I 1948/1
1958

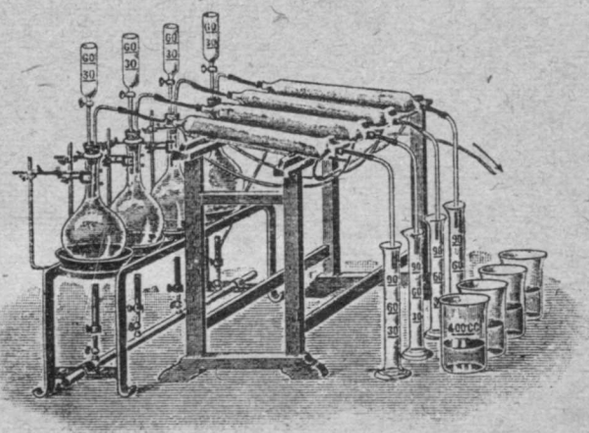
I руб. 75 к.

СКЛАДЪ: Москва, Петровка, домъ Обидиной
ТЕЛЕФОНЪ 131-34.

# СЕЛЬСКО-ХОЗЯЙСТВЕННЫЙ АНАЛИЗЪ.

## Часть 2-я.

Удобренія, кормовыя и питательныя вещества.



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

Изданіе В. М. Саблина. Москва.—1908.

Николай Николаевич
ТРОИЦКИЙ

ПРОВЕРЕНО

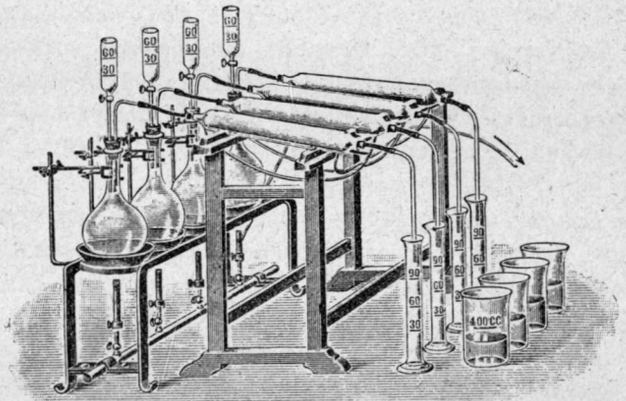
477 Т 1948л / 1958

W 1595

# СЕЛЬСКО-ХОЗЯЙСТВЕННЫЙ АНАЛИЗЪ.

## Часть 2-я.

Удобренія, кормовыя и питательныя вещества.



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. 602-59.

Изданіе В. М. Саблина. Москва.—1908.

1992

1073 г.

БИБЛИОТЕКА
Петровско-Разумовского
института с.-х.
АН СССР

№ 1595

МОСКВА—1908.
Т-во ТИПОГРАФІИ А. И. МАМОНТОВА
Леонтьевскій пер., д. № 5

# ПРЕДИСЛОВІЕ.

Появленіе настоящей книги вызвано прежде всего желаніемъ дать лицамъ, занимающимся въ нашей лабораторіи изученіемъ пріемовъ сельскохозяйственнаго анализа, руководство, въ которомъ, на ряду съ изложеніемъ пріемовъ анализа, были бы и соотвѣтственныя разъясненія основаній аналитическихъ методовъ. Слѣдствіемъ этой первоначальной цѣли было то, что изъ многочисленныхъ пріемовъ отдѣльныхъ опредѣленій приведены далеко не всѣ, а лишь нѣкоторые. Съ другой стороны мысль, что книга можетъ пригодиться и лицамъ, работающимъ болѣе самостоятельно, заставила нѣсколько расширить ее сравнительно съ объемомъ первоначальнаго руководства. Каждый изъ участниковъ велъ обработку того отдѣла, который ему ближе, совершенно самостоятельно, и независимо. Такимъ образомъ, В. И. Виноградову принадлежитъ анализъ почвы, вышедшій отдѣльной книгой, фосфорнокислыя и известковыя удобренія, кальцій-ціанъ-амидъ, искусственная селитра; Н. Я. Демьянову—общіе пріемы анализа кормовыхъ веществъ, а остальныя части: прочія удобренія, анализъ питательныхъ веществъ и пр.—И. В. Егорову. Вполнѣ сознавая трудность взятой на себя задачи и заботясь о томъ, чтобы трудъ нашъ могъ въ будущемъ принести свою долю пользы, мы напередъ готовы идти навстрѣчу указаніямъ безпристрастной критики.

*Профессоръ Н. Я. Демьяновъ.*

Петровско-Разумовское.
Сентябрь 1907 г.

## Наиболѣе важныя поправки ко 2-й части.

| *Стр.* | *Строка:* | *Напечатано:* | *Должно быть:* |
|---|---|---|---|
| 54 | 8 сверху | $= 3\,CaSO_3$ | $= 3\,CaSO_4$ |
| 67 | 7 „ | 1 . 9 миллиграммамъ | 19 миллиграммамъ. |
| 71 | 16 „ | См. рис. 8 | См. рис. 8, I. |
| 74 | 10 снизу | обыкновенный | обыкновенной |
| 83 | 6 сверху | въ присутствіи азотистыхъ | въ присутствіи амміачныхъ солей и азотистыхъ |
| 83 | 6 снизу | отогнута кверху. | отогнута кверху крючкомъ. |
| 93 | 6 сверху | $Ba\,SO_4 \times O.498$ | $BaSO_4 \times 0{,}249.$ |
| 6 | 15 снизу | $=(NH_4)_2\,CO_8$ | $= (NH_4)_2\,CO_3.$ |
| 98 | 4 сверху | взвѣшиваніи | взвѣшиванія |
| 109 | 11 „ | навлекаютъ | извлекаютъ |
| 114 | 8 снизу | стр. . . . ) | стр. 172) |
| 135 | 19 сверху | загнутая | загнутыя |
| 138 | 2 „ | фосфорной кислоты | части фосфорной кислоты |
| 140 | 2 „ | водой, или | водой, или перекисью водорода, |
| 152 | 11 „ | взмѣшиваютъ | взвѣшиваютъ |
| 153 | 7 снизу | вмѣсто $C_{18}H_{36}O_{15}$ | вмѣсто $C_{18}H_{30}O_{15}$ |
| 160 | 6 сверху | (до 5—10 mm.) | (давленіе внутри на 5—10 mm. менѣе атмосфернаго) |
| 175 | 17 снизу | $C_{24}H_{42}O_{12}$ | $C_{24}H_{42}O_{21}$ |

## Къ стр. 248-й.

**12.** *Растворъ лимоннокислаго амміка по Меркеру* (для опредѣленія фосфорной кислоты по цитратному методу): 550 gr. лимонной кислоты растворяютъ въ двухъ литрахъ 24% амміака (уд. в. = 0.91). По охлажденіи доводятъ до пяти литровъ. Предъ употребленіемъ фильтруютъ.

# Удобренія.

Удобреніями называютъ вещества, вносимыя въ почву съ цѣлью поднятія ея производительности, съ цѣлью полученія отъ нея высшихъ урожаевъ. Прямое назначеніе удобреній—доставить воздѣлываемымъ растеніямъ тѣ необходимые имъ питательные элементы, которыхъ въ почвѣ ощущается недостатокъ, или которые находятся въ достаточномъ количествѣ, но въ формѣ соединеній трудно или совсѣмъ не усвояемыхъ растеніями.

