изъ нихъ послѣдняя—желѣзный купоросъ,—какъ было уже говорено, встрѣчается въ почвахъ болотныхъ, торфяныхъ—какъ продуктъ окисленія сѣрнаго колчедана. Другія сѣрнокислыя соли: сѣрнокислый магній, сѣрнокислый натръ,—въ болѣе или менѣе значительныхъ количествахъ присутствуютъ въ нѣкоторыхъ солончакахъ и въ нѣкоторыхъ почвахъ Астраханской губ., Закавказья, Минусинскаго округа и нѣкоторыхъ другихъ мѣстахъ Западной Сибири. Въ обыкновенныхъ почвахъ если и присутствуютъ, то въ самыхъ ничтожныхъ количествахъ, такъ какъ легко вымываются водою. Въ наибольшемъ количествѣ въ почвахъ предполагается гипсъ какъ соль наиболѣе трудно растворимая; принято даже считать, что вся сѣрная кислота почвы находится въ нихъ въ видѣ гипса, поэтому, по количеству ея (SO_3), умножая на 2.15, обыкновенно высчитываютъ количество въ почвахъ гипса ($CaSO_4.2H_2O$).

Но такое перечисленіе всей сѣрной кислоты на гипсъ не только неточно, но даже мало вѣроятно, по крайней мѣрѣ для многихъ почвъ. Дѣло въ томъ, что гипсъ довольно хорошо растворяется въ водѣ (1 часть $CaSO_4.2$ aq въ 470 частяхъ холодной воды). Еще лучше гипсъ растворяется въ кислотахъ и нѣкоторыхъ соляхъ. Но въ водную вытяжку при двухсуточномъ взбалтываніи обыкновенно переходятъ только слѣды сѣрной кислоты (солей); ничтожно мало растворяется и въ 1% соляной кислотѣ. Изъ этого нужно вывести заключеніе, что не въ видѣ гипса, а въ видѣ какихъ-то другихъ солей находится въ почвахъ сѣрная кислота. Какъ извѣстно, изъ сѣрнокислыхъ солей нерастворимы или очень трудно растворимы соли барія, стронція и свинца. Но присутствія такихъ солей въ почвахъ не предполагается, хотя встрѣчаться онѣ и могутъ. Изъ того факта, что при продолжительномъ промываніи почвъ водой въ растворъ переходятъ все новыя и новыя количества (хотя и ничтожныя) калія и сѣрной кислоты, можно сдѣлать заключеніе, что сѣрная кислота находится въ почвахъ въ видѣ очень трудно растворимыхъ двойныхъ солей. Изъ таковыхъ извѣстны трудно растворимая $K_2SO_4.CaSO_4.H_2O$ и еще труднѣе — $K_2SO_4.MgSO_4 2CaSO_4.2H_2O$. Эти соли встрѣчаются въ природѣ и называются первая калюсцитомъ, вторая— полигалитомъ. Ничего нѣтъ невѣроятнаго, что такія соли присутствуютъ и въ почвахъ.

Наконецъ, сѣра въ очень небольшомъ количествѣ находится въ почвахъ въ составѣ органическихъ веществъ: бѣлковъ и въ продуктахъ неполнаго ихъ перегниванія.

Общее количество сѣрнокислыхъ солей опредѣляется въ солянокислой вытяжкѣ (см. стр. 128).

Количество сѣры желѣзнаго купороса и другихъ легкорастворимыхъ солей опредѣляется въ водной вытяжкѣ (стр. 196).

Въ виду рѣдкости нахожденія въ почвахъ желѣзнаго купороса, ничтожности содержанія другихъ растворимыхъ солей, невозможности опредѣлить, какая часть сѣрной кислоты приходится на долю легко растворимыхъ солей и какая на долю гипса,— обыкновенно довольствуются опредѣленіемъ общаго количества сѣрной кислоты въ солянокислой вытяжкѣ, при чемъ количества

эти въ громадномъ большинствѣ почвъ ничтожны: обыкновенно сотыя, но нерѣдко и тысячныя доли процента, т.-е. почти всегда значительно меньше количествъ фосфорной кислоты. И несмотря на это, несмотря даже на то, что въ составѣ растеній содержаніе сѣры не многимъ меньше содержанія фосфора, принято считать, что потребность воздѣлываемыхъ растеній въ сѣрнокислыхъ соляхъ удовлетворяется почвами легко и сполна,—что въ сѣрѣ недостатка никогда не ощущается, а потому весьма нерѣдко и при анализахъ почвъ за опредѣленіемъ сѣрной кислоты не гонятся, и въ практикѣ если и употребляютъ сѣрнокислыя удобренія, то не съ прямою цѣлью введенія сѣрной кислоты, а какъ вещество постороннее, напр. при удобреніяхъ сѣрнокислымъ аммоніемъ, суперфосфатами и пр. Но этотъ взглядъ не вѣренъ: въ громадномъ большинствѣ культурныхъ почвъ запасъ сѣрнокислыхъ солей такъ ничтоженъ, добываніе ихъ для растеній такъ затруднено, что малая производительность нѣкоторыхъ почвъ въ значительной степени зависитъ отъ недостатка сѣрной кислоты. Весьма вѣроятно, что въ нѣкоторыхъ случаяхъ по крайней мѣрѣ,—блестящіе результаты отъ внесенія суперфосфатовъ и гипса нужно, хотя отчасти, отнести на счетъ сѣрной кислоты. Изъ сказаннаго съ достаточной убѣдительностью вытекаетъ необходимость обращать вниманіе при анализахъ на точное опредѣленіе сѣры и выясняется значеніе этого элемента въ сужденіи о достоинствѣ или недостаткахъ данной почвы.

При недостаткѣ въ почвѣ сѣрнокислыхъ солей можетъ имѣть значеніе и та сѣра, которая входитъ въ составъ органическихъ веществъ и которая при окислительныхъ процессахъ, въ почвахъ происходящихъ, постепенно переходитъ въ сѣрнокислыя соли. Въ виду невозможности отдѣленія сѣры органическихъ веществъ отъ сѣры сѣрнистыхъ металловъ и сѣрнокислыхъ солей, обыкновенно въ отдѣльной порціи почвы опредѣляютъ сумму сѣры (во всѣхъ видахъ) и, опредѣливши количество сѣрной кислоты въ солянокислой вытяжкѣ, по разности узнаютъ количество сѣры сѣрнистыхъ металловъ и органическихъ соединеній.

Общее количество сѣры въ почвахъ, бѣдныхъ перегноемъ, опредѣляется такимъ образомъ. 20—30 граммовъ воздушно-сухой почвы въ большой платиновой чашкѣ обливаютъ насыщеннымъ растворомъ азотнокислаго и ѣдкаго кали, выпариваютъ досуха

и прокаливаютъ до тѣхъ поръ, пока вся масса не сдѣлается бѣлой (селитра и ѣдкое кали должны быть совершенно свободны отъ сѣрной кислоты, въ противномъ случаѣ нужно сдѣлать опредѣленіе сѣрной кислоты въ опредѣленномъ количествѣ раствора, дабы можно было сдѣлать соотвѣтственную поправку). Послѣ охлажденія массу извлекаютъ горячею водою, пересыщаютъ соляною кислотою, выпариваютъ съ соляною кислотою (въ фарфоровой чашкѣ) досуха нѣсколько разъ для перевода кремнекислоты въ нерастворимое состояніе, отфильтровываютъ ее и изъ кислаго, нагрѣтаго до кипѣнія раствора осаждаютъ сѣрную кислоту хлористымъ баріемъ. Если осадокъ малъ, послѣ продолжительнаго кипяченія ему даютъ отстояться въ тепломъ мѣстѣ около полусутокъ, послѣ чего отфильтровываютъ, промываютъ сначала слабой соляной кислотой, затѣмъ горячей водой, высушиваютъ, прокаливаютъ и взвѣшиваютъ.

Такъ какъ сѣрнокислый барій, осажденный въ присутствіи азотнокислыхъ солей, бываетъ нечистъ, то его, послѣ прокаливанія и взвѣшиванія вмѣстѣ съ золою фильтра, нѣкоторое время нагрѣваютъ съ крѣпкой соляной кислотой въ фарфоровой чашечкѣ, выпариваютъ досуха, обработываютъ слабой кислотой при нагрѣваніи, переносятъ вновь на фильтръ и промываютъ сначала слабой горячей соляной кислотой, затѣмъ начисто горячей водой, послѣ чего высушиваютъ, прокаливаютъ и вновь взвѣшиваютъ. Изъ полученнаго вѣса сѣрнокислаго барія вычитаютъ сначала то количество его, какое получилось изъ солянокислой вытяжки и уменьшенное соотвѣтственно взятой навѣскѣ почвы; остатокъ умножаютъ на 0.1374 и узнаютъ количество сѣры, бывшее во взятой навѣскѣ въ видѣ сѣрнистыхъ металловъ и органическихъ веществъ.

Въ случаѣ сильно перегнойной или торфяной почвы для сжиганія органическихъ веществъ пришлось бы употребить по этому способу слишкомъ много селитры и ѣдкаго кали,—опредѣленіе сѣрной кислоты изъ массы посторонніхъ солей было бы затруднительно и неточно. Въ этомъ случаѣ органическое вещество выжигаютъ въ струѣ воздуха или кислорода, помѣщая почву (10—20 гр.) въ тугоплавкую стеклянную трубку (30—40 сант. длины), одинъ конецъ которой вытянутъ и отогнутъ внизъ подъ прямымъ угломъ. Почва помѣщается между двумя пробками изъ

асбеста (или стеклянной ваты) на нѣкоторыхъ (5—6 сант.) разстояніяхъ отъ концовъ трубки. Трубку помѣщаютъ въ печь для сожженія (или закрѣпляютъ въ двухъ зажимахъ на прочныхъ штативахъ) нѣсколько наклонно къ оттянутому и загнутому концу. Загнутый конецъ трубки посредствомъ каучуковой пробки плотно вставляется въ одинъ конецъ большой U-образной трубки съ тремя шариками (шариковая трубка Вебера или Пелиго), въ которую вливается крѣпкій растворъ (1:2) очищеннаго алкоголемъ и не содержащаго сѣрной кислоты ѣдкаго кали; въ другой конецъ U-образной трубки вставляется прямая хлорокальціевая трубочка, наполненная кусками битаго стекла, смоченными ѣдкимъ кали.

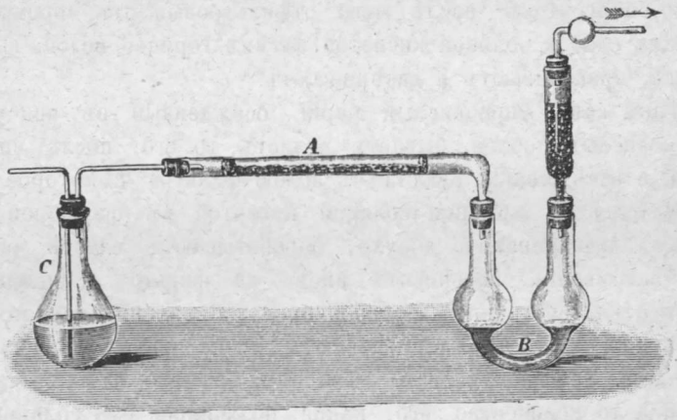


Рис. 12. Приборъ для опредѣленія сѣры.

Для сжиганія органическаго вещества начинаютъ нагрѣвать трубку съ почвой (весьма осторожно) съ передняго оттянутаго конца и въ то же время чрезъ нее медленно пропускаютъ кислородъ такъ, чтобы вещество не горѣло пламенемъ, а только тлѣло. Постепенно повышая жаръ, доводятъ переднюю часть трубки до раскаливанія. Не прекращая накаливанія передней части трубки, другою горѣлкой начинаютъ нагрѣвать часть трубки, ближайшую къ накаленной, съ почвой еще не обожженной. Передвигая эту вторую горѣлку все далѣе и далѣе, обжигаютъ и прокаливаютъ всю почву. Образующіеся при прокаливаніи газы (CO_2, SO_2 и продукты неполнаго сгоранія) поглощаются

ѣдкимъ кали. Чтобы слѣдить за полнотою поглощенія газовъ, ѣдкое кали не мѣшаетъ подкрасить нѣсколькими каплями лакмуса, дабы видѣть, не произошло ли насыщенія его (ѣдкаго кали) углекислымъ и сѣрнистымъ газами.

По окончаніи прокаливанія трубкѣ съ минеральнымъ остаткомъ почвы даютъ охладиться, щелочную жидкость переливаютъ въ стаканъ, промываютъ туда же какъ шариковый приборъ, такъ и битое стекло, приливаютъ по каплямъ брома до тѣхъ поръ, пока жидкость не пожелтѣетъ, туда же выбрасываютъ прокаленный остатокъ изъ трубки, обмываютъ ее въ тотъ же стаканъ слабою соляною кислотою, щелочную жидкость пересыщаютъ соляною кислотою, кипятятъ до полнаго удаленія избытка брома, выпариваютъ досуха, растворимыя соли извлекаютъ слабою соляною кислотою, отфильтровываютъ отъ нерастворившихся песка, глины и пр., при кипяченіи осаждаютъ сѣрную кислоту небольшимъ избыткомъ хлористаго барія и опредѣляютъ количество сѣрнокислаго барія по-обыкновенному.

Вмѣсто ѣдкаго кали, въ шариковый приборъ можно влить соляную кислоту съ бромомъ (1:100); въ этомъ случаѣ за шариковымъ приборомъ нужно поставить небольшую U-образную трубочку съ растворомъ ѣдкаго кали для поглощенія брома, уносимаго токомъ газовъ. При проходѣ черезъ бромъ-содержащую жидкость сѣрнистый газъ, образующійся при сгораніи сѣрнистыхъ органическихъ соединеній и изъ колчедана, превращается въ сѣрную кислоту, остающуюся въ приборѣ. По окончаніи обжиганія почвы жидкость изъ обѣихъ U-образныхъ трубочекъ сливается вмѣстѣ, сюда же выбрасывается остатокъ отъ прокаливанія и сливаются промывныя жидкости. Все вмѣстѣ кипятится до удаленія брома, нерастворимый остатокъ отфильтровывается и промывается, фильтратъ выпаривается досуха, сухой остатокъ растворяется въ слабой соляной кислотѣ и изъ полученнаго раствора сѣрная кислота осаждается и опредѣляется, какъ описано выше.

Опредѣленіе водныхъ окисей желѣза и алюминія.

Окиси желѣза въ почвахъ содержатся всегда значительныя количества: кислоты извлекаютъ ее нерѣдко въ количествѣ 2—3

процентовъ и болѣе. Небольшая часть ея можетъ быть въ соединеніи съ фосфорной кислотой и съ гуминовыми кислотами; часть входитъ въ составъ цеолитовъ, но главная часть находится въ свободномъ видѣ, — въ видѣ водной окиси съ различнымъ содержаніемъ воды. Это явствуетъ изъ того, что всѣ почвы послѣ обжиганія принимаютъ болѣе или менѣе сильный красный цвѣтъ.

Окись желѣза необходима растеніямъ (безъ желѣза, какъ извѣстно, высшія растенія не образуютъ хлорофила), но въ самыхъ ничтожныхъ количествахъ. Казалось бы, поэтому, точное опредѣленіе количествъ водной окиси не имѣетъ значенія. Но она обладаетъ многими свойствами, благодаря которымъ, несомнѣнно, должна играть значительную роль, какъ въ физическихъ, такъ въ химическихъ свойствахъ почвъ, особенно въ поглотительной способности. Такъ извѣстно, что водная окись желѣза обладаетъ способностію выдѣлять изъ растворовъ и переводить въ нерастворимое состояніе не только фосфорную и гуминовыя кислоты, съ которыми можетъ давать соли, но можетъ переводить въ нерастворимое состояніе и разнообразныя другія органическія вещества. На этомъ свойствѣ, между прочимъ, основанъ одинъ изъ способовъ очищенія сточныхъ водъ, именно—процѣживаніемъ ихъ чрезъ слой толченаго кровавика.

Далѣе, водная окись желѣза обладаетъ способностію поглощать и стойко задерживать нѣкоторые газы, съ которыми химическихъ соединеній не образуетъ, напр., сѣрнистый водородъ, угольный ангидридъ, амміакъ и др.

Такимъ образомъ, водная окись желѣза въ почвахъ не индифферентное вещество, а потому опредѣленіе ея количествъ можетъ представить значительный интересъ.

Водная окись алюминія для растеній ненужна, относительно способности ея поглощать газы ничего неизвѣстно; неизвѣстно и значеніе ея для физическихъ свойствъ почвъ. Въ способности же поглощать и задерживать фосфорную и гуминовыя кислоты и сложныя органическія вещества едва ли возможно сомнѣваться. Кромѣ того, опредѣленіе ея количества имѣетъ значеніе при вычисленіи количества водныхъ силикатовъ.

Къ сожалѣнію, точныхъ способовъ опредѣленія въ почвахъ водныхъ окисей желѣза и алюминія не имѣется. Кнопъ для такого опредѣленія предлагаетъ взбалтывать въ теченіе $^1/_4$ часа 100 гр. воздушносухой почвы съ 200 куб. сант. горячаго раствора винно амміачной и щавелево-амміачной солей (100 гр. винной кислоты и 10 гр. щавелевой нейтрализовать амміакомъ въ нѣкоторомъ избыткѣ и разбавить до 1000 куб. сант.). Щавелевоамміачная соль прибавляется для предотвращенія перехода въ растворъ извести, которая уменьшаетъ растворимость окисей желѣза и алюминія въ винно-амміачной соли. Полученную вытяжку фильтруютъ чрезъ сухой складчатый фильтръ и въ опредѣленной части ея опредѣляютъ растворившіяся окиси, какъ будетъ сейчасъ описано.

По мнѣнію Мюллера, щавелево-амміачная соль при нагрѣваніи способна разлагать цеолиты и изъ нихъ можетъ извлекать глиноземъ. Мюллеръ для извлеченія изъ почвы окиси желѣза и алюминія употребляетъ насыщенный растворъ сегнетовой соли, которая хорошо растворяетъ водныя окиси алюминія и желѣза, но не разлагаетъ цеолитовъ. При этомъ въ растворъ переходятъ обыкновенно только слѣды глинозема.

Окись алюминія, находимую въ кислотныхъ вытяжкахъ, обыкновенно считаютъ за принадлежащую воднымъ силикатамъ, развѣ только ничтожную часть за бывшую въ соединеніи съ фосфорной кислотой и гуминовыми кислотами. Присутствіе же водной окиси многіе не признаютъ (Мюллеръ). Но нерѣдко даже въ слабокислотныхъ вытяжкахъ окиси алюминія оказывается такъ много (больше, чѣмъ окиси желѣза), что всю ее считать за цеолитную невозможно; нужно, значитъ, допустить, что часть ея бываетъ и въ свободномъ видѣ,—въ видѣ гидрата.

Возможность нахожденія воднаго глинозема если не во всякихъ, то въ нѣкоторыхъ почвахъ, получаетъ большую вѣроятность изъ факта существованія такого соединенія, какъ бокситъ $= Al_2o_3 2Al_2(OH)_6$. Если такое соединеніе могло образоваться и существуетъ какъ минералъ опредѣленнаго состава, то почему бы не быть подобному веществу и въ почвахъ.

Изъ фильтрата, полученнаго при помощи того или другого растворителя (винноамміачной или сегнетовой соли) первоначально слѣдуетъ выдѣлить известь при нагрѣваніи щавелевоамміачною солью, если только она не была прибавлена при самомъ приготовленіи вытяжки (по Кнопу). По отдѣленіи отъ осадка, жидкость выпаривается въ платиновой чашкѣ досуха съ прибавленіемъ туда соды и селитры. Сухая масса прокаливается добѣла, оста-

токъ растворяется въ соляной кислотѣ, растворъ выпаривается въ фарфоровой чашкѣ нѣсколько разъ досуха для переведенія слѣдовъ кремнекислоты въ нерастворимое состояніе; изъ фильтрата, по отдѣленіи послѣдней, глиноземъ и окись желѣза осаждаются амміакомъ и опредѣляются, какъ описано при анализѣ солянокислой вытяжки.

Опредѣленіе закиси желѣза.

Закись желѣза и ея соли встрѣчаются въ почвахъ сравнительно очень рѣдко и въ незначительныхъ количествахъ,—если не исключительно, то главнымъ образомъ—въ почвахъ болотныхъ, торфяныхъ, а также въ почвахъ одичавшихъ, особенно плотныхъ и сырыхъ. Соединенія закиси желѣза гораздо разнообразнѣе чѣмъ окиси. Въ торфяныхъ и болотныхъ почвахъ наичаще встрѣчающаяся соль закиси желѣза будетъ желѣзный купоросъ ($FeSO_4$) какъ продуктъ неполнаго окисленія сѣрнаго колчедана (FeS_2-) при маломъ доступѣ воздуха. Встрѣчается и само сѣрнистое желѣзо, особенно въ болѣе глубокихъ слояхъ.

Въ почвахъ болотныхъ и сырыхъ, иногда на незначительной глубинѣ, нерѣдко встрѣчаются слои, окрашенные въ темносиній цвѣтъ фосфорнокислою солью закиси желѣза — вивіанитомъ = $Fe_3(PO_4)_2$ 8 aq: Встрѣчается также креновокислое желѣзо (соль закиси). Послѣ осушки болотъ креновокислое желѣзо, въ смѣси съ окисью, образуетъ иногда цѣлые слои охристо-краснаго цвѣта.

Въ почвахъ одичавшихъ и сильно уплотнившихся или долго бывшихъ подъ водою закись желѣза и соли ея могутъ появиться вслѣдствіе раскисленія окиси желѣза и ея солей органическими веществами. При этомъ видную роль, безъ сомнѣнія, играютъ анаэробныя бактеріи; изъ нихъ нѣкоторыя возстановляютъ сѣрнокислое желѣзо (купоросъ) въ сѣрнистое, а послѣднее съ перегнойными кислотами выдѣляетъ сѣроводородъ.

Въ почвахъ могутъ встрѣчаться и другія соли закиси желѣза, особенно углекислая въ видѣ шпатоваго желѣзняка, сидеритовъ и др.

Наконецъ во всякихъ почвахъ нѣкоторое количество закиси желѣза можетъ быть въ видѣ силикатовъ: авгита, роговой обманки, слюды (особенно черной) и др.

Всѣ почвы, содержащія закись желѣза, принято считать безплодными; безплодность, такимъ образомъ, зависитъ какъ бы отъ ядовитыхъ свойствъ закиси желѣза и ея солей. Дѣйствительно, соли закиси желѣза ядовиты для растеній, но далеко не всѣ и не въ одинаковой степени. Только растворимыя въ водѣ и легко могущія поступать въ растенія можно считать ядовитыми, особенно хлористое ($FeCl_2$) и сѣрнокислое желѣзо ($FeSO_4$-желѣзный купоросъ). Но хлористое желѣзо едвали когда и гдѣ встрѣчалось въ почвахъ, развѣ только вблизи вулкановъ; сѣрнокислое же желѣзо, какъ было сказано, очень нерѣдко и въ значительныхъ количествахъ встрѣчается въ торфяныхъ и болотныхъ почвахъ.