Въ послѣднемъ случаѣ дѣлу помогаетъ внесеніе въ почву и такихъ веществъ, которыя сами по себѣ непригодны для питанія растеній, для нихъ безполезны, а въ иныхъ условіяхъ и вредны, но которыя, приходя въ химическое взаимодѣйствіе съ нерастворимыми и трудно измѣняемыми веществами почвы, могутъ ускорять ихъ разложеніе, вывѣтриваніе, могутъ освобождать изъ нихъ нужные растеніямъ элементы въ формѣ соединеній растеніями усвояемыхъ. Такія вещества точно такъ же называются удобреніями, но не прямыми, а косвенно дѣйствующими. Къ такихъ веществамъ нужно отнести поваренную соль, желѣзный купоросъ, въ большинствѣ случаевъ гипсъ и нѣкоторыя другія.

Къ косвенно дѣйствующимъ удобреніямъ нужно отнести и такія вещества, которыя измѣняютъ къ лучшему физическія и химическія свойства почвъ, или создаютъ болѣе благопріятныя условія для жизни какъ самихъ растеній, такъ и для жизни полезныхъ для нихъ микроорганизмовъ, напримѣръ, такія вещества, которыя слишкомъ плотнымъ почвамъ могутъ сообщать большую рыхлость (торфъ, песокъ), слишкомъ рыхлымъ — большую связность (глина, органическія вещества), которыя могутъ уничтожать вредную для растеній кислотность (известь, мергель) и пр.

Въ послѣднее время на сцену начинаютъ выступать и такія удобренія, съ которыми въ почву вносятся бактеріи, благопріятствующія усвоенію растеніями свободнаго атмосфернаго азота (нитрагинъ), или способствующія болѣе быстрому разложенію въ почвѣ органическихъ веществъ и освобожденію изъ нихъ питательныхъ для растеній элементовъ (алинитъ). Такого рода удобренія (разводки) точно также нужно относить къ числу косвенно дѣйствующихъ удобреній. Впрочемъ и число, и значеніе такихъ удобреній пока крайне незначительно.

Кромѣ раздѣленія удобреній на прямо и косвенно дѣйствующія, ихъ можно дѣлить на группы еще по составу, способу происхожденія и пр. Такъ различаютъ удобренія естественныя, примѣняемыя какъ они есть, безъ всякой предварительной механической или химической обработки (навозъ, селитра) и искусственныя—продукты фабричной или заводской переработки (суперфосфаты, томасовъ шлакъ и др.).

Далѣе различаютъ удобренія органическія (навозъ, сушеная кровь и пр.) отъ удобреній чисто минеральныхъ (гипсъ, фосфоритъ и т. п.).

Наконецъ, удобренія различаютъ полныя, содержащія въ своемъ составѣ всѣ или, по крайней мѣрѣ, главнѣйшіе изъ питательныхъ для растеній элементовъ; удобренія неполныя, содержащія одинъ-два нужныхъ элемента и, наконецъ, удобренія спеціальныя, нарочно составленныя спеціально для того или другого культурнаго растенія.

Впрочемъ, эти подраздѣленія удобреній на группы не рѣзки, группы не могутъ быть отграничены другъ отъ друга строго и точно, не всегда можно данное удобреніе точно зачислить въ опредѣленную группу, да, наконецъ, въ однихъ случаяхъ его можно причислить къ одной группѣ, а въ другихъ — совсѣмъ къ другой. Такъ, напримѣръ: томасовъ шлакъ есть удобреніе несомнѣнно и вполнѣ искусственное, суперфосфатъ есть также продуктъ глубокой, какъ механической, такъ и химической переработки, между тѣмъ какъ кровяной и мясной порошки или фосфоритная мука—удобренія скорѣе естественныя, чѣмъ искусственныя, хотя являются продуктами глубокой механической переработки.

Далѣе, если гипсъ, селитра, каинитъ—вещества чисто минеральныя, а сушеная кровь, роговыя стружки—чисто органическія, то костяная мука, разнаго рода гуано - вещества столь же органическія, сколько и минеральныя.



Наконецъ, если каинитъ исключительно калійное и прямое удобреніе, а натровая селитра исключительно азотистое удобреніе, то большинство другихъ будутъ либо удобреніями сложными, либо въ одно и то же время или въ однихъ случаяхъ удобреніями прямыми, въ другихъ — косвенно дѣйствующими. Такъ, навозъ, напримѣръ, удобреніе полное, но по преимуществу азотистое и въ то же время, а на иныхъ почвахъ исключительно, удобреніе косвенно дѣйствующее, такъ какъ дѣйствуетъ главнымъ образомъ массою органическаго вещества на физическія свойства почвы. Равнымъ образомъ гипсъ и мергель удобренія косвенно дѣйствующія, но въ иныхъ случаяхъ могутъ быть и удобреніями прямыми, доставляющими растеніямъ известь, а частью и сѣру (гипсъ).

## I.

## Фосфорнокислыя удобренія.

Въ главѣ объ опредѣленіи фосфорной кислоты въ почвѣ съ достаточной подробностью было говорено какъ о значеніи фосфора для жизни и развитія растеній, такъ и о содержаніи его въ различныхъ растеніяхъ и почвахъ. Главнѣйшія и съ несомнѣнностью установленныя положенія въ ученіи о фосфорѣ будутъ слѣдующія:

1) Фосфоръ безусловно необходимъ для жизни и развитія всѣхъ растеній; нахожденіе его въ растеніяхъ тѣсно связано съ образованіемъ бѣлковъ, а слѣдовательно—съ главнѣйшими функціями организма.

2) Количество его въ различныхъ растеніяхъ и въ различныхъ частяхъ одного и того же растенія хотя и неодинаково, но всегда довольно значительно.

3) Фосфоръ поступаетъ въ растенія въ окисленномъ видѣ, въ видѣ фосфорнокислыхъ солей.

4) Фосфоръ въ почвахъ находится въ видѣ различныхъ сое-

диненій, главнымъ образомъ—въ видѣ фосфорнокислаго кальція, а можетъ быть въ видѣ фосфорнокислаго желѣза.

5) Не всѣ соединенія фосфора, находящіяся въ почвахъ, одинаково доступны растеніямъ, одинаково легко могутъ поступать въ нихъ, одинаково легко усвояться ими.

6) Наибольшее количество фосфора у растеній заключается въ зернахъ, а такъ какъ зерно наичаще отчуждается, продается на сторону и при удобреніи однимъ навозомъ фосфоръ въ наименьшемъ количествѣ возвращается на поля, то наичаще и сильнѣе пахотныя поля оказываются истощенными именно по отношенію къ фосфору.

А такъ какъ почвы по самому происхожденію своему никогда не бываютъ особенно богаты фосфоромъ, количества же легко усвояемыхъ фосфорнокислыхъ солей въ нихъ бываютъ прямо ничтожныя, то не удивительно, что изъ всѣхъ необходимыхъ растеніямъ элементовъ фосфоръ въ почвахъ наичаще или, по крайней мѣрѣ наичаще послѣ азота, оказывается въ минимумѣ, а потому фосфорнокислыя удобренія изъ всѣхъ одностороннихъ удобреній оказываются наиболѣе дѣйствительными, приносящими наибольшую пользу. Не удивительно поэтому, что изъ всѣхъ такъ-называемыхъ искусственныхъ или, вѣрнѣе, фабрично перерабатываемыхъ удобреній фосфорнокислыя пользуются наиболѣе широкимъ распространеніемъ въ торговлѣ, въ производительности нѣкоторыхъ странъ (Англія, Германія, Франція) играютъ наиважнѣйшую роль и имѣютъ наибольшее экономическое значеніе. Потребленіе ихъ во Франціи, Германіи, Англіи и др. достигаетъ десятковъ милліоновъ пудовъ въ годъ.

Полезное дѣйствіе фосфорнокислыхъ удобреній извѣстно давно и изъ нихъ до половины истекшаго столѣтія употреблялись только исключительно кости. Кости на югѣ Франціи для удобренія виноградниковъ примѣнялись еще въ 17 столѣтіи съ большимъ успѣхомъ. Въ Англіи костяное удобреніе начало распространяться только въ концѣ 18 ст. (пропагандировалось Гунтеромъ въ 1774 г.). Въ Германіи вошло въ употребленіе сравнительно поздно, и въ значительной мѣрѣ причиною тому была гумусовая теорія питанія растеній. Теэръ, отрицавшій необходимость для растеній минеральныхъ веществъ, затраты на костяное удобреніе считалъ даромъ брошеннымъ капиталомъ. Зато въ Англіи оно скоро приняло чрезвычайно широкіе размѣры. Какъ скоро стало очевиднымъ, что истощенныя долговременной культурой поля Англіи подъ вліяніемъ костянаго удобренія начали давать двойные, даже тройные урожаи, то англичане начали собирать и скупать кости чуть ли не по всему свѣту, обшарили всѣ уголки, гдѣ могли быть скопленія костей, начали разрывать старыя кладбища, поля большихъ сраженій, пошли въ дѣло и египетскія муміи. Впрочемъ, первое время полезное дѣйствіе костяной муки приписывали содержащимся въ ней азотистымъ веществамъ, а фосфорнокислой извести, какъ веществу нерастворимому въ водѣ, а потому яко—бы безполезному растеніямъ, не придавали никакого значенія. На костяное удобреніе смотрѣли какъ на дополненіе къ удобренію навозному.



Когда же опытами герцога Ричмондскаго въ сороковыхъ годахъ было установлено, что столь благотворно дѣйствующее на урожаи вещество костяной муки не оссеинъ или жиръ, а фосфорнокислая известь, то сельскіе хозяева многихъ странъ, особенно въ Германіи, забили тревогу,—начали обвинять англичанъ въ грабежѣ и требовали запретительныхъ мѣръ для вывоза костей изъ страны. Хотя къ тому времени и были уже открыты въ нѣкоторыхъ мѣстахъ залежи апатитовъ и фосфоритовъ, но такъ какъ опыты удобренія ими дали отрицательные результаты, то сначала этимъ минераламъ не придали никакого значенія и костяное удобреніе долго еще оставалось единственнымъ фосфорнокислымъ удобреніемъ. И только послѣ того, какъ развилась переработка фосфоритовъ въ суперфосфаты, господствовавшее значеніе костянаго удобренія начало падать. Со времени же выступленія на сцену томасоваго шлака костяное удобреніе все болѣе и болѣе отступаетъ на задній планъ, тѣмъ болѣе, что кости имѣютъ сбытъ на сахарные и сахаро-рафинадные заводы для приготовленія костянаго угля.

Въ виду того, что костяное удобреніе явилось первымъ по времени фосфорнокислымъ удобреніемъ и не потеряло еще нѣкотораго значенія и до сихъ поръ, разсмотрѣніе фосфорно-кислыхъ удобреній мы начнемъ именно съ костянаго.

## Костяное удобреніе.

Основное вещество костей есть оссеинъ (коллагенъ, глутенъ),—вещество бѣлковое изъ группы клей дающихъ, т.-е. изъ группы веществъ, при нагрѣваніи съ водою переходящихъ въ растворъ, который при охлажденіи застываетъ въ студень, а при высушиваніи даетъ твердую, съ раковистымъ изломомъ массу, очень плотно пристающую къ дереву и пр.

Оссеинъ отъ настоящихъ бѣлковъ отличается бо́льшимъ содержаніемъ азота (около 18%, даже до 18.4%), неосаждаемостію отъ азотной кислоты и желѣзисто-синеродистаго калія; при гидролизѣ даетъ много гликоколя и лейцинъ, не даетъ тирозина.

Основное вещество костей пропитано и инкрустировано минеральными солями, главнымъ образомъ—фосфорнокислою, а отчасти углекислою известью; содержитъ также фосфорнокислую магнезію, фтористый кальцій и небольшія количества другихъ солей. Сверхъ того кости содержатъ много жира,—отъ 5 до 15% и болѣе. Жиръ отчасти пропитываетъ костную ткань, скопляясь въ межклѣтномъ веществѣ; въ губчатомъ веществѣ костей онъ скопляется между пластинками и перекладинами, а въ трубчатыхъ костяхъ онъ находится въ цилиндрической полости, образуетъ такъ-называемый костный мозгъ.

Составъ костей различенъ не только у животныхъ разнаго рода, но у одного и того же животнаго мѣняется съ возрастомъ и состояніемъ его, а отчасти и съ положеніемъ кости въ скелетѣ. Кости упитанныхъ животныхъ богаче жиромъ, чѣмъ кости животныхъ худыхъ, истощенныхъ; кости молодыхъ животныхъ богаче оссеиномъ, но бѣднѣе жиромъ и минеральными веществами; съ возрастомъ содержаніе минеральныхъ веществъ увеличивается.

За исключеніемъ воды, которой въ сырыхъ костяхъ бываетъ наичаще 10—12%, кости содержатъ отъ 26 до 30% органическихъ веществъ, въ томъ числѣ около 5% азота; и отъ 64 до 70% минеральныхъ, въ томъ числѣ:

| | |
|---|---|
| фосфорно-кислой извести . . . . . | 58 до 63% |
| углекислой извести. . . . . | 6 „ 7% |
| фосфорно-кислой магнезіи . . . . . | 1.2 „ 2.1% |
| фтористаго кальція . . . . . | 1.8 „ 2.2% |
| хлористаго и сѣрнокислаго натрія . . | 0.5 „ 1% |



Хлористыя и сѣрнокислыя щелочи въ составѣ костей оказываются скорѣе всего изъ крови, отъ которой кости полна очистить невозможно.

По Гольдфлейсу составъ коровьихъ костей колеблется въ такихъ предѣлахъ:

| | |
|---|---|
| воды. . . . . | отъ 5.9 до 24.8% |
| жира . . . . . | „ 1.9 „ 33.6 |
| оссеина . . . . . | 20 „ 33.3% |
| минеральныхъ веществъ. . . . . | отъ 36.5 „ 59.5% |

По Гольдфлейсу же за исключеніемъ жира и воды средній составъ костей въ %:

| | У лошадей. | У рогат. скота. | У свиней. |
|---|---|---|---|
| азотистыхъ органическихъ веществъ . | 36.19% | 33.65 | — |
| въ нихъ азота. . . . . | 5.56 | 5.22 | 5.39 |
| минеральныхъ вещ. . . . . | 63.81 | 66.55 | — |
| въ нихъ: фосфорной кислоты . . . | 24.56 | 26.18 | 23.00 |
| угольной „ . . . | 4.14 | 4.03 | — |
| сѣрной „ . . . | 0.17 | 0.18 | — |
| извести . . . . . | 34.20 | 34.69 | 29.56 |
| магнезіи . . . . . | 0.34 | 0.66 | 0.56 |

Заключающаяся въ костяхъ фосфорнокислая трехкальціевая соль, $Ca_3(PO_4)_2$, нерастворима въ водѣ, но довольно легко растворяется въ кислотахъ, даже слабыхъ органическихъ; нѣсколько растворима она и въ углекислой водѣ, значительно лучше — въ растворахъ нѣкоторыхъ солей, особенно амміачныхъ, напр. въ растворахъ щавелевоамміачной и лимонноамміачной солей.