Но еще трудно съ положительностью сказать, отъ желѣзнаго ли купороса такія почвы безплодны, или отъ чего другого. Въ нѣкоторыхъ мѣстностяхъ съ давнихъ поръ для удобренія земли употребляютъ такія вещества, въ которыхъ всегда можно предполагать присутствіе закисныхъ соединеній желѣза, напр. желѣзный хламъ и разные отбросы, пиритовые сланцы (въ Шампани для виноградниковъ), terra rosse—богатая желѣзомъ красная земля въ Италіи и пр. Очевидно, что при этомъ отъ желѣзистыхъ веществъ, преимущественно закисныхъ, не видятъ вреда, а пользу.

Въ послѣднее время опыты Грифитса и Мунро въ Англіи, Грандо, Дегерена, Жули и др. во Франціи показали, что прибавка желѣзнаго купороса (4—5 пудовъ на десятину, но въ нѣкоторыхъ опытахъ и болѣе) оказывается очень полезной, потому что значительно повышаетъ урожаи, улучшаетъ и качество урожая,—повышаетъ содержаніе бѣлковъ. Особенно блестящіе результаты были получены при удобреніи луговъ (20—40 пуд. на десятину), при чемъ укосы были почти вдвое выше, чѣмъ на неудобренныхъ, хотя въ опытахъ Дегерена прибавка 17 пудовъ оказывалась уже гибельной для растеній.

Такимъ образомъ изъ этихъ опытовъ можно сдѣлать заключеніе, что желѣзный купоросъ въ малыхъ количествахъ не только не вреденъ, но даже полезенъ растеніямъ; вреденъ же только выше нѣкотораго предѣла и главнымъ образомъ потому, что при окисленіи кислородомъ воздуха выдѣляетъ свободную сѣрную кислоту:

$$2FeSO_4 + 5H_2O + O = Fe_2(OH)_6 + 2H_2SO_4.$$

Другія соли закиси желѣза: углекислая, фасфорнокислая, а тѣмъ болѣе силикаты по своей трудной растворимости въ водѣ

и трудной доступности растеніямъ едва ли можно считать ядовитыми. Вѣроятнѣе безплодность почвъ, содержащихъ закисныя соли, зависитъ не отъ солей, а отъ накопленія въ почвахъ перегнойныхъ кислотъ, отъ плохихъ физическихъ свойствъ (излишняя плотность, трудная проницаемость для воды и газовъ), отъ недостатка необходимаго корнямъ кислорода и пр.; что сама закись желѣза и ея соли здѣсь есть не болѣе, какъ продуктъ анаэробныхъ процессовъ, совершающихся въ такихъ почвахъ. Въ такомъ случаѣ закись желѣза ни есть причина неплодородія данной почвы, а есть слѣдствіе плохихъ, неблагопріятныхъ растеніямъ физическихъ свойствъ ея и можетъ служить показателемъ этого, а равно—средствъ и мѣръ для ихъ устраненія. Подтвержденіе такого взглядя можно видѣть въ томъ, что очень часто одно только известкованіе или мергелеваніе такихъ почвъ (торфяныхъ, болотныхъ), особенно соединенное съ осушеніемъ, быстро измѣняетъ какъ свойство такихъ почвъ, такъ и характеръ растительности: вмѣсто осокъ, бѣлоуса, пушицы, мховъ и т. п. появляются сладкіе злаки, мотыльковыя и пр. Слѣдовательно, съ уничтоженіемъ кислотности исчезаютъ и ядовитыя свойства почвы, конечно, безъ уничтоженія присутствія здѣсь солей закиси желѣза.

Признать ли присутствіе солей закиси желѣза за причину безплодія почвы, или принять его какъ признакъ плохихъ физическихъ свойствъ ея, открытіе и опредѣленіе количества закиси желѣза представляется чрезвычайно важнымъ.

Открыть ея присутствіе легко и просто: нужно взять двѣ пробы почвы и тотчасъ одну облить свѣжепрокипяченной водой, а другую—слабой соляной кислотой; ту и другую быстро отфильтровать и къ фильтратамъ прибавить по нѣскольку капель красной кровяной соли (желѣзосинероднаго калія—K_3FeCy6); появленіе синяго окрашиванія укажетъ на присутствіе въ 1-мъ фильтратѣ растворимыхъ солей закиси желѣза, (желѣзнаго купороса), во 2-мъ—нерастворимыхъ углекислой или фосфорнокислой, если только растворимыхъ неокажется.

Распознованіе синяго окрашиванія затрудняется присутствіемъ въ растворѣ темноокрашенныхъ органическихъ веществъ. Въ такомъ случаѣ удается произвести открытіе закиси желѣза такимъ образомъ: испытуемымъ растворомъ смачивается кусокъ шведской бумаги, на которую потомъ бросаютъ въ нѣсколькихъ мѣстахъ

капли весьма слабаго раствора красной синильной соли. Въ случаѣ присутствія въ растворѣ закиси желѣза отъ капель красной соли появляются синеокрашенныя пятна или кружки.

Открытіе растворимыхъ солей закиси желѣза (желѣзнаго купороса) въ почвѣ Tacke совѣтуетъ (König, Untersuch. Landwirtsch Stoffe S. 91, 2-te autl.) производить такимъ образомъ: пробу почвы въ стаканѣ обливаютъ водою, бросаютъ туда щепотку мелко растертой красной синильной соли, перемѣшиваютъ стеклянной палочкой и оставляютъ на сутки. Въ случаѣ присутстія закиси желѣза въ растворѣ поверхностный слой твердой массы, или плавающія твердыя растительныя частицы окрасятся въ синій цвѣтъ. Окраска трудно распознается при почвахъ темныхъ.

Если же признать ядовитость солей закиси желѣза только выше извѣстнаго содержанія ихъ, то нельзя ограничиться качественнымъ открытіемъ ихъ, а нужно опредѣлять количество.

Для опредѣленія количества легкорастворимыхъ солей закиси желѣза нужно приготовить водную вытяжку въ отсутствіи воздуха,—въ струѣ углекислаго газа. Такъ какъ соли закиси желѣза гораздо постояннѣе, труднѣе окисляются въ присутствіи хлористаго натрія или хлористаго аммонія (образованіе двойныхъ солей) то ихъ очень удобно извлекать при помощи горячихъ растворовъ этихъ солей: 50—100 граммовъ почвы обливаютъ тройнымъ объемомъ кипящаго раствора поваренной соли или нашатыря; прокипятивши, быстро отфильтровываютъ чрезъ сухой складчатый фильтръ.

Кромѣ растворимыхъ солей закиси желѣза (желѣзнаго купороса), въ растворъ переходитъ при этомъ нѣкоторое количество креновой кислоты (креновое желѣзо); соли же окиси, если бы онѣ могли быть, превращаются при этомъ въ основныя, нерастворимыя въ водѣ, и остаются въ остаткѣ. Въ опредѣленной части фильтрата, по разрушеніи органическихъ веществъ и послѣ окисленія солей закиси кипяченіемъ съ крѣпкою азотною кислотою, желѣзо, въ видѣ гидрата окиси, выдѣляется амміакомъ и опредѣляется прокаливаніемъ и взвѣшиваніемъ, какъ на стр. 101. Умножая вѣсъ полученной окиси на 0,9, узнаютъ количество закиси (FeO).

Что бы убѣдиться, что закись желѣза была въ видѣ сѣрнокислой соли, нужно въ фильтратѣ отъ желѣза опредѣлить известь щавелевокислымъ амміакомъ, а сѣрную кислоту — хлористымъ ба-

ріемъ и перечислить ее на гипсъ (1 вѣс. часть CaO отвѣчаетъ 1.43 вѣс. ч. SO_3) и на желѣзный купоросъ (1 вѣс. часть SO_3 отвѣчаетъ 0.9 FeO, или 1.9 $FeSO_4$).

Если извлеченіе растворимыхъ солей закиси желѣза производить водою въ струѣ углекислоты, то въ растворъ можетъ перейдти нѣкоторое количество углежелѣзистой соли (отъ образованія кислой соли); при кипяченіи, одновременно съ удаленіемъ углекислоты изъ раствора, переходитъ въ осадокъ и углежелѣзистая соль, но можетъ окислиться и перейдти въ осадокъ нѣкоторое количество и другихъ солей закиси желѣза. Поэтому кипятить нужно быстро и недолго, быстро отфильтровать жидкость отъ осадка, дымящеюся азотною кислотою разрушить органическія вещества, а закись желѣза перевести въ окись, осадить ее амміакомъ при кипяченіи въ присутствіи хлористаго аммонія, высушить, прокалить и взвѣсить.

Обыкновенно же опредѣляютъ за одинъ разъ сумму всѣхъ закисныхъ соединеній желѣза. Для этаго 30 — 50 гр. почвы въ объеммстой колбѣ обливаютъ двойнымъ объемомъ (60 — 100 куб. с.) горячей крѣпкой (25%) соляной кислоты, бросивъ въ колбу предварительно нѣсколько кусковъ соды или мрамора для вытѣсненія воздуха углекислымъ газомъ. Заткнувъ колбу пробкой со вставленной въ нее длинной трубкой (для устраненія доступа воздуха, отчасти какъ обратный холодильникъ для сгущенія паровъ соляной кислоты), нагрѣваютъ жидкость до кипѣнія и кипятятъ нѣсколько минутъ. Въ растворъ переходятъ всѣ соединенія закиси желѣза (углекислая, фосфорнокислая, изъ водныхъ силикатовъ, изъ глауконита и пр.), не переходитъ только изъ безводныхъ силикатовъ (авгита, слюды и пр.). Одновременно съ солями закиси переходитъ въ растворъ и много окиси, а также и органическое вещество. Представляется очень много затрудненій отдѣлить теперь соли закиси отъ окиси, особенно въ присутствіи органическихъ веществъ.

Поступаютъ обыкновенно такимъ образомъ, что кислый растворъ, послѣ кипяченія, разбавляютъ значительнымъ количествомъ горячей свѣжепрокипяченной воды, не отдѣляя отъ нерастворимаго остатка, нейтрализуютъ ѣдкимъ натромъ или амміакомъ до щелочной реакціи, которую уничтожаютъ прибавленіемъ соляной кислоты по каплямъ опять до кислой реакціи. Нагрѣвъ до кипѣнія, окисное желѣзо осаждаютъ уксуснонатровою солью въ небольшомъ

избыткѣ, быстро отцѣживаютъ жидкость чрезъ большой фильтръ, а осадокъ нѣсколько разъ промываютъ кипящею водою.

По въ виду того, что остатокъ почвы, вмѣстѣ съ основными солями, промывается довольно медленно, то, во избѣжаніи окисленія закиси желѣза во время промыванія, операцію растворенія въ соляной кислотѣ слѣдуетъ производить въ литровой колбѣ съ чертой на шейкѣ. Послѣ осажденія уксусно-натровою солью, прибавить прокипяченой воды до черты, перемѣшать осадокъ съ жидкостью, быстро отфильтровать чрезъ сухой плоеный фильтръ опредѣленную часть раствора и разсчитать, какому количеству почвы эта часть раствора отвѣчаетъ. При разсчетѣ нужно принять во вниманіе объемъ, занимаемый почвою, полагая, что 1 куб. с. почвы вѣситъ около 2, 6 граммовъ. (Средній удѣльный вѣсъ почвы = 2, 6).

Еще вѣрнѣе осажденіе произвести въ тарированной колбѣ; послѣ осажденія и разбавленія водою, колбу съ содержимымъ взвѣсить на грубыхъ вѣсахъ съ точностью до 0, 1 грамма, отфильтровать часть раствора чрезъ сухой плоеный фильтръ и взвѣсить ее. Разъ извѣстенъ общій вѣсъ колбы съ почвою и жидкостью, а также отдѣльно вѣсъ колбы и вѣсъ почвы, изъ разности опредѣлится вѣсъ раствора, отвѣчающаго всей почвѣ, легко будетъ разсчитать, какому количеству почвы будетъ отвѣчать отфильтрованная часть раствора.

Такъ или иначе полученный фильтратъ послѣ осажденія окиси желѣза уксусно-натровою солью, подкислятся соляною кислотою, закись желѣза переводится въ окись кипяченіемъ съ бертолетовою солью, прибавляя ее по немногу до появленія запаха хлора, избытокъ котораго изгоняется кипяченіэмъ; послѣ охлажденія избытокъ кислоты нейтрализуется ѣдкимъ натромъ по каплямъ до слабо кислой реакціи (если реакція раствора будетъ средняя или щелочная, то прибавляютъ вновь соляной кислоты до реакціи ясно кислой), прибавляютъ еще уксуснонатровой соли и кипятятъ, при чемъ въ осадокъ переходитъ окись желѣза, образовавшая изъ закиси. Ее отфильтровываютъ, промываютъ, слабо прокаливаютъ при доступѣ воздуха для разрушенія органическихъ веществъ и растворяютъ въ сѣрной кислотѣ при нагрѣваніи (или сплавляютъ въ тиглѣ съ кислымъ сѣрнокислымъ каліемъ — $KHSO_4$). Растворъ, разбавивши водою, возстановляютъ цинкомъ и титруютъ хамелеономъ, какъ описано при опредѣленіи окиси желѣза въ соляно-кислой

вытяжкѣ на стр. 102*). Умножая количество найденнаго титрованіемъ желѣза на 1.2857, узнаютъ количество закиси (FeO) во взятой части раствора, соотвѣтствующей извѣстному вѣсу почвы.

Въ присутствіи органическихъ веществъ опредѣленіе закиси желѣза описаннымъ способомъ нужно считать только приблизительнымъ, такъ какъ органическія вещества, съ одной стороны, способствуютъ переходу окиси желѣза въ растворъ даже въ нейтральныхъ жидкостяхъ, съ другой стороны мѣшаютъ полнотѣ осажденія окиси желѣза уксуснонатровою солью. Наконецъ почти невозможно избѣжать окисленія закиси желѣза при кипяченіи и фильтрованіи. Впрочемъ, происходящія отъ того ошибки до нѣкоторой степени компенсируются однѣ другими.

J. König для почвъ умѣренно перегнойныхъ предлагаетъ болѣе простой способъ опредѣленія закиси желѣза, дающій удовлетворительные результаты при меньшей затратѣ труда и времени. 10 граммъ почвы помѣщаютъ въ колбу въ 500 куб. с. ёмкости, обливаютъ 100 куб. с. слабой сѣрной кислоты (1:3), пропусканіемъ углекислоты изгоняютъ изъ колбы воздухъ, и, заткнувши колбу пробкой съ Бунзеновскимъ клапаномъ, въ теченіе 2-хъ часовъ нагрѣваютъ ее на водяной банѣ при частомъ побалтываніи. Даютъ охладиться, добавляютъ до черты свѣже прокипяченною водою (если нужно—съ прибавкою слабой сѣрной кислоты такъ, чтобы реакція раствора была сильно кислой), тщательно перебалтываютъ и даютъ вполнѣ отстояться, плотно заткнувши колбу. Пипеткой берутъ опредѣленную часть вполнѣ освѣтлившейся жидкости и титруютъ $^1/_{10}$ нормальнымъ хамелеономъ до появленія розоваго окрашиванія, неисчезающаго въ первые 2—3 секунды.

Сильно перегнойныя почвы по этому способу даютъ слишкомъ высокіе результаты, такъ какъ органическія вещества, переходящія въ сѣрно-кислую вытяжку, даже на холоду дѣйствуютъ на хамелеонъ, возстановляя, обезцвѣчивая его.

Для опредѣленія закиси желѣза обыкновенно пользуются почвой, высушенной на воздухѣ, но это неправильно: при высушиваніи на вольномъ воздухѣ, да и еще при частомъ перемѣшиваніи, различныя

*) Прямо взвѣшивать послѣ прокаливанія нельзя, потому что въ этомъ осадкѣ содержится глиноземъ, фосфорная кислота и нѣкоторая часть уксуснонатровой и другихъ солей.

соли закиси желѣза съ большею или меньшею легкостью переходятъ въ соли окиси, почему въ иныхъ случаяхъ совсѣмъ не найти закиси, хотя въ почвѣ она и была. Для опредѣленія закиси желѣза нужно употреблять почву, только что взятую съ мѣста. Для пересылки въ лабораторію изъ мѣстностей болѣе или менѣе отдаленныхъ нужно брать образецъ однимъ большимъ и цѣлымъ кускомъ; не раздробляя и не разрыхляя его, помѣстить плотно въ деревянный ящикъ, выложенный внутри пергаментомъ. Хорошо и плотно втиснутый въ ящикъ образчикъ почвы даже при отдаленной пересылкѣ сохраняется цѣлымъ и въ тоже время остается влажнымъ при весьма ограниченномъ доступѣ воздуха, т.-е. въ условіяхъ, близкихъ къ естественнымъ.

При пересылкѣ почвы въ плотно закупориваемыхъ стеклянныхъ банкахъ, бутылкахъ и т. п. нѣтъ ни испаренія, ни доступа воздуха, нѣтъ, слѣдовательно, и окисленія; но за то при теплой погодѣ возможно развитіе анаэробныхъ процессовъ и появленіе закиси желѣза тамъ, гдѣ ея не было. При пересылкѣ же однимъ кускомъ измѣненію могутъ подвергнуться слои внѣшніе, внутренніе же, можно надѣяться, останутся безъ измѣненія; внутреннюю часть куска и нужно брать для изслѣдованія на закись желѣза.

Для опредѣленія закиси желѣза силикатовъ, неразлагаемыхъ кислотами, нужно брать ту часть почвы, которая остается неразложенной и неизмѣненной при обработкѣ крѣпкою сѣрною кислотою при продолжительномъ нагрѣваніи (См. опредѣленіе глины, стр. 159) Этотъ остатокъ рѣдко содержитъ сколько-нибудь значительныя количества закиси желѣза. Когда желаютъ въ немъ опредѣлить количество закиси желѣза, то разлагаютъ его въ струѣ углекислаго газа или плавиковою кислотою по способу Cooke (Zeitschrift. f. anal. Ch. B. VII, S. 98), или при помощи сѣрной кислоты съ плавиковымъ шпатомъ или кріолитомъ по способу Wilbur'a и Whittlesen'a (Ibid. X, 98).

Способы опредѣленія плодородія почвъ, достоинствъ и недостатковъ ихъ.

Жизнь растеній, успѣшность или неуспѣшность ихъ произрастанія, помимо климатическихъ и атмосферическихъ условій, зави-

ситъ отъ множества условій почвенныхъ: отъ состава почвы какъ химическаго, такъ и механическаго, отъ физическихъ и механическихъ свойствъ ея, отъ положенія ея, количества получаемой влаги, близости или отдаленности грунтовыхъ и подпочвенныхъ водъ, отъ присутствія или отсутствія вредныхъ примѣсей, отъ свойствъ подпочвы (излишняя плотность или рыхлость) и пр.

Для сужденія о достоинствѣ почвы, о ея плодородіи, недостаточно знанія нѣкоторыхъ только свойствъ и качествъ ея, такъ какъ плодородіе обусловливается всею совокупностію ихъ,—и потому еще, что одни свойства, благопріятствующія росту растеній, плодородію почвы, могутъ ослабляться или даже вполнѣ уничтожаться другими, неблагопріятными. А такъ какъ полное и точное изученіе состава почвы и всѣхъ свойствъ ея почти невозможно,—требуетъ слишкомъ большой затраты труда и времени, то поневолѣ приходится довольствоваться изученіемъ и опредѣленіемъ только нѣкоторыхъ изъ нихъ. Главнѣйшими можно считать слѣдующія опредѣленія:

1) Опредѣленіе относительныхъ количествъ песка и глины, а равно опредѣленіе крупности песчаныхъ частицъ, такъ какъ при чрезмѣрно большомъ содержаніи крупныхъ частицъ связность почвы ничтожна, растенія неимѣютъ устойчивости, вода незадерживается, удобренія мало приносятъ пользы,—легко вымываются. Наоборотъ, при слишкомъ большомъ содержаніи мелкихъ частицъ, песчаной пыли, дѣлается почти невозможнымъ проникновеніе въ почву корней и газовъ.

2) Опредѣленіе содержанія вредныхъ веществъ: свободныхъ кислотъ, хлоридовъ, колчедана, растворимыхъ солей магнезіи, закиси желѣза и нѣкоторыхъ другихъ (цинковыхъ, мѣдныхъ, мышьяковыхъ и т. п., встрѣчающихся въ исключительныхъ случаяхъ,—при загрязненіи почвъ заводскими и фабричными отбросами). Считается, что содержаніе въ почвахъ хлоридовъ (NaCl и др.) даже менѣе $^1/_4$ %, содержаніе небольшихъ количествъ растворимыхъ магнезіальныхъ ($MgCl_2$, $MgSO_4$) солей, даже углекислаго магнія въ большемъ противъ углекислаго кальція количествѣ, вредно для растеній и можетъ сдѣлать почву безплодною.

3) Опредѣленіе количества перегноя, такъ какъ отъ него зависятъ не только нѣкоторыя благопріятныя растительности химическія и физическія свойства почвъ, но въ связи съ нимъ

почти постоянно стоитъ богатство почвъ нѣкоторыми питательными веществами, особенно азотистыми.

4) Опредѣленіе количества главнѣйшихъ питательныхъ веществъ: кали, фосфорной кислоты, азота, въ нѣкоторыхъ случаяхъ—извести.

При опредѣленіи кали, фосфорной кислоты, извести и проч. узнается или все количество ихъ, общій запасъ (богатство почвы), примѣняя для этого разложеніе почвы плавиковою кислотою, сплавленіе съ известью и т. п.; или при употребленіи различной крѣпости кислотъ опредѣляютъ ту часть этого запаса, которая доступна растеніямъ въ данное время, или можетъ сдѣлаться таковою въ болѣе или менѣе близкомъ будущемъ.

Такъ, примѣняя крѣпкія кислоты (сѣрную, соляную или азотную), извлекаютъ не только тѣ вещества, которыя могутъ послужить для питанія растеній въ ближайшее время, но и тѣ, что могутъ сдѣлаться достояніемъ ихъ въ болѣе или менѣе отдаленномъ будущемъ. Анализъ такихъ вытяжекъ даетъ только общее представленіе о составѣ почвы, только общій и грубый масштабъ для сравненія почвы съ другими завѣдомо плодородными или неплодородными, общую мѣрку для сужденія о достоинствахъ и недостаткахъ почвы.

Для практики сельскаго хозяйства часто важнѣе знать не богатство почвы питательными веществами, даже не ту долю ихъ, которая можетъ сдѣлаться достояніемъ растеній въ болѣе или менѣе отдаленномъ будущемъ, не общій запасъ питательныхъ веществъ, а то,—достаточно ли ихъ на ближайшее время, на предстоящій урожай и, въ случаѣ недостатка, опредѣлить, въ чемъ состоитъ этотъ недостатокъ, чѣмъ и въ какомъ количествѣ его восполнить. Опредѣленіе количествъ питательныхъ веществъ въ крѣпкихъ кислотныхъ вытяжкахъ не можетъ дать, въ большинствѣ случаевъ, отвѣта на этотъ вопросъ потому, что крѣпкими кислотами извлекается ихъ слишкомъ много по сравненію съ количествами, переходящими въ самый роскошный урожай: количества извлекаемыхъ крѣпкими кислотами веществъ не стоятъ ни въ какомъ соотношеніи съ количествами тѣхъ же веществъ, переходящими въ урожай, а потому по даннымъ такого анализа нельзя судить о плодородіи на ближайшее время, такъ какъ неизвѣстно,

какою долею изъ найденнаго при анализѣ запаса растенія могутъ воспользоваться.