Въ почвахъ растворителемъ фосфорнокислой извести являются не только корневыя выдѣленія самихъ растеній и различныя соли, находящіяся въ почвенной водѣ, но и углекислота, различныя кислоты и ихъ амміачныя соли, развивающіяся при разложеніи и броженіи органическаго вещества самихъ костей. Долговременная практика удобренія полей костяными препаратами убѣждаетъ, что костяная мука съ большимъ содержаніемъ органическихъ азотистыхъ веществъ оказываетъ дѣйствіе несравненно лучшее, чѣмъ та же мука, но лишенная ихъ (обезклеенная), а тѣмъ болѣе мука изъ пережженныхъ костей,—и не потому, что первая доставляетъ

растеніямъ нѣкоторое количество азота, а именно вслѣдствіе болѣе легкаго перехода въ растворъ фосфорной кислоты. То обстоятельство, что органическое вещество въ костяхъ находится въ самомъ близкомъ соотношеніи съ минеральнымъ веществомъ, должно особенно благопріятствовать переходу фосфорнокислой извести въ растворимое состояніе при гніеніи кости.

Но веществомъ, способствующимъ переходу фосфорной кислоты въ усвояемое состояніе, является въ костяхъ только оссеинъ; жиръ не только не помогаетъ тому, но, наоборотъ, въ весьма сильной степени мѣшаетъ. Жиръ, пропитывая кости, препятствуетъ смачиванію водою, препятствуетъ ихъ гніенію, почему необезжиренныя кости въ теченіе многихъ лѣтъ могутъ оставаться въ почвѣ въ малоизмѣненномъ видѣ.

Далѣе практикою удобреній установлена прямая зависимость быстроты дѣйствія костяного удобренія отъ тонкости размола. Но сырыя и необезжиренныя кости совсѣмъ не поддаются измельченію: выдѣляющійся изъ костей жиръ смазываетъ поверхность измельчающихъ механизмовъ, кость не дробится въ порошокъ, а разминается, превращается въ мазкую и вязкую массу, которая заполняетъ, замазываетъ всѣ углубленія измельчающаго механизма. Болѣе или менѣе сносно мельчиться сырая кость можетъ только на толчеяхъ.

Кромѣ трудности приготовленія сколько-нибудь удовлетворительно измельченной муки изъ сырыхъ необезжиренныхъ костей, такая мука весьма медленно разлагается въ почвахъ, оказываетъ весьма слабое дѣйствіе, а потому не должна примѣняться прямо для удобренія полей, а предварительно должна сгнаиваться въ компостахъ вмѣстѣ съ навозомъ и т. п.

Несравненно легче идетъ измельченіе костей послѣ поджариванія ихъ до побуренія, что можно дѣлать въ простыхъ печахъ, но съ предосторожностями, такъ какъ выплавляющійся изъ костей жиръ можетъ воспламениться. Кромѣ того при поджариваніи теряется не только жиръ, но въ значительной степени измѣняется, разлагается и азотистое вещество костей.

Чтобы не потерять ни то, ни другое, кости прежде всего обезжириваютъ или вываривaніемъ ихъ въ водѣ, или экстрагируютъ бензиномъ. Получающимся при этомъ жиромъ окупаются часто не только матеріалъ (сырыя кости), но и всѣ издержки производства,



такъ какъ жиръ по хорошей цѣнѣ идетъ на смазку, на мыловаренные и стеариновые заводы.

На усовершенствованныхъ заводахъ кости, разбитыя „ломательными“ машинами на куски, величиною въ грецкій орѣхъ, экстрагируются бензиномъ въ герметически запирающихся аппаратахъ. Бензинъ съ растворившимся жиромъ спускается, остатокъ его изъ костей удаляется паромъ, кости просушиваются нагрѣтымъ воздухомъ, измельчаются въ дезинтеграторахъ [1]) и просѣиваются. Самыя мелкія получаемыя при этомъ частицы происходятъ изъ ноздреватой (губчатой) части костей, а также изъ случайныхъ, легко измельчающихся примѣсей: сгустковъ крови, не вполнѣ удаленнаго мяса, сухожилій, волосъ и пр. Костяная мука этого сорта содержитъ въ себѣ не только все количество бывшаго въ кости оссеина, но еще нѣкоторое количество постороннихъ азотистыхъ веществъ, а потому очень богата азотомъ, обыкновенно $5—5^1/_2\%$ и болѣе, смотря по сухости и пр.; фосфорной кислоты въ ней отъ 15 до $20\%$.

Получаемая такимъ способомъ мука обыкновенно прямо идетъ на удобреніе, но иногда, для болѣе быстраго разложенія въ почвѣ, подвергается броженію въ кучахъ, отчего содержаніе азота хотя и понижается, но зато фосфорнокислая известь, подъ вліяніемъ развивающейся молочной кислоты, амміачныхъ солей и т. п., дѣлается растворимой (до $80\%$ всего количества ея) въ лимоннокисломъ амміакѣ, а частью даже и въ водѣ, т.-е. переходитъ въ состояніе, легко усвояемое растеніями. Такая мука продается подъ названіемъ „перебродившей“, или „ферментированной“. Содержаніе азота въ ней отъ $3^1/_2$ до $4\%$, фосфорной кислоты—18 до $20\%$.

2) Болѣе крупный порошокъ подвергается вываріванію на клей въ автоклавахъ при повышенномъ давленіи (до 3 атмосферъ). Клей-содержащая жидкость спускается, остатокъ ея изъ порошка

---

[1]) Дезинтеграторами называются приборы въ видѣ плоскаго цилиндра (барабанъ), внутри котораго по окружности насажены ножи неподвижные, а на быстровращающейся оси укрѣплены ножи подвижные. Въ дезинтеграторахъ измельченіе частицъ совершается какъ бы на лету, а потому здѣсь могутъ превращаться въ порошокъ даже очень богатые жиромъ или совсѣмъ почти сырые матеріалы, какъ необезжиренная кость, мягкая и жирная часть кокосовыхъ орѣховъ (копра) и т. п., т.-е. такіе матеріалы, которые другими способами (на толчеяхъ, мельницахъ) измельченію не поддаются.

удаляется посредствомъ центрофугъ, порошокъ высушивается, еще разъ перемалывается и даетъ другой удобрительный продуктъ— костяную муку „обезклеенную“, содержащую очень немного органическаго вещества, съ 0.5 до 1%, рѣдко больше, азота. Фосфорной кислоты въ ней хотя и много—28 — 30% и болѣе, но она оказывается почти такъ же трудно усвояемой, какъ и фосфорная кислота костяной золы.

3) Самые же крупные куски обезжиренныхъ костей изъ наиболѣе твердыхъ частей (плотное вещество трубчатыхъ костей) подвергаются сухой перегонкѣ въ герметически запирающихся ретортахъ (стоячіе цилиндры) и даютъ костяной уголь, костяное масло (диппелево масло), углеамміачную соль, амміакъ, горючій газъ, который идетъ на нагрѣваніе тѣхъ же ретортъ. Костяной уголь теперь готовится почти исключительно только для сахарорафинадныхъ заводовъ. Сослуживъ свою службу, послѣ нѣсколькихъ „оживленій“ (повторныхъ прокаливаній для возстановленія освѣтляющей способности) костяной уголь въ концѣ-концовъ идетъ также на удобреніе или въ видѣ углекостяной пыли, или перерабатывается на суперфосфатъ.

На заводахъ, устроенныхъ проще, а тѣмъ болѣе на заводахъ кустарныхъ, жиръ изъ раздробленныхъ (машинами или въ ручную) костей извлекаютъ выварκою: кости помѣщаютъ въ котелъ на дырчатое, ложное дно, или опускаютъ въ плетеныхъ изъ проволоки корзинахъ, и продолжительное время нагрѣваютъ или паромъ, проходящимъ въ котелъ по трубамъ, а иногда кипятятъ прямо на голомъ огнѣ. Послѣднее гораздо хуже, такъ какъ кости подгораютъ, распространяя отвратительный запахъ. Выдѣлившійся жиръ, послѣ отстаиванія, снимаютъ черпаками, кости вынимаютъ, промываютъ водою и подвергаютъ дальнѣйшей операціи.

Извлеченіе жира выварκою весьма несовершенно: въ костяхъ его остается часто 5—6% и болѣе.

Присутствіе же жира весьма затрудняетъ дальнѣйшую переработку, особенно — измельченіе, и очень вредитъ достоинству продуктовъ, какъ клея, такъ и муки.

Извлеченіе жира простою выварκою нераціонально и въ другихъ отношеніяхъ: при выварκѣ, а равно и при послѣдующей промывкѣ, въ растворъ переходитъ много азотистыхъ веществъ (клея); вода эта спускается въ овраги и рѣки, при чемъ не только пропадаетъ даромъ много полезныхъ веществъ, но загрязненіемъ рѣкъ и источниковъ приносится весьма немалый вредъ окрестному населенію.



Обезжиренныя такимъ способомъ кости подвергаются или распариванію, или выварκѣ клея.

То и другое производятъ въ автоклавахъ подъ высокимъ давленіемъ (до 3-хъ атмосферъ), при чемъ при распариваніи кости продуваютъ сухимъ паромъ такъ, чтобы жидкости получалось какъ можно меньше. При выварκѣ клея дѣйствуютъ водою и паромъ. Но по причинѣ плохого измельченія и недостаточнаго обезжириванія, извлеченіе клея далеко не полное, — мука получается съ большимъ содержаніемъ азотистыхъ веществъ, но зато размалываніе ея бываетъ очень затруднительно, да и продуктъ получается далеко не той тонины, какъ на усовершенствованныхъ заводахъ.

Чтобы облегчить размалываніе, на большинствѣ заводовъ сырой продуктъ, по отдѣленіи отъ клеевой жидкости, складываютъ въ большія кучи, въ которыхъ развивается особый родъ броженія со значительнымъ саморазогрѣваніемъ и выдѣленіемъ большого количества водяныхъ паровъ, амміака и другихъ газовъ рѣзкаго и весьма непріятнаго запаха. Костяная масса при этомъ значительно подсыхаетъ и легче поддается измельченію подъ бѣгунами, жерновами или въ особыхъ мельницахъ, сходныхъ по виду съ кофейными.

На нѣкоторыхъ заводахъ, для избѣжанія потери азотистыхъ веществъ и развитія непріятныхъ газовъ, вываренныя кости не подвергаютъ броженію въ кучахъ, а сушатъ (скорѣе — поджариваютъ) на чугунныхъ плитахъ, но потеря при этотъ органическихъ веществъ также не мала, такъ какъ часть массы подгораетъ, часть обугливается и сгораетъ.

Изъ обработанныхъ тѣмъ или другимъ способомъ костей послѣ размола и просѣиванія получается такъ-называемая „обезклеенная“ костяная мука разнаго состава, смотря по тщательности обезклеиванія и обезжириванія, наичаще съ 27—30% фосфорной кислоты, съ 1—1½ и даже до 2% азота и съ различнымъ содержаніемъ жира, часто до 5—6%.

Если не имѣютъ въ виду полученія клея, а добиваются полученія муки съ наибольшимъ содержаніемъ азота, то въ автоклавахъ не вываривaютъ клея, а подвергаютъ обезжиренную и про-

мытую кость пропариванію сухимъ паромъ, при чемъ въ конденсирующуюся изъ пара жидкость неминуемо переходитъ часть оссеина. Изъ распаренныхъ такимъ образомъ костей получается „парена я“ костяная мука съ содержаніемъ 20 — 25% органическихъ веществъ, 3—4% азота, ок. 25% фосфорной кислоты и нѣкоторымъ количествомъ жира.

Такимъ образомъ на разныхъ заводахъ, смотря по большей или меньшей степени обезжириванія и обезклеиванія, получаютъ и разнаго состава продукты. Обыкновенно различаются;

1) Собственнно костяная мука изъ обезжиренныхъ бензиномъ, но невыварениыхъ костей съ содержаніемъ 15—20% $P_2O_5$ и $4^1/_2$—$5^1/_2$% азота.

2) Пареная костяная мука изъ обезжиренныхъ и распаренныхъ, но необезклеенныхъ костей съ 19 — 25% $P_2O_5$ и съ 3—$3^1/_2$ даже, до 4% азота.

3) Ферментированная костяная мука съ 18—20% $P_2O_5$ и $3^1/_2$—4% азота.

4) Вываренная или обезклеенная костяная мука съ 25—30% и болѣе $P_2O_5$ и съ 0,5 до 1 и даже до 2% азота. Наконецъ, сюда же нужно отнести:

5) Костяноугольный порошокъ, получающійся при просѣиваніи костянаго угля послѣ оживленія его на сахаро-рафинадныхъ заводахъ, по составу и свойствамъ близкій къ костяной золѣ, только съ значительнымъ содержаніемъ угля; $P_2O_5$ до 35%.

6) Отработанный и негодный къ употребленію костяной уголь съ различныхъ содержаніемъ органическихъ веществъ, но больше безазотистыхъ.

7) Костяная зола изъ пережженныхъ добѣла костей.

Костяноугольный порошокъ и негодный къ употребленію костяной уголь съ разныхъ заводовъ поступаетъ въ удобреніе очень разнообразнаго состава, смотря по тому, на какихъ заводахъ онъ примѣнялся и послѣ какой обработки поступилъ въ отбросъ.