Для удовлетворенія столь законнаго желанія, какъ желаніе знать, можетъ ли почва давать хорошіе урожаи сейчасъ, въ ближайшіе года, и въ чемъ она нуждается, съ давнихъ поръ старались подъискать такой реактивъ, который бы извлекалъ изъ почвъ только ту долю питательныхъ веществъ, которая прямо и непосредственно въ ближайшее время можетъ послужить для питанія растеній и, слѣдовательно, можетъ опредѣлить величину урожая, или плодородіе почвы на ближайшее время.

Само собою разумѣется, что для того, чтобы по количеству питательныхъ веществъ, извлекаемыхъ изъ почвы даннымъ реактивомъ, можно было судить о достаточности или недостаточности ихъ для произведенія хорошаго урожая, нужно знать 1) минимумы этихъ веществъ для производства лучшихъ и среднихъ урожаевъ, 2) — какою долею имѣющихся въ почвѣ питательныхъ веществъ растенія могутъ воспользоваться, ибо никогда, ни въ какомъ случаѣ, растенія не могутъ извлечь и усвоить всю сумму легко растворимыхъ и вполнѣ доступныхъ имъ веществъ, а пользуются и усвояютъ только большую или меньшую часть ихъ.

Прочная установка данныхъ по этимъ вопросамъ, несмотря на множество опытовъ Гельригеля, Гейнриха, Аттербергера, Дикова и многихъ другихъ, оказалось крайне затруднительной, именно—вслѣдствіе большой разницы въ индивидуальныхъ способностяхъ различныхъ растеній использовать питательныя вещества изъ одного и того же запаса, а равно вслѣдствіе большой разности въ минимумахъ питательныхъ веществъ, потребныхъ различнымъ растеніямъ для производства высокихъ, среднихъ и низкихъ урожаевъ. Безъ прочной установки данныхъ по этимъ вопросамъ, по количеству извлекаемыхъ изъ почвъ тѣхъ или другихъ питательныхъ веществъ нельзя судить ни о плодородіи данной почвы, ни о томъ, въ чемъ она особенно нуждается.

Опредѣленіе плодородія почвъ по различнымъ методамъ.

Такъ какъ вещества почвы, растворимыя въ почвенной водѣ (содержащей въ растворѣ углекислый газъ), во всякое время могутъ поступить въ растенія, послужить для ихъ питанія, то казалось бы, что по количеству веществъ, переходящихъ въ водную или углекислую вытяжку (растворъ углекислаго газа въ $^1/_4$ полнаго насыщенія) и можно судить, достаточно ли данная почва содержитъ питательныхъ веществъ въ растворимой, легко доступной растеніямъ формѣ. Этотъ способъ опредѣленія, какъ было говорено на стр. 205, рекомендуется и примѣняется нерѣдко какъ для опредѣленія плодородія почвы на ближайшее время, такъ и на время болѣе или менѣе продолжительное.

Но въ виду того, что въ водную и углекислую вытяжку переходятъ главнымъ образомъ вещества ненужныя растеніямъ (углекислый кальцій, хлористый натрій, азотно-кислыя соли ихъ), а наиболѣе нужныя (соли калія и фосфорной кислоты) оказываются только въ ничтожныхъ количествахъ; съ другой стороны, въ виду того, что растенія могутъ пользоваться нетолько растворимыми въ углекислой водѣ веществами, но частію и нерастворимыми въ ней, а переходящими въ растворъ отъ кислыхъ корневыхъ выдѣленій самихъ растеній *),—съ давнихъ поръ примѣненіе

*) Нѣкоторые изслѣдователи (P. Конъ. Landw. Vers. St. 52. IV) отрицаютъ совсѣмъ способность корней выдѣлять органическія кислоты, кромѣ угольной, и тѣмъ воздѣйствовать на окружающую среду, — но далеко не основательно, ибо способность корней разъѣдать (растворять) не только мраморъ, доломитъ, но даже гранитъ доказана уже давно.

Въ послѣднее время доказана способность корней производить на окружающую среду и другія дѣйствія (Моллишъ): на сильно окисленныя минеральныя вещества (хамелеонъ и др.) дѣйствовать возстановительно; на органическія—наичаще окислительно (на пирогалловую кислоту, гваяковую тинктуру, гумусъ), діастатически дѣйствовать на крахмалъ и сахаръ. Кромѣ того они могутъ измѣнять, давать иное направленіе процессамъ гніенія. Такъ, Жаннель, опуская корни живого растенія въ гніющую жидкость, чрезъ нѣсколько дней замѣтилъ полное измѣненіе ея внѣшняго вида и состава: она сдѣлалась прозрачной, выдѣленіе вонючихъ газовъ прекратилось, бактеріи исчезли почти сполна, появились инфузоріи и зеленыя водоросли. Изъ всего этого очевидно, что корни могутъ воздѣйствовать на окружающую среду весьма разнообразно и никакъ нельзя допустить, чтобы они дѣйствовали такъ лишь своимъ присутствіемъ, а необходимо предположить у нихъ способность выдѣлять различныя вещества: кислоты, газы, ферменты и даже соли кали, извести, магнезіи, фосфорной кислоты и пр. (Czapek.).

Нѣсколько лѣтъ тому назадъ проф. Коссовичъ вполнѣ убѣдительно, по нашему мнѣнію, доказалъ способность корней переводить въ растворимое состояніе и усвоять фосфорную кислоту изъ фосфоритовъ. (Ж. опытн. агрономіи 1902, II, 145).

углекислой воды для опредѣленія плодородія почвы считается недостаточнымъ, а примѣнялись и до сихъ поръ примѣняются для этого или органическія, или очень слабыя минеральныя кислоты, по силѣ дѣйствія на нерастворимыя вещества почвы приближающіяся къ кислымъ корневымъ выдѣленіямъ. Такъ еще въ 1872 году H. Liebig, употребляя уксусную кислоту и весьма слабыя азотную и соляную кислоты, нашелъ соотвѣтствіе въ количествахъ фосфорной кислоты и кали, извлекаемыхъ изъ различныхъ участковъ поля, получившихъ различныя удобренія въ доступной растеніямъ формѣ. Дегеренъ также нашелъ полное соотвѣтствіе между плодородіемъ различныхъ участковъ Гриньонскаго опытнаго поля и количествами фосфорной кислоты, извлекаемой изъ нихъ уксусною кислотою. Тоже найдено Фогелемъ. Для той же цѣли и съ успѣхомъ Жули употреблялъ слабый растворъ щавелевой кислоты.

Послѣ того какъ изслѣдованіями Штутцера, Меркера, Стоклаза и др. было доказано, что растеніями одинаково хорошо усвояется фосфорная кислота какъ растворимая въ водѣ (изъ суперфосфатовъ), такъ и растворимая въ лимонной кислотѣ или лимонно-кисломъ амміакѣ (ретроградировавшая, осажденная, томасоваго шлака), естественно было обратить вниманіе на лимонную кислоту какъ на растворитель той части питательныхъ веществъ, которая находится въ почвахъ въ удобоусвояемой для растеній формѣ. Лимонную кислоту для извлеченія и опредѣленія легкоусвояемой фосфорной кислоты впервые начали употреблять на агрономической станціи въ Галле. Такъ Меркеромъ было найдено, что при содержаніи болѣе 0,01% фосфорной кислоты, растворимой въ 2% лимонной кислотѣ, почвы не нуждаются въ фосфорнокислыхъ удобреніяхъ. *)

Со станціи въ Галлѣ методъ этотъ началъ распространяться все болѣе и болѣе, но не всегда съ одинаковымъ успѣхомъ. Наиболѣе быстрый толчекъ распространенію его дали изслѣдованія Dyer'a на опытномъ полѣ въ Ротамстедѣ. Dyer, желая найти со-

*) По опытамъ Гарола, почвы, ненуждающіяся въ фосфорнокисломъ удобреніи, содержатъ отъ 0,02 до 0,03% фосфорной кислоты, растворимой въ 2% лимонной кислотѣ. Цифры эти слишкомъ высоки, такъ какъ соотвѣтствуютъ 25—37 пуд. на десятину пахотнаго слоя, тогда какъ для хорошаго урожая большинства растеній достаточно 0,1 этого количества.

тоношеніе между плодородіемъ почвы и количествомъ извлекаемыхъ изъ нея питательныхъ веществъ, испыталъ различные растворители: воду чистую и углекислую, лимоннокислый амміакъ, въ концѣ концовъ остановился на 1% лимонной кислотѣ какъ потому, что между плодородіемъ почвы и количествомъ питательныхъ веществъ, извлекаемыхъ 1% лимонною кислотою, по его изслѣдованію, оказывается наибольшее соотвѣтствіе, такъ и потому, что изъ органическихъ кислотъ въ корняхъ растеній наичаще и въ наибольшемъ количествѣ бываетъ лимонная кислота. Однопроцентную лимонную кислоту Dyer предлагаетъ употреблять потому, что найденная имъ средняя кислотность сока корней различныхъ растеній (какъ культурныхъ, такъ и дикихъ), перечисленная на кислоту лимонную, равна 0,91%, т.-е. почти одному проценту.

Основанія для своего метода Dyer нашелъ въ слѣдующемъ. На Ротамстедскомъ полѣ въ теченіи 40 лѣтъ воздѣлывались одни и тѣ же растенія на участкахъ, изъ которыхъ одни никогда не удобрялись, другіе изъ года въ годъ удобрялись калійными, третьи— фосфорнокислыми и, наконецъ, четвертые— смѣшанными удобреніями. Количества удобреній и величины урожаевъ извѣстны за всѣ сорокъ лѣтъ. Опредѣляя общее содержаніе K_2O и P_2O_5 въ разныхъ участкахъ и сравнивая удобрявшіеся участки съ неудобрявшимися, Dyer нашелъ, что разница въ содержаніи K_2O и P_2O_5 между тѣми и другими участками не велика, въ урожайности же значительна, что стоитъ въ соотвѣтствіи, по мнѣнію Dyer'a, съ большею растворимостью питательныхъ веществъ въ лимонной кислотѣ. Такъ, имъ найдено:

Въ участкахъ.	неудобрявшихся.	удобрявшихся.	отношеніе въ тѣхъ и другихъ.
Общее содержаніе P_2O_5= . . .	0.106%	0.178%	1 : 1,7
Растворимой въ лимон. кислотѣ .	0.0078%	0.0463	1 : 6
Кали, растворимаго въ соляной кислотѣ	0.195%	0.267	1 : 1,36
Кали, растворимаго въ лимонной кислотѣ	0.0038	0.0348	1 : 9

Средніе урожаи съ гектара за 40 лѣтъ .	зерна гектолитровъ.	соломы килограммовъ.
Съ участковъ неудобрявшихся	25	2000
Удобрявшихся только калійными туками .	27.4	2230
„ „ фосфорно-кислыми. .	34.9	2700
Удобрявшихся фосфорно-кислыми и калійными туками вмѣстѣ	35.3	2980

Отношеніе урожаевъ съ неудобрявшихся и удобрявшихся участковъ почти = 1 : 1,4.

Dyer полагаетъ, что почвы, содержащія менѣе 0.01% P_2O_5 и менѣе 0.05% K_2O, растворимыхъ въ 1% лимонной кислотѣ, окажутся отзывчивыми на фосфорнокислыя и калійныя удобренія, т.-е. такія почвы нужно считать бѣдными, истощенными, малоплодородными.

Методъ Dyer'a для опредѣленія плодородія почвъ.

Обработку почвъ лимонною кислотою и анализъ вытяжки Dyer производилъ слѣдующими способами.

Количество воздушно-сухой почвы, отвѣчающее 200 граммамъ высушенной при 100°, обливалось 2 литрами дестиллированной воды съ 20 граммами лимонной кислоты. Если въ почвѣ много углекислыхъ солей, то лимонной кислоты противъ показаннаго прибавлялось столько, сколько нужно для разложенія и насыщенія карбонатовъ. Смѣсь взбалтывалась трое сутокъ часто, затѣмъ еще 4 сутокъ по 2 — 3 раза въ день. Послѣ отстаиванія растворъ отфильтровывался и для каждаго опредѣленія бралось по 500 куб. сант. (отв. 50 гр. сухой почвы). Растворъ выпаривался въ платиновой чашкѣ досуха и слегка прокаливался. Остатокъ обрабатывался 10 грам. соляной кислоты, вновь выпаривался и затѣмъ вновь извлекался слабой соляной кислотой. Изъ солянокислаго раствора фосфорная кислота осаждалась прямо избыткомъ молибденоваго амміака. Осадокъ отфильтровывался чрезъ 48 часовъ, промывался сначала весьма слабою азотною кислотою, окончательно водою, растворялся въ амміакѣ, выпаривался досуха на водяной банѣ, сушился при 100 и изъ его вѣса количество P_2O_5 вычислялось

чрезъ умноженіе на 0.035. При промываніи въ фильтратъ переходило не болѣе 0.005 гр. молибденоваго осадка, что соотвѣтствуетъ 0.00017 P_2O_5.

Опредѣленіе кали Dyer производилъ также по ускоренному способу, а именно: къ солянокислому раствору (послѣ прокаливанія и выпариванія съ соляною кислотою лимоннокислой вытяжки 500 куб. сант.) прибавлялся большой избытокъ хлорной платины, смѣсь выпаривалась, всѣ соли извлекались слабымъ растворомъ хлорной платины, хлороплатинатъ калія промывался спиртомъ, высушивался и взвѣшивался.

Нельзя не видѣть, что основанія способа Dyer'a крайне шатки, а аналитическіе методы грубы. Въ самомъ дѣлѣ, почему Dyer остановился именно на лимонной кислотѣ, когда въ сокахъ растеній встрѣчаются многія другія кислоты (винная, яблочная, сорбиловая и пр.) и наичаще другихъ, конечно, не лимонная, а щавелевая? Почему онъ употреблялъ однопроцентную кислоту, когда кислотность сока различныхъ растеній по его опредѣленіямъ колеблется въ весьма широкихъ предѣлахъ, напр., у лилейныхъ отъ 0.17 до 0.62, у злаковъ отъ 0.28 до 1.06, у розоцвѣтныхъ отъ 1.86 до 5.53, у бобовыхъ 0.34 до 1.55 и т. п.?

Очевидно, что лимонную кислоту Dyer сталъ примѣнять по примѣру Меркера и др., а однопроцентную потому, что 2-процентная извлекаетъ слишкомъ большія количества K_2O и P_2O_5.

Для правильнаго сужденія о вліяніи на урожайность того или другого вещества требуется, чтобы сравниваемыя почвы во всѣхъ отношеніяхъ были одинаковы, кромѣ содержанія того вещества, вліяніе котораго на урожайность желаютъ опредѣлить. Dyer же сравниваетъ между собою такіе участки, изъ которыхъ одни въ теченіе 40 лѣтъ не получали никакого удобренія и, слѣдовательно, истощены по отношенію ко всѣмъ питательнымъ элементамъ, между тѣмъ какъ другіе не только получали кали и фосфорную кислоту, но иногда и навозъ. Можно ли въ такомъ случаѣ выводить зависимость величины урожая отъ количества кали, или отъ количества фосфорной кислоты, когда недостатокъ азота на однихъ изъ этихъ участковъ долженъ былъ быть даже болѣе ощутительнымъ, чѣмъ недостатокъ кали или даже фосфорной кислоты?

Можно ли видѣть пропорціональность и прямую зависимость между урожаями и количествами кали и фосфорной кислоты, рас-

творимыхъ въ лимонной кислотѣ, когда отношеніе между урожаями съ неудобренныхъ и удобренныхъ участковъ равно 1 : 1.4, а отношеніе между K_2O и P_2O_5 въ тѣхъ же участкахъ равно 1 : 9 и 1 : 6? (отношенія между урожайностью и общими количествами K_2O и P_2O_5 почти строго пропорціональны: 1:1,36 и 1:17).

Равнымъ образомъ едва ли есть какое-либо соотношеніе между количествами K_2O и P_2O_5, растворимыми въ лимонной кислотѣ, и количествами ихъ же въ урожаяхъ. Количества эти, если ихъ выразить въ пудахъ на десятину, считая вѣсъ почвы 4-вершковаго слоя равнымъ 150 тыс. пудамъ, будутъ: въ неудобрявшихся участкахъ 5,7 K_2O и 11,7 P_2O_5, въ удобрявшихся же участкахъ 52 K_2O и 69 P_2O_5.

Очевидно, что если съ неудобрявшихся участковъ въ урожай могла перейти четверть растворимыхъ въ лимонной кислотѣ кали и фосфорной кислоты, то съ удобрявшихся какая-нибудь двадцатая-тридцатая часть ихъ. Такъ можно ли видѣть зависимость и пропорціональность между урожаями и количествами веществъ, растворимыхъ въ однопроцентной лимонной кислотѣ?

Къ этому нужно прибавить, что практиковавшіеся Dyer'омъ методы опредѣленія кали и особенно фосфорной кислоты грубы (прокаливаніе остатка отъ выпариванія, опредѣленіе вѣса фосфорной кислоты), не могли дать точныхъ результатовъ при малыхъ количествахъ K_2O и P_2O_5, переходящихъ въ лимонную вытяжку (3.9 милиграмма P_2O_5 и 1.9 милиграмма K_2O изъ неудобреннаго участка).

Несмотря на шатность основанія метода Dyer'а, несмотря на то, что далеко не всегда находимо было соотношеніе между растворимостью въ лимонной кислотѣ главнѣйшихъ питательныхъ для растеній элементовъ и урожайностью, методъ этотъ нерѣдко практикуется въ агрономическихъ лабораторіяхъ какъ съ цѣлью провѣрки его, такъ и съ цѣлями практическими. Наичаще, впрочемъ, со многими измѣненіями.

Видоизмѣненія метода Dyer'а.

1) Лимонную кислоту употребляютъ какъ однопроцентную, такъ и 2-процентную въ количествѣ одного литра на 300 гр. почвы;

настаиваніе и взбалтываніе производятъ въ теченіе 2-хъ сутокъ, такъ какъ въ теченіе недѣли вытяжка сильно загниваетъ. При сильно известковыхъ и мергелистыхъ почвахъ берутъ лимонной кислоты на столько больше, сколько нужно для разложенія карбонатовъ, а именно на 1 вѣсовую часть CO_2 (опредѣляютъ предварительно) прибавляютъ лишнихъ 3.18 вѣсовыхъ частей лимонной кислоты, т.-е. на три молекулы CO_2 двѣ молекулы лимонной кислоты (трехосновна) $C_6H_8O_7 . H_2O$.

2) При опредѣленіи фосфорной кислоты лимонную кислоту не разрушаютъ прокаливаніемъ, такъ какъ при этомъ можетъ быть большая потеря фосфора, а, согласно предложенію Garola, разрушаютъ сѣрною кислотою при кипяченіи, какъ при опредѣленіи азота по Кьельдалю. Именно: опредѣленную часть лимоннокислой вытяжки въ фарфоровой или платиновой чашкѣ упариваютъ до небольшого объема, переливаютъ въ длинногорлый баллонъ, смываютъ остатки туда же крѣпкою сѣрною кислотою (50 и болѣе куб. сант., смотря по количеству лимонной кислоты во взятой порціи раствора), прибавляютъ 3—4 капли ртути, осторожнымъ нагрѣваніемъ на слабомъ огнѣ удаляютъ сначала воду, а затѣмъ кипятятъ до полнаго обезцвѣчиванія. Окончательное окисленіе можно произвести марганцово-каліевой солью, прибавляя ее (въ грубомъ порошкѣ) въ нагрѣтую жидкость малыми порціями (съ кончика ножа и т. п.) до тѣхъ поръ, пока жидкость совсѣмъ обезцвѣтится или даже позеленѣетъ отъ избытка хамелеона.

При кипяченіи лимоннокислой вытяжки съ сѣрною кислотою смѣсь вначалѣ сильно пѣнится, но затѣмъ окисленіе идетъ спокойно и быстро: примѣрно чрезъ часъ жидкость дѣлается совершенно свѣтлой. Такъ какъ осажденіе фосфорной кислоты молибденовымъ аммоніемъ изъ большого объема сильно кислой жидкости (при избыткѣ сѣрной кислоты) можетъ быть неполное, то, для избѣжанія потери, жидкость, сильно разбавленную водою до 150 — 200 куб. и, если нужно, — профильтрованную, пересыщаютъ амміакомъ, подкисляютъ азотною кислотою, прибавляютъ азотно-амміачной соли такое количество, чтобы въ жидкости было ея 15%, и приливаютъ большой избытокъ молибденово-амміачной соли. Послѣ отстаиванія въ теченіе 48 часовъ желтый осадокъ отфильтровываютъ, промываютъ и опредѣляютъ фосфорную кислоту въ видѣ пирофосфорной магнезіи, какъ обыкновенно.

Лучше: сильно разбавленную водою жидкость (послѣ окисленія лимонной кислоты сѣрною) нагрѣть до кипѣнія и пересытить амміакомъ въ небольшомъ избыткѣ; тогда въ осадкѣ будетъ вся окись желѣза и вся фосфорная кислота въ видѣ желѣзной соли. Осадокъ при этомъ долженъ быть красно-бурый; если же онъ не бурый, то предварительно нужно прибавить хлорнаго желѣза. Отфильтрованный и слегка промытый горячею водою осадокъ растворяется въ азотной кислотѣ и, по сгущеніи, осаждается молибденовымъ аммоніемъ.

Несравненно лучше лимонную кислоту разрушать дымящеюся азотною кислотою, послѣ чего избытокъ кислоты удалить выпариваніемъ и выдѣлить фосфорную кислоту молибденовымъ аммоніемъ изъ небольшого объема азотнокислаго раствора. Къ сожалѣнію, окисленіе азотною кислотою идетъ очень медленно, кислоты расходуется очень много. Впрочемъ, прибавка небольшого количества (0.2 гр.) окиси марганца (или углекислой его соли) значительно помогаетъ дѣлу (см. Ж. Р. Х. Об. 1899 г. Егоровъ). Конецъ окисленія узнается по прекращенію выдѣленія окисловъ азота, по начавшимся толчкамъ и по появленію на стѣнкахъ баллона осадка закись-окиси марганца.

Можно обойтись и безъ разрушенія лимонной кислоты, ибо она при обыкновенной температурѣ и даже слабомъ нагрѣваніи молибденовой кислоты не раскисляетъ и не препятствуетъ полному осажденію фосфорной кислоты. Поэтому можно прямо взять опредѣленное количество лимоннокислой вытяжки, сгустить ее выпариваніемъ до небольшого объема, подкислить азотной кислотой и, приливши избытокъ молибденовой жидкости, оставить для отстаиванія и выдѣленія осадка въ тепломъ и темномъ мѣстѣ на двое сутокъ. Опредѣленіе, какъ обыкновенно, въ видѣ пирофосфорной магнезіи. Результаты весьма близки къ тѣмъ, что получаются при опредѣленіи фосфорной кислоты послѣ разрушенія лимонной кислоты.

При опредѣленіи кали лимонную кислоту можно разрушить и прямымъ прокаливаніемъ выпаренной досуха лимоннокислой вытяжки. Выпариваніе производятъ въ большой платиновой чашкѣ. Когда жидкость сильно загустѣетъ, превратится въ сиропъ и начнетъ покрываться коркой, дальнѣйшее выпариваніе на паровой ваннѣ безполезно; приходится дальше нагрѣвать уже на песчаной

банѣ или даже на асбестовомъ картонѣ съ подстилкой изъ мелкаго асбеста; при этомъ масса сильно пучится и все болѣе и болѣе чернѣетъ. Для избѣжанія потери отъ разбрызгиванія, лучше прикрыть чашку платиновой пластинкой. Наконецъ, при продолжительномъ нагрѣваніи прекращается вспучиваніе и выдѣленіе паровъ и газовъ,— получается сильно ноздреватая углистая масса. Эта масса въ чашкѣ не сгораетъ даже при очень продолжительномъ прокаливаніи. Поэтому лучше всего ее перенести на платиновую тарелочку и прокаливать въ муфельной печкѣ. И здѣсь сжиганіе идетъ медленно и не всегда удается сжечь органическое вещество и уголь сполна. Приходится иногда растворимыя соли извлечь водою, уголь отфильтровать, промыть и сжечь потомъ окончательно.