Костяной уголь, вышедшій съ костеобжигательнаго завода содержитъ около 10% угля, 78—80% фосфорнокислой извести и 7—8% углекислаго кальція. На сахарныхъ заводахъ онъ употребляется для освѣтленія сока послѣ сатураціи (послѣ разложенія известковаго сахарата углекислымъ газомъ). При фильтраціи сока, содержащаго во взмученномъ состояніи углекислую известь, уголь обогащается ею, задерживаетъ нѣкоторое количество органическихъ веществъ и минеральныхъ солей. Для новаго употребленія бывшій въ дѣлѣ уголь нѣсколько разъ „оживляется“—въ особыхъ чанахъ подвергается броженію, сперва спиртовому, затѣмъ—молочному для разрушенія органическихъ веществъ; послѣ того промывается, наконецъ прокаливается безъ доступа или при возможно маломъ доступѣ воздуха и просѣивается. Пыль и мелкія частицы идутъ на удобреніе,—это будетъ первый изъ отбросовъ иного состава, чѣмъ первоначальный уголь, обыкновенно съ бо́льшимъ противъ него содержаніемъ углекислой извести.



Послѣ нѣсколькихъ оживленій уголь, наконецъ, теряетъ способность обезцвѣчивать сокъ и идетъ прямо на удобреніе. Высушенный, онъ содержитъ 65—75% фосфорно-кислой, 15 — 25% углекислой извести, 7—10% воды, небольшое количество азота и солей.

На сахаро-рафинадныхъ заводахъ къ раствору сахарнаго песка, для его очистки и освѣтленія, кромѣ костянаго угля, прибавляютъ еще дефибринированной крови и немного ѣдкой извести; при нагрѣваніи паромъ альбуминъ крови свертывается и увлекаетъ за собой примѣси. Образовавшаяся масса изъ угля, сгустковъ альбумина и примѣсей идетъ прямо въ отбросъ; оживляется рѣдко. Составъ этого отброса, въ зависимости отъ количества прибавленныхъ угля, крови и проч., весьма неодинаковъ; наичаще содержитъ отъ 40—70% фосфорнокислой извести, 5—12% углекислой извести, 1—2% азота и 20—40% воды. Оставленный на нѣкоторое время отбросъ этотъ быстро покрывается плѣсенью и приходитъ въ броженіе съ выдѣленіемъ амміака и др. газовъ, при чемъ составъ его существенно измѣняется по отношенію къ количеству органическихъ азотистыхъ веществъ, но зато и фосфорнокислая известь переходитъ въ состояніе, болѣе доступное растеніямъ.

Въ чистомъ видѣ костяноугольные отбросы ни съ сахарныхъ, ни съ рафинадныхъ заводовъ не поступаютъ на поля, а всегда на рочно или не нарочно смѣшаны бываютъ съ золою изъ топокъ, дефекаціонною, фильтрпрессною грязью и т. п.; въ торговлю обыкновенно не поступаютъ, а идутъ или на удобреніе собствен-

ныхъ заводскихъ полей, или поступаютъ на свалки (въ городахъ).

Костяная зола, или мука изъ обожженныхъ костей, нарочно не готовится, такъ какъ было бы крайне невыгодно пережигать кости и лишать ихъ существенно важной составной части. Такія кости въ Европу привозятся изъ Южной Америки, гдѣ, въ обширныхъ пампасахъ, кости замѣняютъ топливо.

Составъ такой золы далеко неодинаковъ, главнымъ образомъ, въ зависимости отъ большей или меньшей примѣси песку и глины. Наичаще содержитъ, за вычетомъ воды, 2—4% угля, 64—83% фосфорно-кислой извести (29—38% $P_2O_5$) около 10% углекислой извести, 5—20% песку и глины.

Къ костяной золѣ можно отнести скопленія и брекчіи костей допотопныхъ животныхъ, которыя находятся во многихъ мѣстностяхъ какъ Америки, такъ и Европы (Адельсбергъ, Ейціесъ, Орбиньи и др.). Въ Суффолькѣ кости слоновъ, носороговъ, быковъ и пр., перемѣшанныя съ пескомъ, глиною и пр., составляютъ значительныя залежи. Онѣ имѣютъ обыкновенно губчатый видъ, очень рыхлы, содержатъ 50—55% фосфорнокислой извести, около 9—10 фосфорно-кислыхъ желѣза и глинозема, до 27% углекислой извести и почти совсѣмъ не содержатъ азота. Такія залежи разработываются на суперфосфатъ.

На пустынныхъ островахъ и по берегамъ морей, напр. по берегамъ Магелланова пролива и др. находятся залежи костей морскихъ животныхъ: тюленей, моржей и т. п.

Ископаемыя кости составляютъ уже переходъ къ фосфоритамъ (остеолитамъ и капролитамъ), а равно къ нѣкоторымъ сортамъ гуано.

Фосфорнокислая известь костяной золы и костянаго угля по растворимости въ различныхъ растворителяхъ, напр. въ лимоннокисломъ амміакѣ, по усвояемости растеніями, а, слѣдовательно, и по повышенію урожаевъ развѣ малымъ чѣмъ отличается отъ муки изъ естественныхъ фосфоритовъ, т.-е. дѣйствіе ихъ невѣрно и неодинаково на различныхъ почвахъ: на однихъ почвахъ, на одни хлѣба дѣйствіе ихъ благотворно; на другихъ почвахъ, на другіе хлѣба они не производятъ никакого дѣйствія. Поэтому гораздо чаще ихъ превращаютъ въ суперфосфаты, рѣже—въ осажденные фосфаты (преципитаты).



Относительно фосфорно-кислой извести различныхъ сортовъ костяной муки извѣстно, что растворимость ея въ водѣ чистой и углекислой ничтожна, но растворимость въ лимонно-кисломъ амміакѣ достигаетъ до 80% всей фосфорной кислоты.

Такъ какъ реактивъ этотъ примѣняютъ именно для опредѣленія усвояемости фосфорной кислоты, то, слѣдовательно, приблизительно такова должна быть и усвояемость ея растеніями (около 80%)

Но здѣсь мнѣнія различныхъ лицъ расходятся весьма сильно: по однимъ (Меркеръ, Вагнеръ, Р. Отто и др.) усвояемость фосфорно-кислой извести изъ костяной муки немногимъ выше усвояемости естественныхъ фосфатовъ. Но такъ это стоитъ въ рѣзкомъ противорѣчіи съ многолѣтнею практикою большого числа хозяйствъ, особенно англійскихъ, то, допуская ничтожную усвояемость фосфорной кислоты, благотворное дѣйствіе костяной муки придется отнести цѣликомъ на счетъ азотистыхъ веществъ, что, очевидно, будетъ преувеличеніемъ, такъ какъ внесеніе какихъ-нибудь 1—1½ пуда азота (въ 30—35 пудахъ костяной муки) на десятину не можетъ оказать столь сильнаго вліянія на повышеніе урожая зерновыхъ хлѣбовъ, какое оказываетъ обыкновенно костяная мука, да еще не на одинъ только урожай, а на два, на три, иногда даже на четыре. Было бы весьма странно, что хозяева—практики, употребляющіе костяную муку въ теченіе многихъ лѣтъ, не подмѣтили этого и не перестали переплачивать большія деньги за столь ничтожныя количества полезнаго вещества и не замѣнили бы его другимъ, болѣе выгоднымъ азотистымъ удобреніемъ.

Далѣе, если бы удобрительное достоинство костяной муки зависѣло отъ азотистаго вещества, то мелкость размола не должна бы имѣть такого значенія, какое она имѣетъ на самомъ дѣлѣ.

Какъ изъ практики сельскаго хозяйства, такъ и изъ опытовъ различныхъ лицъ на станціяхъ вѣрнѣе сдѣлать заключеніе, что фосфорная кислота костяной муки используется растеніями въ первый годъ значительно хуже, чѣмъ растворимая фосфорная кислота суперфосфатовъ, но зато вліяніе ея весьма замѣтно и на послѣдующихъ урожаяхъ, тогда какъ вліяніе суперфосфата обыкновенно ограничивается однимъ годомъ, такъ что въ суммѣ удобрительное дѣйствіе ея не хуже суперфосфата; только для полученія того же эффекта примѣнять ее слѣдуетъ въ большихъ количествахъ.

Въ нѣкоторыхъ же случаяхъ, на нѣкоторыхъ почвахъ костяная мука заслуживаетъ полнаго предпочтенія предъ суперфосфатами, а именно:

1) Въ засушливые годы суперфосфатъ, благодаря кислымъ свойствамъ своимъ, не только не повышаетъ, но даже понижаетъ, а въ иныхъ случаяхъ можетъ и совсѣмъ погубить урожай, чего не можетъ случиться съ костяной мукой.

2) На почвахъ песчаныхъ фосфорная кислота суперфосфатовъ, въ случаѣ обильныхъ дождей, можетъ подвергнуться весьма значительному вымыванію и будетъ безполезно потеряна, чего опять-таки не можетъ случиться съ мукою.

3) На почвахъ торфяныхъ и кислыхъ суперфосфатъ увеличиваетъ и безъ того кислыя, неблагопріятныя для растеній свойства, чего опять не производитъ костяная мука.

4) Суперфосфатъ, а равно и другія одностороннія фосфорнокислыя удобренія, слишкомъ ускоряютъ образованіе и созрѣваніе плодовъ, благодаря чему растенія не успѣваютъ достигнутъ полнаго развитія и не могутъ дать наивысшаго возможнаго урожая Костяная мука дѣйствуетъ одновременно какъ азотистое удобреніе,—повышаетъ не только урожай зерна, но и соломы.

Поэтому дѣйствіе костяной муки въ нѣкоторыхъ случаяхъ и въ первый годъ нисколько не уступаетъ, а иногда даже превосходитъ вліяніе суперфосфата. (См. D-r. M. Ullmann. Ueber Knochenmehl-Düngung) По опытамъ Д. Н. Прянишникова для злаковъ костяная мука по сравненію съ двухкальціевымъ фосфатомъ оказалась вдвое менѣе усвояемою, для гречихи же почти одинаково усвояемой (Журналъ опыт. агрон. IV, 409, 1900 г.)

Изъ всего сказаннаго при оцѣнкѣ достоинства (анализомъ) костяной муки вытекаетъ необходимость обращать вниманіе на содержаніе не только азота и фосфорной кислоты, но и на

1) содержаніе воды,

2) тонкость размола,

3) содержаніе жира, степень обезжириванія,

4) на присутстіе и количество примѣсей не только такихъ, какъ песокъ и глина, но и на примѣсь муки изъ фосфоритовъ, а также муки изъ мяса, крови, роговыхъ стружекъ и т. п.

5) на количество усвояемой или вѣрнѣе—растворимой въ лимоннокисломъ амміакѣ фосфорной кислоты.

№ 1595



Большое содержаніе воды, выше 6—7%, вредно не только тѣмъ, что понижаетъ содержаніе полезныхъ составныхъ частей, но главное тѣмъ, что сырая мука легко слеживается, загниваетъ, приходитъ въ броженіе, при чемъ теряется часть азота. Хотя броженіе и полезно для перевода фосфорной кислоты въ растворимое состояніе, но только оно должно совершаться не при храненіи, а если нужно—предъ самымъ внесеніемъ въ почву съ принятіемъ предосторожностей противъ потери дорогого азота.

Въ случаѣ надобности костяную муку для ферментаціи смѣшиваютъ съ древесными опилками, торфянымъ порошкомъ, конскимъ мелкимъ навозомъ или какимъ-либо другимъ матеріаломъ,—способнымъ придать смѣси наибольшую рыхлость для увеличенія доступа воздуха внутрь массы. Смѣсь смачиваютъ навозною жижею и складываютъ въ кучу, которую прикрываютъ растительною землею съ прибавкою гипса для задержанія амміака. Какъ скоро масса разогрѣется отъ развившагося броженія и сдѣлается замѣтнымъ выдѣленіе газовъ, (амміачнаго и другихъ) ее разбрасываютъ, перелопачиваютъ и, если нужно, вторично собираютъ въ кучу, прикрывая вновь землею съ гипсомъ. Въ 8—10 дней броженіе продвинется настолько, что масса готова къ употребленію. Кучу вновь разбрасываютъ, перемѣшиваютъ, просѣиваютъ и сейчасъ же употребляютъ въ дѣло.

Къ костяной мукѣ, богатой органическимъ веществомъ, для повышенія содержанія фосфорной кислоты подмѣшиваютъ муку изъ фосфоритовъ, апатитовъ т. п. Наоборотъ, къ мукѣ обезклеенной примѣшиваютъ муки изъ крови, мяса павшихъ животныхъ, изъ роговыхъ стружекъ, обрѣзковъ кожи и другихъ богатыхъ азотомъ веществъ.

Примѣси эти, увеличивая содержаніе азота въ удобреніи, неувеличиваетъ достоинства тука, такъ какъ матеріалы эти, 1) труднѣе, чѣмъ оссеинъ, разлагаются въ почвѣ; 2) не составляя одного цѣлаго съ фосфорнокислою известью, при своемъ разложеніи въ почвѣ не способствуютъ переходу послѣдней въ растворимое состояніе; къ тому же, будучи удѣльно легче, при разбрасываніи и задѣлкѣ удобренія, раздѣляются другъ отъ друга на разстоянія, исключающія возможность взаимодѣйствія.

Примѣсь труднѣе усвояемой фосфоритной муки, а тѣмъ болѣе апатитной, точно такъ же нужно считать фальсифакаціей, пони-



Карело-Финская База
Академии Наук СССР
БИБЛИОТЕКА

жающей достоинство тука, такъ какъ мука изъ апатитовъ совсѣмъ неприноситъ никакой пользы, изъ фосфоритовъ — несравненно меньшую пользу, чѣмъ костяная мука, да и то не всегда.

Открытіе этихъ примѣсей при анализѣ костяной муки и опредѣленіе ихъ количествъ существенно важно, хотя и очень затруднительно.

## Анализъ костей, костяной золы, костяной муки, а также — муки мясной, кровяной, роговой стружки, шерстяной пыли, пудретовъ и т. п.

Необходимое условіе для полученія точныхъ результатовъ при анализѣ—однородность анализируемаго матеріала. При анализѣ смѣсей разнородныхъ веществъ нѣтъ никакой возможности взять двѣ совершенно одинаковыхъ навѣски: въ одну попадетъ больше одного вещества, въ другую—другого, отчего результаты при двухъ одинаковыхъ опредѣленіяхъ получатся неодинаковые. Поэтому-то аналитику не рѣдко много хлопотъ и труда приходится прилагать къ тому, чтобы доставленной для анализа образецъ привести въ надлежащее состояніе, достигнуть однородности.