Фильтратъ отъ угля иногда получится буроватаго цвѣта; его окисленіе докончить кипяченіемъ съ дымящейся азотной кислотой.

Послѣ окончательнаго разрушенія органическихъ веществъ жидкость нужно выпарить въ фарфоровой чашкѣ до суха, изгнать азотную кислоту и выдѣлить кремнекислоту трехъ—четырехъ кратнымъ выпариваніемъ съ слабою соляною кислотою, отфильтровать ее и, по выдѣленіи сѣрной кислоты (хлористымъ баріемъ), а всѣхъ металловъ 2-й и 3-й группы амміакомъ и углеамміачною солью и проч., опредѣлять кали въ видѣ хлороплатината, какъ описано на стр. 127 и слѣд.

Опредѣленіе плодородія почвъ по методу проф. Богданова.

Проф. Богдановъ находитъ *), что количества фосфорной кислоты, извлекаемыя изъ почвъ лимонною кислотою, слишкомъ велики по сравненію съ количествами, переходящими въ урожаи при самыхъ благопріятныхъ условіяхъ. Такъ, изъ опредѣленій Dyer'a видно, что изъ почвъ, никогда не удобрявшихся, однимъ урожаемъ ячменя извлекается 15 — 25% той фосфорной кислоты, которая можетъ растворяться въ лимонной кислотѣ; изъ почвъ же удобренныхъ—только 3—5%. Такимъ образомъ, между количествами фосфорной кислоты, растворимой въ лимонной кислотѣ, и дѣйствительно

*) С.-Хоз. и Лѣс., декабрь 1896 г. и ноябрь, декабрь 1898. Плодородіе почвъ.

усвояемой нѣтъ никакого соотношенія. То же, или почти то же, можно сказать относительно кали, растворимаго въ лимонной кислотѣ, и дѣйствительно усвояемаго растеніями.

Проф. Богдановъ, въ сотрудничествѣ съ своими учениками, нашелъ, что 2% уксусная кислота изъ почвъ, нуждающихся въ удобреніяхъ, извлекаетъ какъ-разъ такія количества фосфорной кислоты, какія переходятъ въ урожай овса; изъ почвъ же, не нуждающихся въ удобреніяхъ, переходитъ въ урожай менѣе, чѣмъ извлекается уксусною кислотою.

Такъ, напр., изъ двухъ почвъ, бѣдныхъ фосфорною кислотою, уксусная кислота извлекла . . . . . 0,0025 и 0,0014% P_2O_5;
въ урожай овса перешло . . . . . 0,0025 и 0,0018% P_2O_5.

Изъ двухъ же почвъ, не нуждавшихся въ фосфорнокислыхъ удобреніяхъ (внесенные фосфаты не повышаютъ урожаевъ), уксусная кислота извлекала 0,008 и 0,0091% P_2O_5.

Такимъ образомъ, проф. Богдановъ находитъ возможнымъ судить о плодородіи почвы (урожайности на ближайшій вегетаціонный періодъ) по количеству фосфорной кислоты, извлекаемой изъ почвъ 2%-ю уксусною кислотою, при чемъ въ основаніе разсчета полагаются количества фосфорной кислоты, извлекаемыя урожаями овса съ десятины (изъ 4 вершковаго слоя, равнаго 150000 пуд.).

урожай низкій=40 п. зерна		средній=67 п. з.	высокій=133 п. з.
уноситъ P_2O_5	1,8 пуд.=0,0012%	3 пуда=0,002%	6 пуд.=0,004%
„ азота	$4^1/_2$ п. = 0,003%	$7^1/_2$ пуд.=0,005	15 пуд.=0,01%

Относительно кали и другихъ питательныхъ элементовъ проф. Богдановъ не даетъ цифръ, но полагаетъ, что предлагаемый имъ методъ вполнѣ будетъ пригоденъ для опредѣленія количествъ усвояемаго кали въ ближайшій вегетаціонный періодъ и по сравненію съ количествами, переходящими въ низкій, средній и хорошій урожай, можетъ быть примѣненъ для сужденія о плодородіи данной почвы, или вѣрнѣе—для опредѣленія того, нуждается или нѣтъ данная почва въ калійныхъ удобреніяхъ.

По отношенію къ извести дѣлается оговорка, что нѣкоторый избытокъ легко растворимой извести противъ количества дѣйствительно усвояемаго, потребнаго для произведенія хорошаго урожая, можетъ способствовать повышенію плодородія, благодаря полезному дѣйствію ея на разнообразные процессы, совершающіеся въ почвѣ (стр. 1147; дек. 96 г.).

Для извлеченія усвояемыхъ кали, фосфорной кислоты и пр. проф. Богдановъ 2% растворъ уксусной кислоты употребляетъ въ количествѣ 4-хъ литровъ на 1 килограммъ почвы при обыкновенной температурѣ, при частомъ взбалтываніи въ теченіе сутокъ. Въ виду малыхъ количествъ веществъ, переходящихъ въ растворъ при обработкѣ почвы столь слабою кислотою, для опредѣленія ихъ приходится брать большія навѣски почвы,—не менѣе 1 килограмма. Въ случаяхъ известковыхъ и мергелистыхъ почвъ, разумѣется, придется брать излишекъ кислоты, достаточный для разложенія карбонатовъ.

Анализъ уксуснокислой вытяжки, конечно, несравненно проще анализа вытяжки лимонной, такъ какъ при выпариваніи съ соляною или азотною слабыми кислотами уксусная удаляется сполна и дальнѣйшій ходъ анализа совершается по-обыкновенному.

Для опредѣленія плодородія почвы по отношенію къ азоту проф. Богдановъ примѣняетъ довольно своеобразный пріемъ. Въ основаніе его полагается тотъ фактъ, что растенія пользуются для своего питанія не только тѣмъ азотомъ, который въ почвахъ находится ко времени посѣва въ видѣ азотно-кислыхъ и амміачныхъ солей, но воспринимаютъ и часть азота органическихъ веществъ—именно ту часть его, которая въ теченіе вегетаціоннаго періода мало-по-малу, вслѣдствіе окисленія органическихъ веществъ, переходитъ въ соли амміака и азотной кислоты. Большее или меньшее содержаніе въ почвахъ азота, способнаго болѣе или менѣе быстро перейти въ азотнокислыя и амміачныя соли и, слѣдовательно, способнаго пойти на питаніе растеній, и опредѣляетъ большее или меньшее плодородіе почвы по отношенію къ азоту. Чтобы опредѣлить количество такого азота, проф. Богдановъ старается въ короткое время воспроизвести въ почвѣ тѣ процессы, которые въ естественныхъ условіяхъ совершаются въ теченіе цѣлаго вегетаціоннаго періода. Для этого, по его мнѣнію, достаточно продержать почву двое

сутокъ при наиболѣе благопріятныхъ для образованія амміака условіяхъ (около 30° Ц. въ термостатѣ) и при наиболѣе благопріятномъ для культурныхъ растеній содержаніи влаги (optimum влажности) *).

Продержавъ почву двое сутокъ въ термостатѣ, въ ней опредѣляютъ количество азота въ видѣ азотной кислоты и амміака. Такъ какъ опытами Гельригеля и др. доказано, что растенія не могутъ усвоить всего того азота, что дается имъ въ видѣ наиболѣе легко усвояемыхъ веществъ (селитръ, амміачныхъ солей), а усвояютъ только большую часть (при песчаныхъ культурахъ отъ 70 до 85%), то проф. Богдановъ находитъ возможнымъ дѣлать допущеніе, что изъ найденнаго вышеописаннымъ способомъ азота (въ видѣ азотной кислоты и амміачныхъ солей) растенія въ ближайшій вегетаціонный періодъ могутъ воспользоваться 75-ю процентами.

Если эти 75% легко доступнаго азота при разсчетѣ на десятину (вѣсъ четырехвершковаго слоя въ среднемъ около 150,000 пудовъ=2.457.000 килограммовъ) достаточны для произведенія хорошаго или средняго урожая, то почву надо считать или очень богатой, или только плодородной. Въ противномъ случаѣ почва мало плодородна и нуждается въ азотистыхъ удобреніяхъ. Разсчеты можно производить по таблицамъ,—по среднему содержанію азота въ разныхъ культурныхъ растеніяхъ (см. таблицу при анализѣ кормовъ). Само собою разумѣется, такіе разсчеты могутъ быть только приблизительными, такъ какъ содержаніе азота далеко не постоянно въ одномъ и томъ же растеніи, выращенномъ при различныхъ условіяхъ.

Разсчетъ усложняется неодинаковостью отношеній между количествами зерна и соломы у различныхъ растеній при хорошихъ, среднихъ и низкихъ урожаяхъ, а равно неодинаковостью отношеній между надземными (зерно, солома) и подземными (корни) частями растеній. Пользованіе методомъ весьма бы упростилось,

*) Optimum влажности для произрастанія растеній по Гельригелю соотвѣтствуетъ приблизительно половинѣ наибольшей влагоемкости почвы, т.-е. половинѣ того количества воды, которое можетъ задержаться въ промежуткахъ между частицами почвы. Проф. Богдановъ за optimum влажности принимаетъ половину наибольшей влагоемкости плюсъ гигроскопическая вода. См. С.-Хоз. и Лѣсоводство, декабрь 1896 г., стр. 1106.

если бы рядомъ культурныхъ опытовъ на различныхъ почвахъ, изслѣдованныхъ по методу проф. Богданова, были установлены опредѣленные minimum'ы въ содержанія удобоусвояемаго азота для полученія среднихъ и высокихъ урожаевъ различныхъ культурныхъ растеній. Повидимому наименьшимъ содержаніемъ легко доступнаго азота, опредѣленнаго послѣ 2-суточнаго пребыванія почвы въ термостатѣ, для произведенія средняго урожая овса нужно считать 0,01% отъ вѣса почвы.

Поглотительная способность почвъ.

Къ числу способовъ опредѣленія плодородія почвъ относятъ и опредѣленіе ихъ поглотительной способности.

Поглотительною способностью называютъ способность почвъ поглощать изъ растворовъ (при процѣживаніи ихъ чрезъ почву или при взбалтываніи съ почвою) и стойко удерживать одни вещества преимущественно предъ другими. Эта способность принадлежитъ всѣмъ почвамъ, но далеко не въ одинаковой мѣрѣ: наибольшею поглотительною способностью обладаютъ хорошія перегнойныя почвы, въ меньшей мѣрѣ—глинистыя и суглинистыя; поглотительная способность почвъ известковыхъ и песчаныхъ ничтожна.

Почвы поглощаютъ изъ воздуха и растворовъ:

1) Газы: амміакъ, сѣрнистый водородъ, менѣе—углекислый газъ, а также—болотный газъ и нѣкоторые другіе. Поглощеніе простыхъ газовъ: кислорода, азота—ничтожно.

2) Изъ растворовъ поглощаются многія сложныя, главнымъ образомъ—азотистыя органическія вещества и продукты ихъ распаденія,—напр. почвы обезцвѣчиваютъ вполнѣ навозную жижу, поглощаютъ мочевину, различные ферменты (птіалинъ, эмульсинъ), септическія вещества, алкалоиды (стрихнинъ, никотинъ), красящія вещества и многое другое.

3) Изъ растворовъ минеральныхъ солей поглощаются онѣ или цѣликомъ, или только одно основаніе, а кислота выдѣляется,—или одна кислота, а основаніе выдѣляется въ видѣ другихъ солей. Такія соли, изъ которыхъ поглощается одно основаніе или металлъ (а кислота или галоидъ остаются), называются физіологически кислыми; а тѣ, отъ которыхъ непоглощеннымъ остается

основаніе, называются физіологически-щелочными. Наконецъ, поглощаемыя цѣликомъ, называются физіологически-нейтральными; т.-е. послѣ поглощенія растворъ дѣлается кислымъ въ первомъ случаѣ и щелочнымъ—во второмъ и нейтральнымъ—въ третьемъ.

4) Изъ растворовъ солей поглощаются кислоты (въ видѣ ангидридовъ): фосфорная, кремневая, меньше угольная; сѣрная—очень мало, азотная и хлоръ не поглощаются совсѣмъ.

5) Изъ растворовъ солей поглощаются основанія: кали и аммоній, значительно меньше—известь, еще меньше—магнезія и очень мало—натръ.

6) Соль поглощается цѣликомъ, если поглощаются основаніе и кислота.

7) Если поглощается одна только кислота, напр. фосфорная изъ фосфорнокислаго натра, то основаніе выдѣляется (все или большая часть) въ видѣ другой соли: хлористаго, азотнокислаго или сѣрнокислаго натра. При поглощеніи одного только основанія, напр. кали изъ хлористаго или азотнокислаго, кислотная половина соли выдѣляется чаще всего въ видѣ известковой соли.

Поглощеніе органическихъ веществъ сопровождается обыкновенно измѣненіемъ ихъ состава: многія изъ нихъ окисляются, распадаются подъ вліяніемъ кислорода и присутствующихъ въ почвѣ ферментовъ, образуютъ новыя вещества, хорошенько неизслѣдованныя. Такъ, напримѣръ, болотный газъ въ почвѣ превращается въ какое-то вещество съ своеобразнымъ, какъ бы пригорѣлымъ запахомъ, растворимое въ спиртѣ и эѳирѣ съ темнымъ цвѣтомъ.

Такъ какъ поглощеніе органическихъ веществъ, а равно происходящія при этомъ реакціи и вещества извѣстны еще очень плохо, то мы остановимся только на поглощеніи минеральныхъ солей.

Поглотительную способность разные изслѣдователи относили то къ физическимъ, то къ химическимъ составу и свойствамъ почвъ. Почва, какъ и многія другія пористыя и мелко раздробленныя тѣла (уголь, губчатая платина и т. п.), можетъ обладать способностью сгущать и задерживать на поверхности своихъ частицъ и въ ихъ промежуткахъ какъ газы, такъ и различныя твердыя вещества, особенно-сложнаго состава. Но изъ того, что: 1) поглотительная способность стоитъ въ прямомъ соотношеніи не съ мелкостью частицъ, а зависитъ отъ химическаго состава почвы, 2) что поглощаются не всякія вещества, а только нѣкоторыя и въ различныхъ количествахъ, и 3) что при этомъ происходитъ обмѣнъ однихъ основаній на другія, однѣхъ кислотъ на другія, слѣдуетъ, что процессъ поглощенія есть процессъ химическій и долженъ быть отнесенъ всецѣло, или по крайней мѣрѣ главнымъ образомъ, къ химическимъ свойствамъ почвъ. Такое заключеніе подтверждается и другими законностями и соотношеніями при явленіяхъ поглощенія, а именно:

1) Количество поглощаемыхъ веществъ увеличивается съ увеличеніемъ количества раствора и съ увеличеніемъ его концентраціи (вліяніе массъ), но только до нѣкотораго предѣла и не пропорціонально массамъ, а медленнѣе; изъ слабыхъ растворовъ абсолютно поглощается меньше, но относительно (въ % напр.) больше, чѣмъ изъ болѣе крѣпкихъ.

2) Полнаго поглощенія всего вещества изъ раствора никогда не бываетъ, ибо реакція нейдетъ до конца, потому что образующіяся соли (продукты реакціи) не устраняются. Поэтому-то при процѣживаніи растворовъ чрезъ почву % поглощенія значительно выше, такъ какъ при процѣживаніи продукты реакціи въ значительной мѣрѣ устраняются изъ круга дѣйствія.

3) Поглощенное вещество можетъ быть обратно извлечено изъ почвы, но очень большими количествами воды, да и то не сполна; гораздо быстрѣе и полнѣе происходитъ извлеченіе растворимыми солями, напр., извлеченіе кали растворомъ хлористаго аммонія. (На послѣднемъ свойствѣ основано опредѣленіе количествъ поглощенныхъ почвою основаній). Такъ какъ кислоты разрушаютъ образовавшіяся при поглощеніи соединенія, то кислотами поглощенныя вещества извлекаются сполна.

4) Количество поглощеннаго вещества увеличивается съ возрастаніемъ температуры и продолжительностью соприкосновенія раствора съ почвою (вліяніе времени и температуры то же, что и при химическихъ реакціяхъ) опять-таки до извѣстнаго предѣла.

5) Количество поглощаемихъ основаній (изъ солей) зависитъ отъ свойствъ соединенныхъ съ ними кислотъ, напримѣръ: калія изъ углекислой или азотно-кислой соли поглощается больше, чѣмъ

изъ хлористой или сѣрнокислой, т.-е. сильныя кислоты труднѣе отдаютъ соединенныя съ ними основанія.

6) Такъ какъ поглощеніе почвою тѣхъ или другихъ веществъ есть слѣдствіе образованія новыхъ, болѣе или менѣе прочныхъ, нерастворимыхъ соединеній, то становится вполнѣ понятнымъ неспособность почвъ поглощать кислоты азотную, соляную и сѣрную: эти кислоты не поглощаются потому, что въ почвахъ отсутствуютъ основанія, съ которыми бы эти кислоты могли образовать нерастворимыя соли.

Поглощеніе тѣхъ или другихъ веществъ зависитъ отъ различныхъ составныхъ частей почвы. Такъ, поглощеніе изъ растворовъ углекислаго газа и сѣроводорода, а также сложныхъ органическихъ веществъ, нужно приписать, если не цѣликомъ, такъ главнымъ образомъ гидратной окиси желѣза. Сѣроводородъ съ окисью желѣза даетъ сѣру и сѣрнистое желѣзо, не извлекаемыя водой ($Fe_2O_3.H_2O + 3H_2S = 3H_2O + S + 2FeS.H_2O$). Углекислый газъ, какъ то установлено опытами, гидратною окисью желѣза поглощается въ значительныхъ количествахъ, хотя прочной соли съ нею не образуетъ. Точно такъ же опытами установлена высокая способность окиси желѣза поглощать органическія вещества, чѣмъ и пользуются для очищенія сточныхъ и клоачныхъ водъ (фильтрація чрезъ слой кровавика, гематита $= Fe_2O_3.H_2O$).

Поглощеніе нѣкотораго количества углекислаго газа несомнѣнно происходитъ еще и вслѣдствіе образованія углекислой извести при дѣйствіи газа (въ присутствіи воды) на водные известковые силикаты.

Поглощеніе почвами свободнаго амміака, какъ газообразнаго (изъ воздуха), такъ и изъ растворовъ, нужно отнести главнымъ образомъ на счетъ гуминовыхъ веществъ: было уже указано (стр. 278), что гуминовыя вещества, поглощая амміакъ, переводятъ его азотъ въ прочное соединеніе съ органическимъ веществомъ,—въ амиды.

Кромѣ гуминовыхъ веществъ, амміакъ въ значительныхъ количествахъ (до 16% по вѣсу) поглощается водною окисью желѣза, а также кремнекислымъ глиноземомъ (глиною) и нѣкоторыми другими.

Поглощеніе основаній и кислотъ изъ солей точно такъ же нужно отнести на счетъ различныхъ составныхъ частей почвы, что доказано опытами многихъ изслѣдователей (Уэ, Раутенберга, Лемберга, Гейдена, Кнопа, Эйхгорна и др.), какъ надъ почвами различнаго состава, такъ и надъ различными веществами, извлеченными изъ почвы или надъ такими, присутствіе которыхъ въ почвахъ считается не только вѣроятнымъ, но и почти несомнѣннымъ.

Изъ кислотъ наиболѣе важнымъ и интереснымъ будетъ поглощеніе фосфорной кислоты; вмѣстѣ съ тѣмъ поглощеніе ея объясняется наиболѣе легко, потому что она можетъ образовать нерастворимыя соединенія со многими веществами почвъ.

Во-1-хъ, фосфорная кислота можетъ прямо соединиться съ водною окисью желѣза, несомнѣнно постоянно присутствующею въ почвахъ, а частью и съ глиноземомъ, въ присутствіи котораго въ почвахъ точно такъ же сомнѣваться едва ли можно (стр. 115).

Далѣе, введенная въ почву растворимая фосфорнокислая соль можетъ вступить въ обмѣнное разложеніе какъ съ растворимыми сѣрнокислыми, азотнокислыми и пр. солями извести и магнезіи, съ образованіемъ нерастворимыхъ фосфорноизвестковой и фосфорномагнезіальной солей, такъ и съ нерастворимыми углекислыми и кремнекислыми солями этихъ основаній, при чемъ съ нерастворимыми солями реакція должна идти медленно,—въ весьма значительной степени должна зависѣть отъ времени и температуры, что и наблюдается на самомъ дѣлѣ.

Наконецъ, фосфорная кислота изъ растворимыхъ солей можетъ вступать въ какія-то очень прочныя, трудно разлагаемыя и трудно доступныя растеніямъ соединенія съ органическими веществами почвъ. Возможность образованія такихъ соединеній явствуетъ изъ того факта, что фосфорная кислота, внесенная въ почву въ видѣ суперфосфатовъ и неиспользованная растеніями въ первый годъ, почти не оказываетъ никакого вліянія на урожаи послѣдующихъ лѣтъ,—закрѣпляется почвою, именно—органическими веществами ея (Костычевъ).

Поглощеніе угольнаго и кремневаго ангидридовъ изъ углекислыхъ и кремнекислыхъ солей можно объяснить образованіемъ нерастворимой кремнекислой или углекислой извести изъ растворимыхъ известковыхъ солей, а въ виду ничтожности содержанія таковыхъ солей въ почвахъ—нужно допустить возможность обмѣн-

ныхъ разложеній между растворомъ углекислой или кремнекислой соли и имѣющимися въ почвѣ известковыми силикатами.

Такъ какъ безводные силикаты въ реакціи обмѣна не вступаютъ или, вѣрнѣе, могутъ обмѣнивать основанія, отдавать ихъ только съ крайнею медленностью, то уже для объясненія факта поглощенія кислотъ кремневой и угольной необходимо допустить присутствіе въ почвахъ водныхъ силикатовъ, могущихъ легко вступать въ реакціи обмѣна. Въ природѣ встрѣчаются и могутъ быть въ почвахъ двойные водные силикаты, такъ-называемые цеолиты, напр., анальцимъ ($Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 4Si_2 \cdot 2H_2O$), шабазитъ ($=3CaO.3Al_2O_3.10SiO_2.16H_2O$), натролитъ ($=Na_2O.Al_2O_3.3SiO_2.2H_2O$), сколецитъ ($= CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 3SiO_2 \cdot 3H_2O$), стильбитъ ($CaO \cdot Al_2O_3.6SiO_2.5H_2O$), десминъ, пренитъ, томсонитъ, ломонитъ и нѣкоторые другіе. Силикаты эти довольно легко разлагаются кислотами, часть основаній (Na_2O и CaO) отдаютъ даже такимъ слабымъ кислотамъ, какъ угольная и, наконецъ, весьма легко вступаютъ въ реакцію обмѣна части своихъ основаній на другія: натра и извести на кали и аммоній при дѣйствіи на нихъ растворимыхъ калійныхъ или амміачныхъ солей. Допущеніемъ существованія въ почвахъ такихъ силикатовъ весьма легко и просто объясняется переходъ въ нерастворимое, поглощенное состояніе однихъ основаній преимущественно предъ другими и переходъ въ растворъ другихъ основаній на мѣсто поглощенныхъ.

Правда, нахожденіе въ почвахъ того, другого или третьяго изъ указанныхъ выше цеолитовъ констатировано ни разу не было, да и быть не могло, по невозможности отдѣлить ихъ отъ глинны и другихъ неразлагаемыхъ и трудно разлагаемыхъ силикатовъ, но допущеніе нахожденія ихъ въ почвахъ основывается на нѣсколькихъ, прочно установленныхъ и точно обслѣдованныхъ фактахъ.

1) На возможности образованія цеолитовъ изъ известковаго и смѣшанныхъ полевыхъ шпатовъ (олигоклазовъ) при началѣ ихъ вывѣтриванія, такъ-сказать на первыхъ ступеняхъ ихъ превращеній въ глину, и на возможности образованія цеолитовъ изъ глины, какъ о томъ было говорено въ началѣ книги.

2) На полномъ сходствѣ явленій поглощенія основаній и кислотъ изъ растворовъ солей какъ почвами, такъ и естественными цеолитами, напр., шабазитомъ (въ опытахъ Эйхгорна): при

взбалтываніи измельченнаго шабазита съ растворами хлористаго калія, хлористаго натрія и др., нѣкоторое количество щелочныхъ металловъ исчезаетъ, а на ихъ мѣсто въ растворѣ появляется хлористый кальцій. Очевидно, что въ цеолитѣ кальцій замѣняется каліемъ или натріемъ.

3) На увеличеніи поглотительной способности почвъ при искусственномъ образованіи въ ней цеолитовъ и наоборотъ—на уменьшеніи этой способности послѣ разрушенія ихъ кислотами (въ опытахъ Гейдена).

4) На фактѣ освобожденія гидратной кремневой кислоты при обработкѣ слабыми кислотами почвъ, предварительно прокипяченныхъ съ крѣпкимъ растворомъ соды для извлеченія первоначально бывшей въ нихъ кремнекислоты. Появиться въ этихъ условіяхъ гидратная кремнекислота можетъ не откуда иначе, какъ изъ легко разлагаемыхъ водныхъ силикатовъ, ибо ни глина, ни безводные силикаты слабыми кислотами не разлагаются и кремнекислоты не выдѣляютъ. (На этомъ, на выдѣленіи кремнекислоты и по количеству ея, между прочимъ, основанъ способъ опредѣленія количества цеолитовъ въ почвахъ).

Наиболѣе убѣдительное доказательство того, что основанія изъ растворимыхъ солей поглощаются именно водными силикатами, дано Раутенбергомъ. Было извѣстно, что наиболѣе чистый каолинъ, не содержащій другихъ силикатовъ, кромѣ кремнекислаго глинозема, не обладаетъ поглотительною способностью (кромѣ свободнаго амміака). Если вмѣсто каолина взять болюсъ—особый видъ глины, богатый окисью желѣза и водными двойными силикатами, то поглощеніе основаній оказывается весьма значительнымъ. (Тоже для нѣкоторыхъ обыкновенныхъ глинъ). Но если болюсъ обработать соляной кислотой и тѣмъ самымъ разрушить содержащіеся въ немъ цеолиты, то способность поглощать основанія весьма сильно падаетъ или даже совсѣмъ утрачивается. Наоборотъ, каолину можно искусственно сообщить эту способность, если прибавленіемъ растворимаго стекла вызвать образованіе двойныхъ съ кремнекислымъ глиноземомъ соединеній, подобныхъ цеолитамъ (Лембергъ).

Такъ какъ почвы всегда содержатъ глину съ нѣкоторымъ количествомъ разлагаемыхъ кислотами силикатовъ, такъ какъ и онѣ, подобно болюсу, въ весьма значительной степени теряютъ поглотительную способность послѣ обработки ихъ кислотами, то,

слѣдовательно, налицо имѣются всѣ основанія для заключенія, что поглотительная способность ихъ обусловливается прежде всего присутствіемъ въ нихъ цеолитовъ.

Впрочемъ, поглотительная способность почвъ по отношенію къ кислотамъ и основаніямъ зависитъ не исключительно отъ цеолитовъ, а обусловливается присутствіемъ и нѣкоторыхъ другихъ веществъ:

1) свободной гидратной кремнекислоты, которая способна изъ весьма слабыхъ нейтральныхъ растворовъ солей вытѣснять кислоты, а съ основаніями (кали, натромъ и пр.) давать кислыя соли, трудно растворимыя въ водѣ. Въ присутствіи углекислой извести, постоянно бывающей въ почвахъ, возможно образованіе еще труднѣе растворимыхъ двойныхъ солей, а съ глиною—водныхъ двойныхъ силикатовъ.

2) Обусловливается присутствіемъ въ почвахъ (въ глинахъ) кремнекислаго глинозема, который, какъ показали опыты Кнопа, способенъ поглощать цѣликомъ фосфорнокислое кали, при чемъ фосфорная кислота соединяется съ глиноземомъ, образуя нерастворимую фосфорноалюминіевую соль, кали же образуетъ кремнекислую соль, которая съ другою частицею кремнекислаго глинозема образуетъ каліевый цеолитъ.

3) Наконецъ, весьма значительную роль въ поглощеніи основаній и амміака изъ солей играютъ, безъ сомнѣнія, гуминовыя кислоты, соли которыхъ: известковая, двойныя—известково-калійная, известково-амміачная и др., въ водѣ нерастворимы. Если гуминовая кислота въ почвѣ находится, какъ это бываетъ обыкновенно, въ видѣ известковой соли, то, встрѣчая растворъ амміачной или калійной соли, она можетъ и должна обмѣнять часть извести на кали или аммоній, результатомъ чего будетъ поглощеніе части кали и амміака и переходъ въ растворъ части извести. Если во взятомъ растворѣ находилась фасфорно-амміачная или фосфорно-калійная соль, то результатомъ обмѣна будетъ двойная гуминово-известково-амміачная (или калійная) соль и фосфорнокислая известь. То-есть въ результатѣ будетъ поглощеніе и основанія, и кислоты.

Что гуминовыя вещества способны поглощать изъ солей основанія, напр. кали, совершенно очевидно изъ опытовъ Либиха: при взбалтываніи сильно перегнойныхъ почвъ съ кремнекислымъ

каліемъ кали поглощалось въ значительно большихъ количествахъ, чѣмъ кремнескислота, такъ что растворъ послѣ процѣживанія чрезъ почву при выпариваніи принималъ видъ студня отъ гидратной кремнекислоты.

Поглотительная способность—одно изъ важнѣйшихъ свойствъ почвы; значеніе ея для жизни растеній весьма велико и многообразно.

1) Благодаря ей почвы могли сохранить и сохраняютъ въ себѣ нѣкоторый запасъ легко доступныхъ растеніямъ питательныхъ веществъ, несмотря на постоянное дѣйствіе атмосферныхъ водъ и даже несмотря на затопленіе и при переносахъ ея водою съ мѣста на мѣсто; рѣчной илъ, напримѣръ, сохраняетъ свое высокое плодородіе, несмотря на долгое пребываніе въ водѣ.

2) Благодаря ей въ почвѣ могутъ сохраняться продолжительное время вносимыя удобренія даже легкорастворимыя въ водѣ, какъ фосфорная кислота въ видѣ суперфосфатовъ, кали и амміакъ въ видѣ хлористыхъ и сѣрнокислыхъ солей. Такимъ образомъ поглотительная способность оказываетъ существенно важную услугу для болѣе полнаго, болѣе совершеннаго использованія вносимыхъ въ почву удобреній; безъ нея большая часть питательныхъ веществъ изъ удобреній была бы вымываема водою, пропадала бы даромъ.

3) Поглощая и прочно удерживая поглощенныя питательныя вещества, почва скупо и понемногу уступаетъ ихъ растеніямъ, тѣмъ самымъ, съ одной стороны, предохраняетъ ихъ отъ вреднаго излишества, съ другой—обезпечиваетъ ихъ питательнымъ матеріаломъ на болѣе предолжительное время. Поглотительная способность является, такимъ образомъ, регуляторомъ потребленія питательныхъ веществъ, регуляторомъ плодородія почвъ.

4) Поглотительною способностью обусловливается вліяніе на ростъ растеній такъ-называемыхъ косвеннодѣйствующихъ удобреній, каковы гипсъ, поваренная соль и другія. Будучи часто безполезными для растеній и иногда даже вредными сами по себѣ, эти удобренія, взаимодѣйствуя съ поглощенными полезными растеніямъ элементами, высвобождаютъ ихъ, переводятъ въ растворъ, дѣлаютъ ихъ легко доступными растеніямъ.

5) Поглотительная способность регулируетъ концентрацію почвенныхъ растворовъ (что существенно важно для жизни ра-

стеній): въ случаѣ обильныхъ дождей часть поглощенныхъ веществъ переходитъ въ растворъ,—растворъ не слишкомъ разжижается; въ случаѣ засухи—часть растворенныхъ веществъ переходитъ въ связанное состояніе, поглощается,—концентрація раствора не дѣлается слишкомъ высокою, вредною для растеній.

О высокомъ значеніи для жизни людей и животныхъ способности почвъ поглощать и разрушать органическія азотистыя вещества распространяться нечего; безъ этого жизнь животныхъ организмовъ, вслѣдствіе зараженія подпочвенныхъ водъ, водъ источниковъ и рѣкъ, въ нѣкоторыхъ мѣстностяхъ стала бы невозможной.

Изъ минеральныхъ веществъ почвами въ наибольшемъ количествѣ поглощаются какъ-разъ наиболѣе важныя для растеній: фосфорная кислота, кали и азотъ въ формѣ амміачныхъ солей. Этихъ-то веществъ наичаще въ почвахъ оказывается недостатокъ,—по крайней мѣрѣ въ формѣ легко доступныхъ растеніямъ соединеній. Легко доступными же нужно считать какъ растворимыя въ водѣ, такъ и находящіяся въ поглощенномъ состояніи. Само собою разумѣется, что чѣмъ меньше въ данной почвѣ будетъ содержаться этихъ веществъ въ поглощенномъ состояніи, тѣмъ больше почва способна будетъ поглотить ихъ, т.-е. тѣмъ бѣднѣе нужно считать почву, чѣмъ больше ея поглотительная способность. На самомъ же дѣлѣ оказывается, что величина поглотительной способности, по крайней мѣрѣ по отношенію къ кали и амміаку, стоитъ въ прямомъ отношеніи къ ея плодородію. Все дѣло здѣсь въ томъ, отъ чего зависитъ поглотительная способность. Какъ было уже сказано, поглощеніе кали и амміака изъ солей зависитъ, во-1-хъ, отъ органическихъ веществъ почвы и, во-2-хъ,—отъ цеолитовъ. И дѣйствительно, высокою поглотительною способностью обладаютъ богатыя перегноемъ культурныя почвы (ни въ какомъ случаѣ не кислыя), а равно—глинистыя, богатыя водными силикатами. Почвы же, состоящія изъ невывѣтрившихся горныхъ породъ, хотя бы и тонко измельченныхъ, а равно богатыя углекислыми солями щелочноземельныхъ металловъ, богатыя гипсомъ и т. п., никакой склонности къ поглощенію амміака и кали изъ солей не проявляютъ. Такимъ образомъ величина поглотительной способности стоитъ въ прямомъ соотношеніи съ вывѣтрѣлостью почвы, съ ея подготовленностью

къ воспитанію растеній, такъ-сказать—съ ея химическою спѣлостью. Вотъ почему величина поглотительной способности можетъ служить нѣкоторомъ масштабомъ для сужденія о достоинствѣ почвы, о ея плодородіи, или скорѣе—о ея пригодности для культуры растеній, и почему опредѣленіе поглотительной способности поставлено въ числѣ методовъ опредѣленія именно достоинства почвъ, ихъ плодородія, а не бѣдности или безплодія.

Методы опредѣленія поглотительной способности.

Поглотительную способность опредѣляютъ по отношенію къ тремъ главнѣйшимъ питательнымъ веществамъ: амміаку, кали и фосфорной кислотѣ, очень рѣдко по отношенію къ извести и магнезіи, и, наоборотъ, очень часто довольствуются опредѣленіемъ поглощенія одного только амміака изъ амміачныхъ солей.

Для опредѣленія поглотительной способности употребляютъ наиболѣе постоянныя по составу и легко получаемыя въ чистомъ видѣ соли всегда—въ весьма слабыхъ растворахъ, обыкновенно $^1/_{10}$ и даже $^1/_{100}$ нормальныхъ, для того, чтобы возможно ближе подойти къ величинѣ поглощенія ихъ въ естественныхъ условіяхъ.

Соли берутся слѣдующія:

Для амміака—хлористый аммоній (NH_4Cl)—5.350 гр. въ литрѣ воды.

Для кали—хлористый калій 7.44 гр. въ литрѣ или азотнокислый калій—10.110 гр. въ 1 литрѣ.

Для фосфорной кислоты — фосфорнокислый натръ ($Na_2HPO_4.12H_2O$)—35.732 гр. въ литрѣ — или фосфорнокислый кальцій $Ca\ (H_2PO_4)_2.H_2O$—24.200 гр. въ литрѣ.

Для кальція—азотнокислый кальцій $Ca\ (NO_3)_2$—16.400 гр. въ литрѣ.

Для магнія—сѣрнокислый магній—$MgSO_4.7H_2O$—24.600 гр. въ литрѣ.

Для соблюденія эквивалентности и для пониженія концентраціи лучше брать фосфорнокислыхъ солей $^1/_3$ указаннаго количества, азотнокислаго кальція и сѣрнокислаго магнія—половину.

Впрочемъ, соли берутся и въ другихъ концентраціяхъ, какъ въ способѣ Кнопа напримѣръ.

Хлористый и азотнокислый калій, хлористый аммоній и сѣрнокислый магній легко и просто получить въ чистомъ видѣ совершенно опредѣленнаго состава; для приготовленія раствора прямо отвѣшиваютъ чистыя продажныя соли.

Азотнокислый кальцій на воздухѣ расплывается, при высушиваніи отчасти разлагается, почему невозможно приготовить соль опредѣленнаго состава. Для приготовленія раствора азотнокислаго кальція берутъ 100 куб. с. нормальной азотной кислоты (63 гр. въ литрѣ) и въ колбѣ насыщаютъ небольшимъ избыткомъ совершенно чистаго осажденнаго углекислаго кальція, при чемъ, для предохраненія раствора отъ уноса углекислымъ газомъ, въ горло колбы вставляютъ воронку, чрезъ которую и вносятъ углекислый кальцій, разболтанный въ водѣ. По прекращеніи выдѣленія газа жидкость кипятятъ, даютъ охладиться, доводятъ до литра и отфильтровываютъ чрезъ сухой фильтръ небольшой остатокъ нерастворившагося углекислаго кальція. Растворъ азотнокислаго кальція будетъ точно $^1/_{10}$ нормальнымъ = 0.0164 гр. въ 1 куб. сант.

Гораздо труднѣе приготовляется растворъ однокальціевой фосфорнокислой соли = $Ca(H_2PO_4)_2H_2O$. Для приготовленія этой соли къ раствору фосфорно-натровой соли, подкисленному крѣпкою уксусною кислотою, прибавляютъ избытокъ хлористаго кальція. Полученный осадокъ трехкальціевой соли промывается декантаціей до полнаго удаленія хлористыхъ металловъ (проба азотнокислымъ серебромъ). Свѣжеосажденная соль растворяется при обыкновенной температурѣ въ растворѣ оффициальной (20%) фосфорной кислоты; полученный растворъ фильтруется и оставляется для кристаллизаціи на 2—3 недѣли въ теплой комнатѣ. Кристаллы прожимаются между слоями пропускной бумаги, для высушиванія помѣщаются подъ колоколъ надъ сѣрною кислотою и для окончательнаго удаленія задержанной фосфорной кислоты промываются безводнымъ эѳиромъ. Такъ какъ соль эта безъ разложенія можетъ существовать только въ очень слабыхъ растворахъ, то для опредѣленія поглотительной способности почвъ готовятъ $^1/_{100}$-нормальный растворъ (2.43 гр. въ литрѣ). Содержаніе въ немъ фосфорной кислоты опредѣляется осажденіемъ ея молибденовымъ аммоніемъ изъ 25 куб. с. жидкости.

Опредѣленіе поглотительной способности производится по двумъ методамъ:

1) Методомъ взбалтыванія и 2-й—процѣживанія.

При второмъ способѣ результаты получаются выше, чѣмъ при первомъ, такъ какъ въ первомъ случаѣ происходящая при реакціи обмѣна новая соль остается въ томъ же растворѣ и, стремясь произвести обратную реакцію, ограничиваетъ образованіе новыхъ количествъ ея, ограничиваетъ поглощеніе. При второмъ способѣ къ даннымъ частицамъ почвы притекаютъ все новыя и новыя количества раствора дѣйствующей соли, продукты же реакціи удаляются, благодаря чему реакція обмѣна подвигается дальше, поглощеніе больше.

Для опредѣленія поглотительной способности берутъ обыкновенно 50 или 100 гр. воздушно-сухой почвы, просѣянной чрезъ сито съ круглыми отверстіями діаметромъ въ 0.5 милиметра. Почву эту въ склянкѣ съ притертой пробкой обливаютъ 200 или 400 куб. с. раствора испытуемой соли ($^1/_{10}$ или $^1/_{100}$ нормальнаго), въ теченіе 48 часовъ взбалтываютъ возможно чаще при комнатной температурѣ, даютъ немножко отстояться, сливаютъ жидкость на сухой плоеный (складчатый) фильтръ, куда потомъ, если нужно, переносятъ и почву, при чемъ воронку, для избѣжанія испаренія, прикрываютъ стекломъ. Фильтратъ собираютъ въ сухую посуду, отмѣриваютъ опредѣленную часть его (100, 50... куб. с.) и въ ней опредѣляютъ количество оставшагося основанія или кислоты по общимъ методамъ. Кали, по удаленіи перешедшей въ растворъ извести щавелевою кислотою, опредѣляютъ въ видѣ хлороплатината (какъ на стр. 128 и слѣд.).

Фосфорную кислоту опредѣляютъ въ видѣ пирофосфорно-магнезіальной соли, или прямо осаждая ее магнезіальною смѣсью (при опредѣленіи поглотительной способности изъ $Na_2HPO_4.12H_2O$), или лучше съ предварительнымъ выдѣленіемъ ея молибденовою жидкостью, или, наконецъ, титрованіемъ по способу Памбертона (см. фосфорнокислыя удобренія). Въ послѣднемъ случаѣ тѣмъ же способомъ нужно опредѣлить содержаніе фосфорной кислоты и въ первоначальномъ растворѣ.

Амміакъ опредѣляютъ или отгонкой со щелочью и поглощеніемъ его титрованною сѣрною кислотою (какъ при опредѣленіи азота по Кьельдалю), или по количеству азота, собирающагося въ азотометрѣ

при взбалтываніи испытуемаго раствора съ бромноватисто-натровою солью, какъ это описано далѣе при способѣ Кнопа.

По предложенію Fesca, поглотительная способность выражается въ милиграммахъ поглощеннаго вещества (K_2O, CaO, P_2O_5, NH_3, или N) 100 граммами почвы (коэффиціентъ поглощенія), хотя было бы удобнѣе и проще выражать величину поглотительной способности въ процентахъ, принимая за 100 содержаніе основанія или кислоты въ первоначальномъ растворѣ (въ томъ же объемѣ).

Иногда интересно бываетъ опредѣлить поглотительную способность данной почвы по отношенію не къ одному веществу, а къ смѣси всѣхъ питательныхъ веществъ. Въ такомъ случаѣ на 100—150 или 200 граммовъ почвы берутъ 400—600 или 800 куб. раствора, въ которомъ содержится по $^1/_{50}$ ч. молекулярнаго вѣса въ граммахъ каждой изъ слѣдующихъ солей: азотнокислаго калія, азотнокислаго кальція, сѣрнокислаго магнія и кислаго фосфорнокислаго калія (KH_2PO_4), часто взбалтываютъ въ теченіе 48 часовъ, отфильтровываютъ, дѣлятъ на части и въ опредѣленныхъ частяхъ фильтрата опредѣляютъ количества кали, извести и пр., оставшихся непоглощенными.

По наблюденіямъ Бидерманна, величина поглотительной способности относительно кали мало измѣняется съ измѣненіемъ температуры, между тѣмъ какъ поглощеніе фосфорной кислоты можетъ удвоиться при повышеніи температуры даже на нѣсколько градусовъ. Поэтому поглотительную способность относительно сей послѣдней опредѣляютъ всегда при постоянной температурѣ въ 17^0 Ц.

Такъ какъ опредѣленіе фосфорной кислоты, извести, а особенно кали въ остаткѣ довольно мѣшкотно, то очень часто довольствуются опредѣленіемъ поглотительной способности по отношенію къ одному амміаку изъ раствора нашатыря. Испытываютъ поглотительную способность именно по отношенію къ нашатырю по двумъ причинамъ: во-1-хъ, по легкости опредѣленія амміака (или азота) какъ въ первоначальномъ растворѣ, такъ и въ остаткѣ; во-2-хъ, потому, что содержаніе въ почвѣ другихъ веществъ въ поглощенномъ состояніи можетъ быть случайно такъ велико, что почва проявитъ только малую склонность къ поглощенію, хотя бы способность поглощенія другихъ веществъ у ней была значительна. Амміака же въ почвахъ бываетъ всегда очень мало и подобной ошибки быть не можетъ.

Опредѣленіе поглотительной способности помощью нашатыря производятъ обыкновенно по способу Кнопа, отличающемуся отъ другихъ нѣкоторыми особенностями.

Опредѣленіе поглотительной способности по способу Кнопа. 50 гр. просѣянной чрезъ сито, съ отверстіями въ 0,5 діаметромъ, воздушно-сухой почвы взбалтываютъ въ теченіе двухъ сутокъ съ 100 куб. с. раствора хлористаго аммонія, содержащаго 1 граммъ нашатыря на 208 куб. с. воды. 10 куб. с. такого раствора, при разложеніи бромноватистою солью, должны дать 10 куб. с. газообразнаго азота при 0^0 и 760 mm. давленія, или 0.012562 gr. Такъ какъ при поглощеніи почвою амміака можетъ освободиться хлористый водородъ, то для предотвращенія возможности появленія кислотности въ растворѣ послѣ взбалтыванія, а равно для нейтрализаціи могущихъ быть кислотъ въ самой почвѣ (кислоты разлагаютъ образующіяся при поглощеніи соединенія), къ почвѣ совѣтуется прибавлять чистаго, отмученнаго мѣла 5 граммовъ.

Послѣ взбалтыванія и отстаиванія, жидкость фильтруютъ чрезъ сухой фильтръ и для опредѣленія оставшагося въ ней непоглощеннаго азота берутъ пипеткой точно 20—40 куб. с., выпариваютъ въ фарфоровой чашечкѣ, съ прибавленіемъ 2—3 капель слабой, чистой соляной кислоты, на пару почти досуха, остатокъ смываютъ десятью куб. с. воды во внутреннее отдѣленіе стклянки, въ которой будутъ производить разложеніе его бромноватистою солью.

Для малыхъ азотометровъ, бюретка въ которыхъ имѣетъ дѣленіе на 0,1 куб. с., нѣтъ никакой нужды брать такъ много раствора и выпаривать его; достаточно взять только 10 куб. с. и прямо влить въ сосудъ для разложенія.

Сосудъ для разложенія нашатыря—стклянка, вмѣстимостью до 200—300 куб. с., ко дну которой припаянъ небольшой стаканчикъ, вмѣстимостью 20—30 куб. с. *). Въ этотъ стаканчикъ и вливается испытуемый растворъ нашатыря, въ окружающее же

*) Очень удобны также стклянки съ неполной перегородкой внутри.

его пространство вливается 50 куб. с. раствора бромноватисто-натровой соли.

Стклянка для разложенія плотно закупоривается каучуковой пробкой съ однимъ отверстіемъ, въ которое вставлена газоотводная трубочка съ краномъ, хорошо смазаннымъ вазелиномъ. Трубочка эта посредствомъ тонкой, но длинной каучуковой трубки соединяется съ верхнимъ концомъ бюретки азотометра. Нижній конецъ газоотводной трубки (съ краномъ) сточенъ наискось, для болѣе скораго вытеканія изъ нея жидкости.

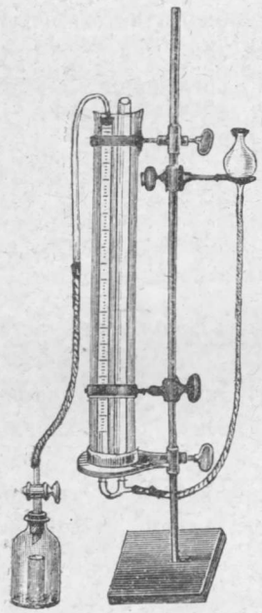


Рис. 13. Азотометръ по Кнопу.

Азотометръ—приборъ для измѣренія азота (и другихъ газовъ)—состоитъ изъ двухъ трубокъ, сообщающихся внизу между собою и съ резервуаромъ для воды. Одна изъ этихъ трубокъ (бюретка) имѣетъ дѣленія на кубическіе сантиметры, съ подраздѣленіями на доли, другая—безъ дѣленій. Посредствомъ длинной каучуковой трубки бюретка (верхній конецъ) соединена со стклянкой, въ которой производится разложеніе амміачной соли. Обѣ трубки помѣщаются въ цилиндръ съ водою, температура которой опредѣляется здѣсь же помѣщеннымъ термометромъ (рис. 13).

Самое опредѣленіе азота въ жидкости (какъ первоначальной, до взбалтыванія съ почвой = все количество, такъ и послѣ взбалтыванія = остаточное количество) посредствомъ азотометра производится слѣдующимъ образомъ.

Берется пипеткой точно 10 куб. с. жидкости и выливается во внутренній стаканчикъ стклянки для разложенія (или въ одно изъ отдѣленій), затѣмъ другою пипеткой берется 50 куб. с. раствора бромноватисто-натровой соли *) ($NaBrO$) и вливается въ

*) Растворъ бромноватистаго натра приготовляютъ растворѐніемъ 100 гр. продажнаго ѣдкаго натра (въ кускахъ или палочкахъ) въ 1250 куб. сантиметрахъ воды; къ этому раствору, по охлажденіи, прибавляютъ 25 куб. с. брома и тщательно взбалтываютъ до растворенія брома. Сохраняютъ въ стклянкѣ изъ темнаго стекла.

другое большое отдѣленіе. Стклянку плотно закупориваютъ пробкой и, вынувши кранъ (для сообщенія съ наружнымъ воздухомъ), погружаютъ стклянку по пробку въ большой сосудъ (литра 2—3) съ водою комнатной температуры. Температуру этой воды измѣрять не нужно; нужно только, чтобы во все время опыта она была одна и та же, ради чего и берется такъ много воды. (Всякія измѣненія въ температурѣ этой воды будутъ сильно отражаться на измѣненіи температуры и объема газа въ сосудѣ для разложенія и, слѣдовательно, на точности опредѣленія объема азота при разложеніи нашатыря). Затѣмъ, открывши зажимъ и поднимая или опуская резервуаръ съ водою, устанавливаютъ уровень воды въ бюреткѣ на нулевомъ дѣленіи и на одинаковой высотѣ въ обѣихъ трубкахъ, послѣ чего зажимомъ зажимаютъ соединительную каучуковую трубку и ставятъ резервуаръ на мѣсто. Медленно вставивши кранъ на свое мѣсто и оставляя въ сообщеніи бюретку съ сосудомъ для разложенія (кранъ открытъ), убѣждаются, что уровень воды въ бюреткахъ остается въ теченіе 2—3 минутъ неизмѣннымъ,—признакъ, что не измѣняется и температура газа въ сосудѣ для разложенія. Когда это достигнуто, запираютъ кранъ *), вынимаютъ стклянку изъ воды и, наклоняя ее, даютъ жидкостямъ (NH_4Cl и $NaBrO$) смѣшаться. Открывая кранъ, перепускаютъ излишекъ газа въ бюретку, отъ чего уровень воды въ ней понизится, а въ другой трубкѣ повысится. Спустивши часть воды изъ этой второй трубки въ воронку и, закрывши кранъ, встряхиваютъ вторично стклянку съ жидкостью, вновь открываютъ кранъ, вновь спускаютъ, если нужно, воду. Повторяютъ встряхиваніе еще два-три раза при закрытомъ кранѣ и вообще до тѣхъ поръ, пока при открываніи крана уровень воды въ бюреткѣ перестанетъ измѣняться,—признакъ, что выдѣленіе азота изъ жидкости прекратилось. Теперь, оставляя кранъ открытымъ, помѣщаютъ стклянку въ сосудъ съ водою (въ ту же воду) и приводятъ къ одному уровню воду въ бюреткахъ.

При взаимодѣйствіи нашатыря съ щелочнымъ растворомъ бромноватистой соли произойдетъ слѣдующее:

*) Кранъ запираютъ каждый разъ передъ встряхиваніемъ сосуда для того, чтобы въ узкую соединительную трубку и въ кранъ не попала щелочная жидкость. Отъ нея портится кранъ, главное же—щелочная жидкость, попавши въ узкую каучуковую трубку, будетъ мѣшать проходу газа и повліяетъ на точность опредѣленія.

Нашатырь съ избыткомъ ѣдкаго натра дастъ хлористый натрій и амміакъ, который кислородомъ бромноватистой соли окислится до азота съ образованіемъ воды:

$$NH_4Cl + NaOH = NaCl + NH_3$$
$$2NH_3 + 3NaBrO = 3NaBr + 3H_2O + N_2.$$

Выдѣлившійся азотъ вытѣснитъ изъ стклянки въ бюретку равный себѣ объемъ воздуха; по величинѣ этого объема можно, слѣдовательно, опредѣлить количество азота, бывшее въ жидкости въ видѣ амміачной соли.

Когда температура газа въ стклянкѣ сдѣлается постоянной и уровень воды въ бюреткахъ перестанетъ измѣняться, точно сравнявши эти уровни, отсчитываютъ объемъ газа въ бюреткѣ, замѣчаютъ температуру воды въ азотометрѣ, опредѣляютъ величину атмосфернаго давленія во время опыта (высоту ртути въ барометрѣ) и по этимъ даннымъ опредѣляютъ вѣсъ выдѣлившагося изъ жидкости азота. Нѣкоторая часть азота остается въ растворѣ въ щелочной жидкости; ее опредѣляютъ (въ доляхъ кубическаго сантиметра) по 1-й таблицѣ Дитриха и прикладываютъ къ отсчитанному объему газа. Вѣсъ одного кубическаго сантиметра азота при наблюденной температурѣ и при существующемъ во время опыта атмосферномъ давленіи опредѣляется по 2-й таблицѣ Дитриха *).

Если точно такимъ же способомъ опредѣлить въ 10 куб. с. содержаніе азота въ первоначальномъ растворѣ нашатыря (до взбалтыванія съ почвой) и сравнить съ тѣмъ, сколько его осталось въ тѣхъ же 10 куб. с. раствора послѣ взбалтыванія съ почвой, то изъ разности опредѣлится количество поглощеннаго почвой азота изъ каждыхъ 10 куб. с., а слѣдовательно и изъ всего раствора пятидесятью граммами почвы. Впрочемъ, въ этомъ послѣднемъ вычисленіи нужды нѣтъ никакой,—гораздо удобнѣе выражать величину поглощенія въ процентахъ, напримѣръ:

10 куб. с. раствора нашатыря послѣ взбалтыванія съ почвой выдѣлили въ азотометрѣ:

При 20° Ц. и 742 mm. атм. давленія	7.5 куб. с.
Осталось въ растворѣ (по табл. Дитриха) . . .	0.22 „ „
Всего азота въ 10 куб. с. раствора оказалось .	7.72 куб. с.

*) Табицы Дитриха см. въ концѣ книги.

1 куб. с. азота при данныхъ условіяхъ (20° Ц. и 742 mm. давленія) по 2-й таблицѣ Дитриха вѣситъ 1.11635 милиграммовъ; 7.72 куб. с. вѣсятъ $1.11635 \times 7.72 = 8.6182$ милиграммамъ.

Опредѣляя точно такимъ же способомъ содержаніе азота въ первоначальномъ растворѣ (до взбалтыванія съ почвой), должно получить изъ 10 куб. с. 12.562 милиграмма.

Итакъ:

въ 10 куб. с. до взбалтыванія съ почвой азота было	12.562 мил.
послѣ взбалтыванія осталось	8.618 „
слѣдовательно, поглотилось почвой	3.944 мил.

Выражая величину поглощенія въ % къ первоначальному содержанію азота (въ томъ же объемѣ) получимъ:

$$\frac{3.944 \times 100}{12.562} = 31.396\%.$$

По Феска, поглотительная способность, или коэффиціентъ поглощенія (число милиграммовъ поглощеннаго вещества на 100 граммовъ почвы) для приведеннаго примѣра выразилась бы цифрой 78.88, такъ какъ 50 гр. почвы изъ каждыхъ 10 куб. сант. раствора поглотили 3.944, изъ всего раствора (100 куб. с.) они поглотили 39.44 милигр., а сто граммовъ почвы изъ 200 куб. с. раствора поглотили бы 39.44×2, т.-е. 78.88 милигр.

Кнопъ выражаетъ поглотительную способность (коэффиціентъ поглощенія) не въ вѣсовыхъ, а въ объемныхъ единицахъ, т.-е. числомъ кубическихъ сантиметровъ (при 0 и 760) на 100 гр. почвы.

Для вычисленія поглотительной способности по Кнопу въ данномъ примѣрѣ нужно найденную величину поглощенія въ милиграммахъ перевести на куб. сантиметры. Такъ какъ одинъ куб. сант. азота при 0° и 760 mm. давленія вѣситъ 1.2562 mgr., то 78.88 mgr. азота, поглощенные 100 граммами почвы, должны занимать при тѣхъ же условіяхъ объемъ въ X куб. сант.

$$X : 1 = 78.88 : 1.2562.$$

$$X = \frac{78.88}{1.2562} = 62.792 \text{ куб. с.},$$

т.-е. объемный коэффиціентъ поглощенія вдвое больше процента поглощенія (=31.396).

Почвы, поглощающія на 100 гр. менѣе одного куб. сантиметра азота въ видѣ амміака изъ амміачной соли, Кнопъ считаетъ абсолютно безплодными; поглощающія до 5 куб. сантиметровъ—непригодными для земледѣлія; съ поглотительною способностью отъ 8 до 10 — пригодными для культуры, но плохими; поглотительная способность плодородныхъ почвъ самое меньшее должно равняться 20—25, а для очень плодородныхъ достигаетъ 100 и выше; такъ, напр., русскіе черноземы показываютъ поглотительную способность по методу Кнопа весьма часто выше 100, а для нильскаго ила найдено число въ 135. Встрѣчаются, впрочемъ, почвы съ высокою поглотительною способностью и непригодныя для культуры, мало плодородныя или даже совсѣмъ безплодныя; напр., для одной не содержащей перегноя, совершенно безплодной почвы, происшедшей отъ вывѣтриванія серпентина, найдена была поглотительная способность въ 104 куб. с. на 100 граммъ.

Такъ какъ плодородіе почвы обусловливается содержаніемъ въ нихъ не одного какого-либо вещества, а нѣсколькихъ, и зависитъ отъ многихъ другихъ, какъ химическихъ, такъ и физическихъ свойствъ, то очевидно, что одна поглотительная способность не можетъ служить масштабомъ для сужденія о плодородіи данной почвы. А если припомнить, что достаточно присутствія одного вреднаго вещества, или одного неблагопріятнаго, чисто внѣшняго условія, чтобы вполнѣ хорошую почву сдѣлать неплодородною или непригодною для культуры, то окажется, что поглотительная способность въ отношеніи опредѣленія достоинствъ почвъ если не лучше, то и не хуже другихъ способовъ такого опредѣленія; преимущество ея предъ другими — быстрота и легкость выполненія. Впрочемъ, несомнѣнно вѣрно то, что если встрѣчаются малоплодородныя, даже совсѣмъ безплодныя почвы, обладающія высокою поглотительною способностью, то никогда не случается обратнаго, т.-е. чтобы почва съ плохою поглотительною способностью оказалась плодородною.

Опредѣленіе поглотительной способности по способу процѣживанія. Испытаніе производится съ тѣми же растворами, что и по способу взбалтыванія. Приборъ устраивается изъ широкой (4 и 5 сант. діаметромъ) толстостѣнной стеклянной трубки, около метра длиною, которая укрѣпляется вертикально въ прочномъ штативѣ. Нижній конецъ трубки плотно за-

купоривается каучуковой пробкой съ однимъ отверстіемъ, въ которое вставляется узкая стеклянная трубочка, посредствомъ каучуковой трубки соединяющаяся съ другою такою же трубочкою. Эта послѣдняя, въ свою очередь, вставляется въ каучуковую же пробку съ двумя отверстіями, которою закупоривается горло пріемной стклянки. Соединительная каучуковая трубочка снабжена винтовымъ зажимомъ.

Въ широкую трубку поверхъ пробки кладется слой стеклянной ваты около $^1/_2$ сантиметра толщиною, а на него насыпается слой такой же толщины чистаго, промытаго крѣпкою соляною кислотою и прокаленнаго кварцеваго песка, поверхъ котораго уже насыпается почва возможно рыхло. На почву наливается отмѣренный объемъ жидкости и, для предохраненія отъ испаренія, верхній конецъ трубки тотчасъ же закупоривается каучуковой пробкой со вставленной въ нее капиллярной трубочкой.

Почва берется въ воздушно-сухомъ состояніи, просѣянная чрезъ сито съ круглыми отверстіями, 0.5 сант. діаметромъ. Какъ скоро вся почва равномѣрно пропитается налитымъ на нее растворомъ и жидкость дойдетъ до песка, соединительная каучуковая трубочка зажимается винтовымъ зажимомъ и приборъ въ такомъ видѣ оставляется на сутки. Чрезъ сутки зажимъ ослабляютъ и даютъ процѣживающемуся чрезъ почву раствору медленно стекать въ пріемникъ, который, въ свою очередь, сообщается съ наружнымъ воздухомъ опять таки при посредствѣ капиллярной трубочки, вставленной во второе отверстіе пробки.

Процѣживаніе раствора чрезъ почву, смотря по количеству и свойству ея, требуетъ различнаго времени. Стараются процѣживаніе регулировать такъ, чтобы вся жидкость успѣла пройти чрезъ почву въ теченіе вторыхъ сутокъ, при чемъ, если растворъ фильтруется слишкомъ медленно, ускоряютъ фильтрацію выкачиваніемъ воздуха изъ пріемника помощью насоса или аспиратора.

Въ виду того, что фильтрація чрезъ очень глинистыя и иловатыя почвы идетъ крайне медленно, часто въ теченіе цѣлой недѣли, а подъ конецъ, когда всѣ комочки расползутся, и совсѣмъ прекращается, — М. Мюллеръ предложилъ производить фильтрацію не сверху, а снизу, для чего можетъ служить изображенный здѣсь приборъ. (Рис. 14). И здѣсь главная часть прибора будетъ толстостѣнная широкая трубка (діаметромъ 4—5 сант.), около $^3/_4$ метра длиною,

A. На нижнюю пробку насыпается слой (ок. 1 сант.) битаго стекла, стеклянныхъ перловъ или просто—очень крупнаго чистаго песка, затѣмъ слой стеклянной ваты и уже потомъ — почва. Поверхъ почвы помѣщается пробка изъ стеклянной ваты. Верхній конецъ точно такъ же затыкается каучуковой пробкой со вставленной въ нее узкой отводной трубочкой *f*, дѣйствующей какъ сифонъ. Резервуаръ *B* съ испытуемымъ растворомъ можетъ быть помѣщенъ на различной высотѣ, сообразуясь со скоростью фильтраціи раствора чрезъ почву. Притокъ раствора регулируется винтовымъ зажимомъ.

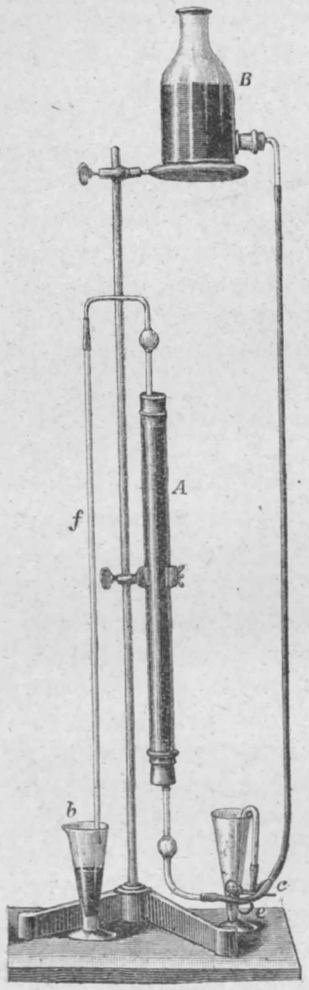


Рис. 14. Приборъ для процѣживанія по Мюллеру.

Въ томъ случаѣ, когда приборъ этотъ служитъ для демонстраціи поглотительный способности на лекціяхъ, въ нижней части приводящей растворъ трубки дѣлается отвѣтвленіе, запираемое зажимомъ. Это отвѣтвленіе служитъ для того, чтобы во время процѣживанія можно было брать пробы первоначальнаго раствора для сравненія его съ растворомъ, вытекающимъ изъ трубки *f*. Приводящая и отводящая стеклянныя трубочки для лекціонныхъ демонстрацій снабжаются шариками. Въ нихъ можно помѣстить по кусочку красной лакмусовой бумажки, когда хотятъ показать поглощеніе почвою углекислаго калія: лакмусовая бумажка въ нижнемъ шарикѣ отъ раствора углекислаго калія, конечно, сейчасъ же посинѣетъ, бумажка же въ верхнемъ шарикѣ долго можетъ оставаться красной, такъ какъ углекислый калій хорошо поглощается почвой и проходящая чрезъ нее жидкость теряетъ щелочныя свойства.

Для такой демонстраціи растворъ поташа долженъ быть взятъ очень слабый,—1—1½ грамма соли въ литрѣ, и почва должна быть взята по возможности бѣдная перегноемъ,—глинистая или суглинистая.

Чрезъ отвѣшенное количество почвы процѣживаетъ опредѣленный объемъ жидкости, напр., чрезъ 100 граммовъ почвы 400 куб. с. раствора, и послѣ того въ немъ опредѣляютъ тѣмъ или другимъ способомъ количество непоглощенныхъ основанія или кислоты. Но при почвахъ съ высокою поглотительною способностью можетъ случиться, что первые слои ея достигнутъ полнаго насыщенія, послѣдніе же, чрезъ которые будетъ проходить растворъ уже сильно обѣдненный испытуемымъ веществомъ, будутъ отъ насыщенія еще очень далеки. Опредѣлится, такимъ образомъ, *не истинная* поглотительная способность, а такъ-называемая *относительная*.

Относительною поглотительною способностью нѣкоторые изслѣдователи называютъ способность разныхъ почвъ при одинаковой навѣскѣ изъ одинаковыхъ объемовъ раствора поглощать разныя количества того или другого основанія или кислоты. Относительная отъ истинной поглотительной способности различается только въ способѣ процѣживанія.

Для опредѣленія *истинной поглотительной способности* нужно пропускать испытуемый растворъ до прекращенія поглощенія, т.-е. до тѣхъ поръ, пока содержаніе соли въ вытекающей жидкости не сдѣлается одинаковымъ съ содержаніемъ ея въ первоначальномъ растворѣ. Для этого стекающую жидкость можно собирать по частямъ въ особливые пріемники и въ каждой порціи опредѣлять содержаніе испытуемой соли, что, конечно, представитъ не мало работы.

Опредѣленіе количествъ питательныхъ для растеній веществъ (кали, извести, магнезіи), находящихся въ почвахъ въ „поглощенномъ“ состояніи.

Кромѣ веществъ почвы, растворимыхъ въ почвенной водѣ (содержащей углекислоту), растеніямъ должны быть доступны также вещества, находящіяся въ почвѣ въ поглощенномъ состоя-

ніи (см. поглотительную способность). O. Kellner (Landw. Versuchs-St. 1887. Bd. 33, S. 359) нашелъ, что кали и известь, находящіяся въ почвѣ въ поглощенномъ состояніи, сполна извлекаются изъ нихъ насыщеннымъ растворомъ нашатыря; находящіяся же въ другихъ состояніяхъ нашатыремъ не затрогиваются. Кельнеръ насыщалъ солями калія различныя почвы, а затѣмъ обработывалъ ихъ насыщеннымъ растворомъ нашатыря; при этомъ въ растворъ обратно переходило все количество поглощеннаго кали и кромѣ того нѣкоторое количество кали, бывшее въ почвѣ въ поглощенномъ состояніи ранѣе, — до обработки ихъ солями калія.

Для опредѣленія количествъ кали, извести и магнезіи, находящихся въ „поглощенномъ“ состояніи, Кельнеръ поступалъ слѣдующимъ образомъ: 20 gr. почвы въ большой платиновой чашкѣ въ теченіе $^1/_2$ часа нагрѣвалъ на водяной банѣ, при постоянномъ перемѣшиваніи платиновою ложечкою, съ 50 куб. с. насыщеннаго на холоду раствора совершенно чистаго нашатыря. Послѣ отстаиванія чистый растворъ онъ сливалъ чрезъ маленькій фильтръ, а попавшую на него почву смывалъ обратно въ чашку горячею водою. Затѣмъ операцію кипяченія съ новыми 50 куб. с. нашатыря онъ повторялъ точно такимъ же образомъ столько разъ (15—20) и до тѣхъ поръ, пока часть фильтрата послѣ выпариванія и прокаливанія на голомъ огнѣ не оставляла никакого остатка. Всѣ фильтраты онъ собиралъ въ литровую колбу, доводилъ до черты, послѣ тщательнаго перемѣшиванія бралъ опредѣленную часть раствора, выпаривалъ и прокаливалъ для удаленія нашатыря, а въ остаткѣ опредѣлялъ кали, известь и магнезію обыкновенными способами.

Кельнеръ выращивалъ нѣсколько растеній въ почвѣ, въ которой количество кали, извести и магнезіи въ поглощенномъ состояніи опредѣлялъ указаннымъ способомъ до и послѣ выращиванія. Опредѣляя потомъ количество кали и извести въ выросшихъ на этой почвѣ растеніяхъ, онъ нашелъ, что количества эти въ растеніяхъ, вмѣстѣ съ количествами ихъ, оставшимся въ почвѣ (въ поглощенномъ состояніи) равно количеству ихъ въ томъ же состояніи до выращиванія растеній. Относительно магнезіи согласія не получилось.

Изъ этого опыта Кельнеръ сдѣлалъ заключеніе, что для питанія растеній служатъ только тѣ количества кали и извести,

которыя въ почвахъ содержатся въ растворимомъ и поглощенномъ состояніи; находящіяся же въ другихъ состояніяхъ корнями растеній воспринимаемы быть не могутъ.

Если бы этотъ выводъ былъ подтвержденъ опытами на другихъ почвахъ и съ многими растеніями, то способъ Кельнера могъ бы служить отличнымъ средствомъ для опредѣленія относительнаго плодородія почвъ. Къ сожалѣнію подтвержденій такихъ нѣтъ, а опыты Лешартье, Тюмена и др. показываютъ, что растенія, нѣкоторыя по крайней мѣрѣ, хотя и съ большимъ трудомъ, могутъ извлекать питательныя вещества даже изъ горныхъ породъ, не поддающихся дѣйствію кислотъ, каковы граниты и т. п.

Анализъ почвъ торфяныхъ (болотныхъ).

Торфяники въ странахъ умѣренныхъ занимаютъ громадныя пространства; у насъ большая часть Архангельской губ. и почти весь сѣверъ Сибири представляетъ одинъ сплошной торфяникъ. Въ другихъ сѣверныхъ губерніяхъ торфяники занимаютъ отъ $^1/_{10}$ до $^1/_5$ всего пространства. Ихъ много и въ среднихъ и юго-западныхъ губерніяхъ (полѣсье). Нѣкоторые изъ торфяниковъ могутъ быть разрабатываемы на топливо, но большинство изъ нихъ, или потому, что слой торфа тонокъ, или потому, что торфъ землистъ отъ наноса песку и глины съ окружающихъ возвышенностей, или по разнымъ другимъ причинамъ, не пригодны для разработки на топливо и пропадаютъ даромъ, не приносятъ никакой пользы, такъ какъ покрыты бываютъ скудною растительностью изъ несъѣдобныхъ кислыхъ травъ: осоки, пушица и т. п. А между тѣмъ многіе изъ нихъ могли бы быть приведены въ культурное состояніе и давали бы значительный доходъ.

Въ Финляндіи съ давнихъ поръ торфяники считаются чуть не единственными удобными для культуръ землями. Финляндцы, осушивши торфяникъ неглубокими канавами, снимаютъ верхній слой, состоящій изъ слабо перегнившихъ растительныхъ остатковъ, сжигаютъ его и, разбросавши золу, тотчасъ запахиваютъ. Снявши три-четыре урожая хлѣбовъ, засѣваютъ травою. Въ Бельгіи и Голландіи точно такъ же всѣ торфяники давнымъ-давно превращены въ культурныя земли.

Въ Германіи въ семидесятыхъ годахъ прошлаго столѣтія широко вошла въ употребленіе раздѣлка торфяниковъ по способу Римпау: торфяникъ осушается открытыми канавами, вспахивается, покрывается слоемъ земли вершка на $2-2^1/_2$, которая или навозится со стороны, или берется изъ канавъ (если земля залегаетъ не глубоко), удобряется известью, калійными и фосфорнокислыми удобреніями и поступаетъ въ правильный плодосмѣнъ съ посѣвомъ травъ чрезъ опредѣленные промежутки времени, при чемъ весьма часто расходы по раздѣлкѣ окупаются въ короткое время.

Успѣхъ дѣла зависитъ отъ многихъ условій: прежде всего отъ того, легко или трудно осушить торфяникъ; затѣмъ—отъ мощности торфяника (отъ толстоты слоя); отъ того, глубоко или близко отъ поверхности находится материкъ, можно ли землю, вынутую изъ канавъ, употребить на покрытіе, такъ какъ навозка земли со стороны обходится слишкомъ дорого.

Но весьма важное значеніе имѣетъ и составъ торфа, и физическое состояніе его. Подъ физическимъ состояніемъ разумѣется большая или меньшая рыхлость, зависящая отъ того, насколько подвинулось разложеніе въ торфяникѣ растительныхъ остатковъ: въ иныхъ случаяхъ торфяная масса послѣ осушки оказывается черной, совершенно однородной, — растенія настолько перегнили, разложились, что потеряли совершенно структуру. Въ другихъ случаяхъ вполнѣ отчетливо можно различать растительные остатки, которые, впрочемъ, могутъ оказаться настолько уже перегнившими, что при растираніи между пальцами въ сухомъ состояніи могутъ легко превращаться въ порошокъ. Тѣ и другіе торфяники можно считать вполнѣ пригодными для разработки и культуры. Но плохо перепрѣвшіе, хорошо сохранившіе свою структуру торфяники для культуры по своей рыхлости мало пригодны.

Далѣе, большая или меньшая пригодность торфяника для культуры обусловливается химическимъ составомъ. А составъ болѣе всего зависитъ отъ происхожденія торфяника. Различаютъ по происхожденію торфяники моховые, образовавшіеся изъ мховъ, и луговые—изъ злаковъ и осокъ.

Моховые торфяники—чаще всего на мѣстѣ озеръ или въ обширныхъ лѣсахъ (въ сѣверо-западномъ краѣ, въ центральной и сѣверной Россіи). Такіе торфяники посединѣ нерѣдко бываютъ

выпуклыми и находятся на ровныхъ мѣстахъ, иногда даже на возвышенностяхъ.

Луговые торфяники наичаще лежатъ въ низменностяхъ по теченію рѣкъ, нерѣдко заливные.

Отъ происхожденія изъ тѣхъ или другихъ растеній зависитъ химическій составъ торфяника. Моховые торфяники весьма бѣдны минеральными питательными элементами (кали и фосфорной кислоты $0{,}03-0{,}04\%$, извести около $^1/_4\%$ и даже азота рѣдко выше 1%) и требуютъ непремѣнно минеральныхъ удобреніи — прежде всего извести для нейтрализаціи перегнойныхъ кислотъ (130—260 пул. на десятину), затѣмъ томасовъ шлакъ; хорошо дѣйствуютъ и просто измельченные фосфориты (если не прибавлять извести), но плохо суперфосфаты, такъ какъ увеличиваютъ кислотность. Изъ калійныхъ удобреній лучше всего—зола. Прикрытіе землею точно такъ же почти всегда необходимо (иногда можно обойтись укатываніемъ).

Луговые торфяники часто настолько богаты минеральными питательными элементами ($2{,}5-4{,}5\%$ N, $0{,}05-0{,}1\%$ K_2O, $0{,}1-0{,}25$ и даже до 6% P_2O_5, $2-4\%$ и болѣе CaO), что не нуждаются въ удобреніяхъ,—достаточно осушить ихъ, снять и сжечь дернину.

Разумѣется, составъ торфяника въ значительной мѣрѣ зависитъ отъ состава залегающей подъ нимъ земли и отъ того, заливался ли или нѣтъ вешними водами съ приносомъ ила и пр.

Наконецъ, пригодность или непригодность торфяника для культуръ можетъ зависѣть отъ присутствія или отсутствія вредныхъ веществъ: колчедана, желѣзнаго купороса, свободной сѣрной кислоты и пр.

Такимъ образомъ, химическій анализъ для сужденія о пригодности или непригодности даннаго торфяника для культуры представляется существенно важнымъ.

Химическій анализъ торфяныхъ почвъ, начиная съ отборки пробъ, значительно отличается отъ анализа почвъ минеральныхъ. По причинѣ неоднородности торфяныхъ почвъ, пробы нужно брать въ возможно большемъ числѣ мѣстъ, при чемъ верхній растительный слой отбрасывается. Пробы берутся, во-1-хъ, на глубину до 20 сант., во-2-хъ—начиная съ 20 сант. до подпочвы, если она лежитъ не очень глубоко, и, въ-3-хъ,—изъ минеральной подпочвы. Пробы берутся точно такъ же, какъ и пробы почвъ минеральныхъ,

т.-е. вырывается яма до подпочвы съ одною отвѣсною стѣнкой. Отъ этой стѣнки и отрѣзываются ломти, возможно ровные, до опредѣленной глубины.

Пробы, взятыя до одной и той же глубины, напр. до 20 сант., послѣ высушиванія на воздухѣ, смѣшиваются и отъ нихъ берется средній образецъ для анализа. Передъ смѣшеніемъ всѣ отдѣльныя пробы необходимо возможно лучше перетереть руками, отбрасывая крупныя, не перегнившія остатки растеній, напр. корни деревьевъ и т. п.

Торфяныя почвы очень гигроскопичны, съ трудомъ отдаютъ воду при высушиваніи и, кромѣ того, при этомъ окисляются. Поэтому при опредѣленіи гигроскопической воды приходится сушить въ атмосферѣ индифферентнаго газа (углекислый, свѣтильный, или лучше—водородъ) при 100—105. При болѣе высокихъ температурахъ, напр. при 120°, уже начинается разложеніе. При болѣе низкихъ температурахъ, даже подъ колоколомъ воздушнаго насоса надъ сѣрной кислотой, выдѣлить всю воду не удается.

Не нужно брать большихъ навѣсокъ: чѣмъ больше навѣска, тѣмъ дольше продолжается сушеніе и тѣмъ больше разложеніе и окисленіе. Вполнѣ достаточно одного грамма, лишь бы проба была хорошо измельчена и тонкимъ слоемъ распредѣлена въ стаканчикѣ съ плоскимъ дномъ и пришлифованной крышкой. Сушеніе продолжаютъ до тѣхъ поръ, когда начнется замѣтное увеличеніе вѣса. Охлаждать подъ колоколомъ надъ сѣрною кислотою; взвѣшивать возможно быстрѣе.

Кислотныхъ вытяжекъ обыкновенно не дѣлаютъ, а почву обжигаютъ и анализируютъ золу. Сколько нужно обжечь торфа для полученія достаточнаго количества золы,—узнается предварительнымъ опредѣленіемъ.

Опредѣленіе золы лучше всего производить сжиганіемъ въ платиновой лодочкѣ, въ струѣ кислорода, при чемъ токъ кислорода долженъ быть настолько медленный, чтобы торфъ только тлѣлъ, а не горѣлъ пламенемъ. Лодочка помѣщается въ трубкѣ изъ тугоплавкаго стекла. Навѣска 1, самое большее—2 грамма. Но такъ какъ распредѣленіе золы бываетъ неравномѣрно, то необходимо тщательно перемѣшать образецъ до отвѣшиванія и сдѣлать контрольныя повторныя опредѣленія.

Для приготовленія достаточныхъ для анализа количествъ золы

берется почвы 50—100 и болѣе граммовъ, и въ платиновой чашкѣ, закрытой платиновой пластинкой, нагрѣвается сначала осторожно для удаленія воды и выдѣленія летучихъ продуктовъ (сухая перегонка). По окончаніи выдѣленія паровъ и газовъ крышка снимается и сжиганіе угля производится при полномъ доступѣ воздуха, при частомъ перемѣшиваніи и при возможно низкой температурѣ.

Лучше же всего озоленіе производить въ муфельной печи на платиновой сковородкѣ небольшими порціями [1]).

Количество золы въ торфяныхъ почвахъ весьма разнообразно: 2—4% въ торфяникахъ моховыхъ, особенно изъ сфагнума, и гораздо больше въ торфяникахъ луговыхъ, особенно заливавшихся водою,—до 50 и даже до 80%. Но тогда главная масса золы будетъ глина и песокъ.

Торфяная зола анализируется какъ зола растеній. Навѣски для полнаго анализа, смотря по тому, какой былъ торфъ, землистый или бѣдный минеральными веществами, различны: въ 20—50 и болѣе граммовъ для землистыхъ, богатыхъ пескомъ и глиною торфовъ, 5—10 граммовъ для бѣдныхъ золою.

Въ золѣ опредѣляютъ обыкновенно: нерастворимый остатокъ (песокъ, глина), известь, фосфорную и сѣрную кислоты. Опредѣленія калія производятъ рѣдко, по причинѣ ничтожности его содержанія, за исключеніемъ тѣхъ случаевъ, когда торфяникъ образовался на породѣ, богатой каліемъ, напр. на гранитахъ; и все-таки количество калія рѣдко болѣе 1—3%. Фосфорной кислоты иногда только сотыя доли процента, но въ иныхъ случаяхъ достигаютъ 7% и болѣе, особенно когда на нѣкоторой глубинѣ находятся прослойки вивіанита (фосфорнокислое желѣзо закиси) въ видѣ мазкаго, глинистаго вещества, синяго цвѣта.

Особенно велико бываетъ въ золѣ иногда содержаніе сѣрной кислоты: до 44% (см. Бунге, топливо) вѣса золы. Сѣрная кислота въ торфяникѣ бываетъ частью въ видѣ гипса $CaSO_4$, частью въ видѣ сѣрнокислаго желѣза, частію можетъ образоваться при обзаливаніи изъ колчедана (FeS_2) и изъ органическихъ соединеній. Наконецъ, иногда въ торфяникахъ была находима и свободная сѣрная кислота. А такъ какъ сѣрная кислота гибельна для ра-

[1]) См. приготовленіе золы изъ кормовыхъ веществъ.

стеній, желѣзный купоросъ точно такъ же вреденъ, если не самъ по себѣ, а потому, что при окисленіи можетъ освобождать сѣрную кислоту, то коль скоро въ золѣ будетъ найдено много сѣрной кислоты, необходимо опредѣлить какъ количество свободной сѣрной кислоты и ея солей, такъ и количество колчедана. Опредѣленія эти, представляя сами по себѣ довольно трудностей и большой просторъ для догадокъ, съ какимъ основаніемъ сѣрная кислота соединена, усложняется еще тѣмъ, что колчеданъ бываетъ распредѣленъ неравномѣрно, а встрѣчается гнѣздами.

Опредѣленіе свободной сѣрной кислоты и желѣзнаго купороса производится въ водной вытяжкѣ, какъ описано на стр. 196 и слѣд.

Опредѣленіе общаго количества сѣрной кислоты, какъ свободной, такъ и въ видѣ солей, производится въ солянокислой вытяжкѣ.

Наконецъ, все количество сѣры (какъ въ видѣ сѣрнокислыхъ соединеній, такъ и въ видѣ колчедана и въ органическихъ соединеніяхъ) опредѣляется или по способу Eschka, если сѣры очень много, или по способу Флейшера, если сѣры не очень много. Послѣдній способъ описанъ на стр. 322.

По способу Eschka, 1—2 гр. тонко истертаго матеріала тщательно перемѣшиваютъ съ полуторнымъ количествомъ смѣси 2 ч. прокаленной магнезіи и 1 ч. безводной соды. Въ большомъ платиновомъ тиглѣ, поставленномъ наклонно, прокаливаютъ эту смѣсь при полномъ доступѣ воздуха, сначала весьма слабо, затѣмъ сильнѣе, до полнаго сгоранія угля, при частомъ помѣшиваніи платиновой проволокой. Прокаливаніе требуетъ не менѣе часа времени.

Послѣ прокаливанія массу переносятъ въ стаканъ, остатки смываютъ водою и прибавляютъ брома по каплямъ (или бромной воды) въ небольшомъ избыткѣ (пока жидкость сдѣлается желтой). Кипятятъ, декантируютъ и промываютъ горячей водой. Вытяжку пересыщаютъ соляной кислотой, кипятятъ до полнаго удаленія брома и осаждаютъ сѣрную кислоту хлористымъ баріемъ.

Вмѣсто брома окисленіе можно производить перекисью водорода.

Если опредѣлить въ одной порціи все количество сѣрной кислоты и ея солей (извлеченіемъ соляною кислотою), а въ другой порціи все количество сѣры по способу Eschka или по Флейшеру, то разницу въ количествѣ сѣры при первомъ и второмъ опредѣленіи относятъ цѣликомъ на колчеданъ (пиритъ), такъ какъ количество сѣры въ органическихъ соединеніяхъ ничтожно.

Изъ вѣса сѣрнокислаго барія узнаютъ количество сѣры чрезъ умноженіе на 0.1375, а количество колчедана — чрезъ умноженіе количества сѣры на 1.875.

При опредѣленіи азота по Кьельдалю нужно имѣть въ виду весьма сильное выдѣленіе паровъ и газовъ при дѣйствіи сѣрной кислоты на измельченный торфъ и могущее быть выбрасываніе жидкости изъ колбы. Для предупрежденія выбрасыванія совѣтуютъ прибавлять въ колбу маленькій кусочекъ параффина. Но самое лучшее—брать поменьше навѣску: такъ какъ содержаніе азота въ нѣкоторыхъ торфахъ доходитъ до 4 и болѣе процентовъ, то во многихъ случаяхъ достаточно брать 0.5 и не болѣе 1 гр.; для торфовъ землистыхъ 2—3 грамма.

Карело-Финская База
Академии Наук СССР
БИБЛИОТЕКА

Къ стр. 366-й.

ТАБЛИЦА I.

Таблица Дитриха для опредѣленія поправки на растворимость азота въ водѣ при опредѣленіи поглотительной способности почвы по Кнопу для 60 куб. см. реагирующихъ растворовъ и для 1—50 куб. см. выдѣляемаго при реакціи азота; непосредственно наблюденный объемъ азота и отвѣчающія ему количества растворенаго азота выражены въ куб. сантим.; для поправки послѣднія надо прибавить къ первому.

Выдѣлилось	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25
Осталось въ растворѣ .	0,06	0,08	0,11	0,13	0,16	0,18	0,21	0,23	0,26	0,28	0,31	0,33	0,36	0,38	0,41	0,43	0,46	0,48	0,51	0,53	0,56	0,58	0,61	0,63	0,66
Выдѣлилось	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36	37	38	39	40	41	42	43	44	45	46	47	48	49	50
Осталось въ растворѣ . .	0,68	0,71	0,73	0,76	0,78	0,81	0,83	0,86	0,88	0,91	0,93	0,96	0,98	1,01	1,03	1,06	1,08	1,11	1,13	1,16	1,18	1,21	1,23	1,26	1,28

Карело-Финская Базэ
Академия Наук СССР
БИБЛІОТЕКА

ТАБЛИЦА II.

Таблица Дитриха, дающая вѣсъ одного куб. см. азота въ миллигр. при 720—770 мм. давленія и температурѣ 10—25° Ц.

Темпер. по Цельсію.	МИЛЛИМЕТРЫ.																					Темпер. по Цельсію.
	730	732	734	736	738	740	742	744	746	748	750	752	754	756	758	760	762	764	766	768	770	
10°	1,14975	1,15294	1,15613	1,15932	1,16251	1,16570	1,16889	1,17208	1,17527	1,17846	1,18165	1,18484	1,18803	1,19122	1,19441	1,19760	1,20079	1,20398	1,21717	1,21036	1,21355	10°
11	1,14471	1,14789	1,15107	1,15424	1,15742	1,16060	1,16378	1,16696	1,17014	1,17332	1,17650	1,17168	1,18286	1,18603	1,18921	1,19239	1,19557	1,19875	1,20193	1,20511	1,20829	11
12	1,13960	1,14277	1,14493	1,14910	1,15227	1,15543	1,15860	1,16177	1,16431	1,16810	1,17127	1,17444	1,17760	1,18077	1,18394	1,18710	1,19027	1,19344	1,19660	1,19977	1,20294	12
13	1,13454	1,13769	1,14085	1,14401	1,14716	1,15032	1,15348	1,15663	1,15979	1,16295	1,16611	1,16926	1,17242	1,17558	1,17873	1,18189	1,18505	1,18820	1,19136	1,19452	1,19768	13
14	1,12942	1,13257	1,13572	1,13886	1,14201	1,14515	1,14830	1,15145	1,15459	1,15774	1,16088	1,16403	1,16718	1,17032	1,17347	1,17661	1,17976	1,18291	1,18605	1,18920	1,19234	14
15	1,12426	1,12739	1,13053	1,13366	1,13680	1,13993	1,14306	1,14620	1,14933	1,15247	1,15560	1,15873	1,16187	1,16500	1,16814	1,17127	1,17440	1,17754	1,18067	1,18381	1,18694	15
16	1,11908	1,12220	1,12533	1,12845	1,13158	1,13470	1,13782	1,14095	1,14407	1,14720	1,15032	1,15344	1,15657	1,15969	1,16282	1,16594	1,16906	1,17219	1,17531	1,17844	1,18156	16
17	1,11384	1,11695	1,12006	1,12317	1,12629	1,12940	1,13251	1,13562	1,13873	1,14185	1,14496	1,14807	1,15118	1,15429	1,15741	1,16052	1,16363	1,16674	1,16985	1,17297	1,17608	17
18	1,10854	1,11165	1,11775	1,11785	1,12095	1,12405	1,12715	1,13025	1,13335	1,13645	1,13955	1,14266	1,14576	1,14886	1,15196	1,15506	1,15816	1,16126	1,16436	1,16746	1,17056	18
19	1,10320	1,10629	1,10938	1,11248	1,11757	1,11866	1,12175	1,12484	1,12794	1,13103	1,13412	1,13721	1,14030	1,14340	1,14649	1,14958	1,15267	1,15576	1,15886	1,16195	1,16504	19
20	1,09786	1,10024	1,10402	1,10710	1,11018	1,11327	1,11635	1,11943	1,12251	1,12559	1,12867	1,13175	1,13483	1,13791	1,14099	1,14408	1,14716	1,15024	1,15332	1,15640	1,15948	20
21	1,09243	1,09550	1,09857	1,10165	1,10472	1,10779	1,11086	1,11393	1,11700	1,12007	1,12314	1,12621	1,12928	1,13236	1,13543	1,13850	1,14157	1,14464	1,14771	1,15078	1,15385	21
22	1,08696	1,09002	1,09308	1,09614	1,09921	1,10227	1,10533	1,10839	1,11145	1,11451	1,11757	1,12063	1,12369	1,12675	1,12982	1,13288	1,13594	1,13900	1,14206	1,14512	1,14818	22
23	1,08141	1,08446	1,08751	1,09056	1,09361	1,09966	1,09971	1,10276	1,10581	1,10886	1,11191	1,11496	1,11801	1,12106	1,12411	1,12716	1,13021	1,13326	1,13631	1,13936	1,14241	23
24	1,07581	1,07858	1,08189	1,08493	1,08796	1,09100	1,09404	1,09708	1,10012	1,10316	1,10620	1,10924	1,11228	1,11532	1,11835	1,12139	1,12443	1,12747	1,13051	1,13355	1,13659	24
25	1,07013	1,07316	1,07619	1,07922	1,08225	1,08528	1,08831	1,09134	1,09437	1,09740	1,10043	1,10346	1,10649	1,10952	1,11255	1,11558	1,11861	1,12164	1,12467	1,12770	1,13073	25

ОГЛАВЛЕНІЕ.

Часть I.—Почва.

	Стр.
Классификація, составъ и происхожденіе почвъ	3
Цѣль и значеніе химическаго анализа почвъ	35
Выборъ образца почвы для анализа	42
Схема для описанія почвъ	49
Подготовка почвы къ анализу	50
Приготовленіе солянокислыхъ вытяжекъ	57
Кремневая кислота и кремній въ растеніяхъ и почвѣ	64
Анализъ солянокислой вытяжки	67
Опредѣленіе фосфорной кислоты	67
Фосфоръ и его соединенія въ растеніяхъ	80
Соединенія фосфора въ почвахъ	86
Опредѣленіе глинозема, окиси желѣза, марганца, извести и магнезіи	98
a) опредѣленіе глинозема и окиси желѣза	98
b) выдѣленіе и опредѣленіе марганца	105
c) „ „ извести	108
d) „ „ магнезіи	109
Желѣзо, алюминій и марганецъ въ растеніяхъ	109
„ „ „ „ „ почвахъ	118
Кальцій и магній въ растеніяхъ	117
Опредѣленіе сѣрной кислоты и щелочей	124
Калій въ растеніяхъ	138
Натрій въ растеніяхъ	140
Литій въ растеніяхъ	145
Калій и натрій въ почвахъ	148
Опредѣленіе общаго количества веществъ, растворяющихся въ кислотахъ	156
Опредѣленіе глины	159
Опредѣленіе кварцеваго песка и неразлагаемыхъ силикатовъ.	163
Приготовленіе и анализъ азотнокислой вытяжки	172
a) опредѣленіе глинозема	177
b) „ фосфорной кислоты	178
c) „ окиси желѣза	178
d) „ извести	179
e) „ марганца и магнія	179
f) „ щелочей	180
Другой способъ анализа азотнокислой вытяжки	180
a) опредѣленіе окиси желѣза, глинозема и фосфорной кислоты	182

Стр.
b) опредѣленіе извести и магнезіи 182
c) „ щелочей 183
Приготовленіе и анализъ водной вытяжки изъ почвъ 183
a) опредѣленіе азотной кислоты 186
b) „ хлора 188
Хлоръ въ растеніяхъ 191
„ въ почвахъ 193
Опредѣленіе въ водной вытяжкѣ сѣрной кислоты и сѣрнокислыхъ солей 196
Опредѣленіе въ водной вытяжкѣ свободныхъ кислотъ 198
Открытіе и опредѣленіе въ почвахъ углекислыхъ щелочей . . 200
Приготовленіе и анализъ углекислой вытяжки 201
Опредѣленіе перегноя 207
a) по способу Густавсона 211
b) мокрымъ путемъ 221
c) титрованіемъ хамелеономъ 224
Происхожденіе, составъ, свойства и значеніе перегноя 226
Приготовленіе и анализъ „matière noire“ 261
Азотъ въ растеніяхъ 265
Азотистыя вещества почвъ 271
Опредѣленіе общаго количества азота 288
Опредѣленіе амміака въ почвахъ 297
Источники связаннаго азота въ почвахъ 300
Опредѣленіе гигроскопической воды 307
„ химически связанной воды 308
Опредѣленіе углекислоты, связанной съ основаніями 310
Опредѣленіе углекислыхъ извести и магнезіи 314
Опредѣленіе сѣры 316
Опредѣленіе водныхъ окисей желѣза и алюминія 323
Опредѣленіе закиси желѣза 326
Способы опредѣленія плодородія почвъ, ихъ достоинствъ и недостатковъ 333
Опредѣленіе плодородія почвъ по различнымъ методамъ . . . 339
Методъ Dyer'a опредѣленія плодородія почвъ 340
Видоизмѣненія метода Dyer'a 342
Опредѣленіе плодородія по методу проф. Богданова 345
Поглотительная способность почвы 349
Методы опредѣленія поглотительной способности 359
Опредѣленіе поглотительной способности по Кнопу 363
„ „ по способу процѣживанія 369
Опредѣленіе количествъ питательныхъ веществъ, находящихся въ почвахъ въ поглощенномъ состояніи 371
Анализъ почвъ торфяныхъ 373

Таблицы Дитриха къ опредѣленію поглотительной способности по сп. Кнопа.

Книгоиздательство В. М. САБЛИНА.

МОСКВА,

Петровка, д. Обидиной (ходъ съ Крапивенскаго пер.).

Телефонъ № 131-34.

I ОТДѢЛЪ.

Политическая библіотека.

В. Вильсонъ. Государство. Прошлое и настоящее конституціонныхъ учрежденій. М. 1906 г. Цѣна 3 р. 75 к.

Предисловіе Максима Ковалевскаго. Переводъ подъ редакціей А. С. Ященко, съ приложеніемъ текста конституціонныхъ актовъ.

Ольстонъ. Краткій очеркъ современныхъ конституцій, съ приложеніемъ очерка конституціи Англіи. М. 1905 г. Ц. 15 к.

Георгъ Мейеръ. Избирательное право, въ 2-хъ част. Историческая и общая части. Съ предисловіемъ Георга Іеллинека. М. 1905 г. Цѣна 3 р.

Собраніе конституцій. 19 конституціонныхъ актовъ. М. 1906 г. Цѣна 1 р. 25 к.

Собраніе конституцій. Выпускъ I. Конституціи: Франціи, Германіи, Пруссіи, Швейцаріи. Декларація правъ. М. 1905 г. Цѣна 30 к.

Собраніе конституцій. Выпускъ II. Конституціи: Австро-Венгерской имперіи, Австріи, Венгріи и Соединенныхъ Штатовъ. М. 1905 г. Цѣна 30 к.

Собраніе конституцій. Выпускъ III. Конституціи: Швеціи, Норвегіи. Актъ Уніи. М. 1905 г. Цѣна 30 к.

Собраніе конституцій. Выпускъ IV. Конституціи: Болгаріи, Греціи, Румыніи и Сербіи. М. 1905 г. Цѣна 30 к.

Собраніе конституцій. Выпускъ V. Конституціи: Австраліи, Японіи и Бельгіи. М. 1906 г. Цѣна 30 к.

Г. Брандесъ. Великій человѣкъ. (Начало и цѣль цивилизаціи). Лекція, читанная въ Высшей Русской школѣ въ Парижѣ. Переводъ Н. Эфроса. М. 1905 г. Цѣна 40 к.

Тардъ. Отрывки изъ исторіи будущаго. Переводъ Н. Н. Полянскаго. М. 1906 г. Цѣна 40 к.

І. Іеллинекъ. Право меньшинства. Докладъ, читанный въ Юридическомъ Обществѣ въ Вѣнѣ. М. 1906 г. Изданіе 2-е. Цѣна 20 к.

А. А. Титовъ. Изъ воспоминаній о студенческомъ движеніи. Москва. 1906 г. Цѣна 30 к.

Декабристы и тайныя общества въ Россіи въ началѣ XIX вѣка. Слѣдствіе. Судъ. Приговоръ. Амнистія. Официальные документы. М. 1906 г. Цѣна 1 р.

М. Ковалевскій. Ученіе о личныхъ правахъ. М. 1906 г. Изданіе 2-е. Цѣна 40 к.

Н. Полянскій. Свобода стачекъ. Исторія завоеванія коалиціонной свободы во Франціи. М. 1906 г. Цѣна 40 к.

Мильо. Тактика соціализма въ рѣшеніяхъ международныхъ конгрессовъ. М. 1906 г. Цѣна 75 к.

Рѣчь Робеспьера о свободѣ печати, произнесенная въ якобинскомъ клубѣ 11 мая 1807 г. и повторенная въ Національномъ Собраніи 22 августа того же года. М. 1906 г. Цѣна 10 к.

А. И. Герценъ. Къ развитію революціонныхъ идей въ Россіи. Москва. 1906 г. Цѣна 50 к.

Вебель. Женщина и соціализмъ. Полный переводъ съ послѣдняго нѣмецкаго изданія. М. 1906 г. Цѣна 1 р.

Процессъ 193-хъ. М. 1906 г. Цѣна 1 р.

Процессъ 50-ти. М. 1906 г. Цѣна 1 р.

Симагинъ. Отвѣтственность министровъ. М. 1906 г. Цѣна 10 к.

Хроника соціалистическаго движенія. М. 1906 г. Цѣна 1 р. 50 к.

Тунъ. Исторія революціонныхъ движеній въ Россіи. Москва. 1906 г. Цѣна 35 к.

Ольшевскій. Бюрократія. М. 1906 г. Цѣна 1 р. 50 к.

Науманъ. Демократія и императорская власть. Цѣна 1 р. 50 к.

К. Диль. Соціализмъ, Коммунизмъ и Анархизмъ. Полный переводъ съ нѣм. изд. М. 1907 г. Цѣна 75 к.

Рѣчи и біографіи участниковъ процесса 193 хъ и 50-ти. Цѣна 1 р.

Дамашке. Земельная реформа. М. 1907 г. Цѣна 75 к.

П. Луи. Рабочій и государство. М. 1907 г. Цѣна 1 р. 75 к.

Орландо. Принципы конституціоннаго государства. М. 1907 г. Цѣна 1 р. 50 к.

И. И. Поповъ. Дума народныхъ надеждъ. М. 1907 г. Цѣна 85 к.

Викторъ Обнинскій. Лѣтопись русской революціи. Выпускъ 1-й. М. 1907 г. Цѣна 1 р. 50 к.

Викторъ Обнинскій. Лѣтопись русской революціи. Выпускъ 2-й. М. 1907 г. Цѣна 1 р. 50 к.

II отдѣлъ.

Научная библіотека.

Д-ръ Котикъ. Эманація психо-физической энергіи. М. 1907 г. Цѣна 60 к.

А. Риги. Современная теорія физическихъ явленій (радіоактивность, іоны, электроны). М. 1906 г. Цѣна 80 к.

Э. Жаваль. Среди слѣпыхъ. Практическіе совѣты для лицъ, потерявшихъ зрѣніе. Переводъ Г. Г. Оршанскаго. М. 1905 г. Цѣна 60 к.

В. Оствальдъ. Школа химіи, общая часть, переводъ Евг. Раковскаго. М. 1904 г. Цѣна 1 р.

В. Оствальдъ. Школа химіи. Вторая часть. М. 1905 г. Цѣна 1 р.

Сельско-хозяйственный анализъ. Составили: пр. Сельско-хозяйственнаго Института Демьяновъ, ассистенты Виноградовъ и Егоровъ. 1-я часть. М. 1907 г. Цѣна 2 р.

III отдѣлъ.

Библіотека художественной литературы.

Князь С. Д. Урусовъ. Записки губернатора. М. 1907 г. Цѣна 1 р. 50 к.

Проф. Д. Овсянико-Куликовскій. Исторія русской интеллигенціи. (Итоги художественной литературы въ XIX вѣкѣ). 2-е изданіе. М. 1907 г. Цѣна 1 р. 50 к.

Проф. Люблинскій. Итоги современнаго искусства и литературы. М. 1906 г. Цѣна 1 р. 50 к.

Артуръ Шницлеръ. Полное собраніе сочиненій, томъ I, съ портретомъ автора и критической статьей Г. Брандеса. М. 1906 г. Цѣна 1 р.

Содержаніе: Сказка, драма.- Смерть, новелла.—Мгновеніе жизни, драма.—Женщина съ кинжаломъ, драма.—Послѣднія маски, драма.—Литература, комедія.

Артуръ Шницлеръ. Полное собраніе сочиненій, томъ II. 2-е изданіе. М. 1906 г. Цѣна 1 р.

Содержаніе: Завѣщаніе, драма.—Поручикъ Густель, новелла.—Анатоль, діалоги.—Роковой вопросъ. Рождественскій подарокъ. Эпизодъ. Сувениръ. Прощальный ужинъ. Агонія. Утро Анатоля передъ свадьбой. Жена философа. Послѣднее свиданіе. Бенефисъ. Цвѣты. Мертвые молчатъ.

Артуръ Шницлеръ. Полное собраніе сочиненій, т. III. 2-е изданіе. М. 1907 г. Цѣна 1 р. 50 к.

Содержаніе: Трилогія. Парацельсъ. Подруга. Зеленый попугай. Покрывало Беатриче. Одинокой тропой.

Артуръ Шницлеръ. Полное собраніе сочиненій, т. IV. 2-е изданіе. М. 1907 г. Цѣна 1 р.

Содержаніе: Берта Гарланъ. Храбрый Касьянъ. Канунъ Новаго года. Общая добыча.

Артуръ Шницлеръ. Полное собраніе сочиненій, т. V. М. 1906 г. Цѣна 1 руб.

Содержаніе: Забава, драма. Интермеццо, драма. Разсказы.

Артуръ Шницлеръ. М. 1899 г. Цѣна 50 к.

Содержаніе: Забава, драма въ 3-хъ дѣйствіяхъ, переводъ В. М. Саблина.

Артуръ Шницлеръ. М. 1904 г. Цѣна 50 к.

Содержаніе: Общая добыча (Пощечина), драма въ 3-хъ дѣйствіяхъ, переводъ Н. Е. Эфроса.

Морисъ Метерлинкъ. Полное собраніе сочиненій, т. I. Драмы, съ портретомъ и предисловіемъ автора. 2-е изданіе. М. 1907 г. Цѣна 1 р.

Содержаніе: Принцесса Маленъ. Вторженіе смерти. Аглавена и Селизета. Слѣпые. Аріана и Синяя борода. Intérur.

Морисъ Метерлинкъ. Полное собраніе сочиненій, томъ II. 2-е изданіе. М. 1907 г. Цѣна 1 р. 50 к.

Содержаніе: Драмы: Пеллеасъ и Мелизанда. Смерть Тентажиля. Алладина и Паломидъ. Семь принцессъ. Сестра Беатриса. Монна Ванна. Жуазель.

Морисъ Метерлинкъ. Полное собраніе сочиненій, томъ III. М. 1905 г. Цѣна 1 р.

Содержаніе: Сокровище смиренныхъ. Мудрость и Судьба.

Морисъ Метерлинкъ. Полное собраніе сочиненій, томъ IV. М. 1905 г. Цѣна 1 р. 50 к.

Содержаніе: Сокровенный храмъ. Правосудіе. Эволюція тайны. Царство матеріи. Прошлое. Счастье. Будущее. Жизнь пчелъ.

Морисъ Метерлинкъ. Слѣпые, драма. Перевода В. М. Саблина. Рисунки и заставки В. Я. Суреньянцъ. М. 1905 г. Цѣна 75 к.

Морисъ Метерлинкъ. Вторженіе, драма. Переводъ В. М. Саблина. М. 1905 г. Рисунки и заставки В. Я. Суреньянцъ. Цѣна 75 к.

Морисъ Метерлинкъ. Внутри, драма. Переводъ В. М. Саблина. М. 1905 г. Рисунки и заставки В. R. Суреньянцъ. Цѣна 50 к.

Морисъ Метерлинкъ. Двѣнадцать пѣсенъ. Переводъ В. Чулкова. Обложка, рисунки, заставки работы Дудлэ. Нумерованные экземпляры—5 р., ненумерованныхъ 3 р.

Ст. Пшибышевскій. Полное собраніе сочиненій, томъ I. Съ предисловіемъ автора и его портретомъ. М. 1905 г. Цѣна 1 р. 75 к.

Содержаніе: Поэмы (Аметисты въ долинѣ слезъ. Въ часъ чуда. Городъ смерти). Introibo. Рапсодія 1. Epipsychidion. Рапсодія 2. Свѣтлыя ночи. Рапсодія 3. У моря. Cupio Dissolvi).

Ст. Пшибышевскій. Полное собраніе сочиненій, томъ II. Съ предисловіемъ автора. М. 1905 г. Цѣна 1 р. 50 к.

Содержаніе: Сыны земли. (Малярія. Сумерки. Ultima Thule).

Ст. Пшибышевскій. Полное собраніе сочиненій, т. III. Съ портретомъ автора. М. 1905 г. Цѣна 2 р.

Содержаніе: Homo Sapiens.

Ст. Пшибышевскій. Полное собраніе сочиненій, т. IV. Съ критической статьей автора „О драмѣ и сценѣ“. М. 1905 г. Цѣна 2 р.

Содержаніе: Драмы (Пляска любви и смерти. Золотое руно. Счастье. Мать. Гости. Снѣгъ).

Ст. Пшибышевскій. Полное собраніе сочиненій, томъ V. Съ портретомъ автора. М. 1905 г. Цѣна 1 р. 75 к.

Содержаніе: Критика (къ психологіи индивидуума: Шопенъ и Ницше. Ола Гансонъ. Путями души: Вступленіе. Афоризмы и прелюдіи. Эдвардъ Мунхъ. Густавъ Вигеландъ. Шопенъ. Пламенный. Памяти Юлія Словацкаго. Съ Куявскихъ полей).

Ст. Пшибышевскій. Полное собраніе сочиненій, т. VI. М. 1906 г. Цѣна 2 р.

Содержаніе: Дѣти сатаны. De profundis.

Ст. Пшибышевскій. Полное собраніе сочиненій, т. VII. М. 1907 г. Цѣна 1 р. 50 к.

Содержаніе: Заупокойная месса. Стихотвореніе въ прозѣ. Вѣчная сказка.

Кнутъ Гамсунъ. Полное собраніе сочиненій, томъ I. Повѣсти и разсказы. М. 1905 г. Цѣна 1 р.

Содержаніе: Рабы любви. Сынъ солнца. Закхей. По ту сторону океана. Отъявленный плутъ. Отецъ и сынъ. Царица Савская. Дама изъ Тиволи. Тайное горе. Кольцо. На улицѣ. Енъ Тру. Почтовая лошадь. Рождественская пирушка. Сочельникъ въ горной хижинѣ. Шкиперъ Рейерсенъ. На отмели близъ Нью-Фаундленда. Парижскіе этюды.

Кнутъ Гамсунъ. Полное собраніе сочиненій, томъ II. М. 1905 г. Цѣна 1 р.

Содержаніе: Редакторъ Линге, романъ.

Кнутъ Гамсунъ. Полное собраніе сочиненій, томъ III. 2-е изданіе. М. 1905 г. Цѣна 1 р.

Содержаніе: Голосъ жизни. Маленькія приключенія. (1. Страхъ смерти. 2. Уличная революція. 3. Въ преріи. 4. Привидѣніе. 5. Гастроль). Завоеватель. Викторія.

Кнутъ Гамсунъ. Полное собраніе сочиненій, томъ IV. Повѣсти и разсказы. М. 1906 г. Цѣна 1 р.

Содержаніе: Голодъ,—романъ. У царскихъ вратъ,—драма въ 4-хъ дѣйствіяхъ.

Кнутъ Гамсунъ. Полное собраніе сочиненій, томъ V. Повѣсти и разсказы. М. 1906 г. Цѣна 1 р.

Содержаніе: Панъ,—романъ. Вечерняя заря,—драма въ 4-хъ дѣйствіяхъ.

Кнутъ Гамсунъ. Полное собраніе сочиненій, т. VI. М. 1907 г. Цѣна 1 р.

Содержаніе: Въ сказочной странѣ.

Оскаръ Уайльдъ. Полное собраніе сочиненій, томъ I. М. 1906 г. Цѣна 1 р. 50 к.

Содержаніе: Сказки и разсказы.

Оскаръ Уайльдъ. Полное собраніе сочиненій, томъ II. 2-е изданіе. М. 1907 г. Цѣна въ переплетѣ 2 р., безъ перепл.—1 р. 50 к.

Содержаніе: Портретъ Доріана Грея, романъ.

Оскаръ Уайльдъ. Полное собраніе сочиненій, томъ III. М. 1900 г. Цѣна 1 р. 50 к.

Содержаніе: Сказки. Стихотворенія въ прозѣ: Саломея. De profundis (тюрьма).

Оскаръ Уайльдъ. Полное собраніе сочиненій, т. IV. М. 1907 г. Цѣна 1 р. 50 к.

Содержаніе: Душа человѣка при соціализмѣ. Вѣеръ леди Уайндермеръ. Герцогиня Падуанская.

Казимиръ Тетмайеръ. Сочиненія, переводъ съ польскаго В. Тучанской. 2-е изданіе. М. 1907 г. Цѣна 1 р.

Содержаніе: Стихотворенія въ прозѣ. (Воспоминаніе. Судъ. Тѣнь. Любовь. Роза. На Везувіи. Горный мотылекъ. Надъ потокомъ. Счастье. Журавли. Ель. Къ женщинѣ. Тяжелое будущее. Къ смерти. За стеклянной стѣной. Одна изъ сказокъ). Бездна.

Казимиръ Тетмайеръ. Сочиненія, т. 2-й, переводъ А. Торскаго. М. 1907 г. Цѣна 1 р.

Содержаніе: Революція – драма.

Авг. Стринбергъ. Кредиторы, трагикомедія въ прозѣ. Переводъ В. М. Саблина. М. 1902 г. Цѣна 50 к.

Германъ Зудерманъ. Да здравствуетъ жизнь! — Драма въ 5-ти дѣйствіяхъ. Переводъ, съ разрѣшенія автора, В. М. Саблина. 2-е изданіе. М. 1902 г. Цѣна 75 к.

Гергартъ Гауптманъ. Эльга. Переводъ В. М. Саблина. Цѣна 75 к.

Гергартъ Гауптманъ. Красный пѣтухъ. Переводъ В. М. Саблина. М. 1901 г. Цѣна 60 к.

Максъ Гальбе. Потокъ, драма въ 3-хъ дѣйствіяхъ, литографированное изданіе для театровъ. Переводъ В. М. Саблина. М. 1904 г. Цѣна 50 к.

Генрикъ Ибсенъ. Женщина съ моря, драма въ 5-ти дѣйствіяхъ. Переводъ В. М. Саблина. М. 1901 г. Цѣна 40 к.

Э. Лабишъ и Делакуръ. Копилка, комедія-шутка въ 5-ти дѣйств., перев. В. М. Саблина. М. 1902 г. Цѣна 40 к.

Роде. Гауптманъ и Ницше. Критическій очеркъ. М. 1903 г. Цѣна 40 к.

Поль Эрвье Пессимизмъ и современный театръ. Критическій очеркъ. М. 1902 г. Цѣна 30 к.

Треплевъ. Фактъ и возможность. Этюдъ о М. Горькомъ, съ портретомъ М. Горькаго. М. 1904 г. Цѣна 30 к.

Треплевъ. Молодое сознаніе, этюдъ о Вл. Г. Короленко, съ портретомъ В. Г. Короленко. М. 1904 г. Цѣна 40 к.

Треплевъ. Три этюда. М. 1904 г. Цѣна 50 к.

Содержаніе: Радость земли. Механизмъ. Бѣгство отъ земли.

Георгій Чулковъ. Кремнистый путь, стихотворенія и поэмы. М. 1904 г. Цѣна 1 р.

Эллень Кей. Вѣкъ ребенка. Первый полный переводъ Е. К.—М. 1906 г. Цѣна 1 р. 50 к.

Эллень Кей. Любовь и бракъ. М. 1907 г. Цѣна 1 р. 50 к.

Эллень Кей. Очерки. М. 1907 г. Цѣна 1 р.

С. Выспянскій. Варшавянка—драма. Переводъ В. А. Высоцкаго. М. 1906 г. Цѣна 40 к.

Японскія сказки. Переводъ В. Ф. Коршъ. М. 1906 г. Цѣна 40 к.

Берентъ. Гнилушки—романъ. М. 1907 г. Цѣна 2 р.

Печатаются и скоро поступятъ въ продажу:

Ст. Пшибышевскій. Полное собраніе сочиненій, т. VIII.
А. И. Радищевъ. Полное собраніе сочиненій.
Лагерлефъ. Собраніе сочиненій.
А. Шницлеръ. Полное собраніе сочиненій, т. 6-й.
М. Метерлинкъ. Полное собраніе сочиненій, т. 5-й.

Поступили на складъ:

Бр. Гримъ. Сказки и легенды въ переводѣ А. Ѳедорова-Давыдова. 2-е изданіе Уч. К. М. Н. П. **одобрено** въ средн. и низш. уч. зав. Тт. 1-й и 2-й. Цѣна за два тома 3 руб., въ коленкор. пер. 4 руб.