Костяную муку, а еще болѣе—роговыя стружки, шерстяную пыль и т. п. превратить въ порошокъ почти невозможно. Костяная мука въ большинствѣ случаевъ бываетъ измельчена довольно хорошо, но въ ней почти постоянно встрѣчаются болѣе легкія волокнистыя частицы (изъ связокъ, надкостницы и пр.), которыя при потряхиваніи собираются наверху. Перемѣшать ихъ совершенно равномѣрно съ остальною массою невозможно, а при взятіи небольшихъ навѣсокъ никакъ невозможно уберечься отъ того, чтобы въ одну навѣску не попало больше легкихъ частицъ, а въ другую меньше.

Для избѣжанія погрѣшностей при анализѣ неоднородныхъ матеріаловъ предлагаются особые пріемы, которые очень хлопотливы и все же не вполнѣ гарантируютъ отъ ошибокъ. Такъ напримѣръ: для опредѣленія азота по Кьельдалю въ неоднородномъ веществѣ König предлагаетъ 10—15 граммовъ такого вещества въ большой фарфоровой чашкѣ облить стапятидесятью куб. сант. крѣпкой сѣрной кислоты и нагрѣвать на водяной банѣ при постоянномъ помѣшиваніи стеклянной палочкой до тѣхъ поръ, пока вся масса



не превратится въ однородную кашицу. Эту кашицу перелить въ колбу въ 200 куб., обмыть чашку крѣпкой сѣрной же кислотой, ею же довести по охлажденіи до черты, тщательно перемѣшать и брать пипеткой для опредѣленія азота по 20 куб. сант. (отвѣчаетъ 1—1$^1/_2$ гр. вещества). Но, если вещество содержитъ много минеральныхъ веществъ, то трудно достигнуть того, чтобы всѣ они оставались во взмученномъ состояніи и пипеткой была взята надлежащая часть ихъ.

При очень неоднородныхъ матеріалахъ нужно брать навѣску въ 200 граммовъ и небольшими порціями вносить въ крѣпкую сѣрную кислоту въ ступкѣ, тщательно растирать пестикомъ до полученія однородной каши. Ступка и пестикъ должны быть предварительно взвѣшены. Если вещество содержитъ азотнокислыя соли, то для разложенія брать смѣсь сѣрной и фенолсѣрной кислотъ. По охлажденіи все вмѣстѣ взвѣсить вновь и отъ хорошо перемѣшанной массы взять фарфоровой ложкой порцію смѣси граммовъ 20—40, которую и перенести въ колбу Кьельдаля для окончательнаго окисленія.

Помимо трудности и даже небезопасности перемѣшиванія матеріала съ крѣпкой сѣрной кислотой, этимъ пріемомъ не удается достигнуть совершенной точности. Гораздо проще для достиженія вѣрныхъ результатовъ дѣлать не одно, а два—три опредѣленія и изъ полученныхъ данныхъ выводить средній процентъ. Само собою разумѣется, что изслѣдуемое вещество если оно сырое, предъ отвѣшиваніемъ возможно тщательнѣе перемѣшать въ большой фарфоровой ступкѣ; если оно волокнисто, то изрѣзать возможно мельче ножницами или ножомъ. Если оно представляетъ смѣсь порошковатыхъ частицъ съ волокнистыми, то, отсѣявши первыя, измельчить вторыя и потомъ, тщательно перемѣшавши съ первымъ, отвѣшивать. Еще лучше, опредѣливши вѣсъ порошковатыхъ и волокнистыхъ частицъ отдѣльно, сдѣлать отдѣльно и анализъ тѣхъ и другихъ.

Наиболѣе затрудненій представляется при составленіи средней пробы и навѣски изъ сырыхъ костей. Для этого кости нужно разбить на куски, которыя въ банкѣ съ притертой пробкой экстрагировать нѣсколько разъ эфиромъ для извлеченія жира. Послѣ этого куски высушить на воздухѣ и потомъ измельчить или въ ступкѣ, или, удобнѣе, въ кофейной мельницѣ. Само собою разу-

мѣется, что нужно опредѣлить вѣсъ какъ сырыхъ, такъ и сухихъ, послѣ извлеченія жира, костей, а равно и вѣсъ извлеченнаго эфиромъ жира.

## А. Костяная мука.

Влажность опредѣляется высушиваніемъ въ стаканчикѣ съ пришлифованной крышкой или на часовыхъ стеклахъ при 100—105°. Навѣска 4—5 gr.

Ферментированная мука при простой сушкѣ можетъ потерять нѣкоторое количество азота въ видѣ углекислаго амміака. Для опредѣленія его количества высушиваніе производится въ лодочкѣ, которая вставляется въ трубку, помѣщенную горизонтально въ баню въ видѣ удлиненнаго ящика изъ красной мѣди съ круглыми отверстіями въ концахъ для вставленія трубки. Сверху въ крышкѣ имѣется отверстіе для вставленія термометра. Ящикъ съ трубкой нагрѣвается до 100—105°, а чрезъ трубку протягивается аспираторомъ сухой воздухъ. Этотъ воздухъ по выходѣ изъ трубки проходитъ чрезъ стклянку съ точно отмѣреннымъ объемомъ титрованной сѣрной кислоты; въ ней задерживается амміакъ, который и опредѣляется титрованіемъ по окончаніи высушиванія.

Опредѣленіе жира. Высушенную навѣску муки пересыпаютъ въ бумажную капсулю, помѣщенную въ приборъ Сокслета для извлеченія жира; туда же смываютъ эфиромъ остатки муки, экстрагируютъ эѳиромъ и опредѣляютъ жиръ какъ въ кормовыхъ веществахъ.

Опредѣленіе азота производится по Кьельдалю, какъ въ кормовыхъ веществахъ или почвѣ. Навѣска 1—2 gr.

Опредѣленіе золы. 5 gr. муки въ закрытомъ платиновомъ или фарфоровомъ тиглѣ обугливаются на столь слабомъ пламени, чтобы дно тигля не краснѣло. По прекращеніи выдѣленія паровъ и газовъ тигель ставится на треугольникѣ наклонно, для увеличенія притока воздуха наискось прикрывается крышкой и на возможно слабомъ пламени прокаливается столь долго, пока зола не сдѣлается совершенно бѣлой. По охлажденіи взвѣшивается.

Опредѣленіе нерастворимаго остатка. Зола высыпается изъ тигля въ стаканъ, тигель обмывается водою и соляною кислотою, въ стаканъ прибавляютъ еще соляной кислоты, закрываютъ часовымъ стекломъ и кипятятъ около $^1/_4$ часа. Растворъ фильтруютъ, нерастворимый остатокъ собираютъ на фильтрѣ, промываютъ сначала слабою кислотою, затѣмъ водою, высушиваютъ, прокаливаютъ и взвѣшиваютъ песокъ и глину. Въ костяной мукѣ, если она не подмѣшана фосфоритомъ или чѣмъ-либо подобнымъ, песокъ и глина могутъ быть только какъ случайныя примѣси въ очень небольшомъ количествѣ.



Опредѣленіе $P_2O_5$. Растворъ собираютъ въ колбу, ёмкостью въ 500 куб. сант., доводятъ до черты, перебалтываютъ, и въ отдѣльныхъ порціяхъ опредѣляютъ фосфорную кислоту тѣмъ или другимъ способомъ.

Если опредѣлять нерастворимый остатокъ не желаютъ, то растворъ, не фильтруя, переливаютъ въ мѣрную колбу, туда же смываютъ нерастворимый остатокъ, приливаютъ еще кислоты для предупрежденія выдѣленія въ осадокъ фосфорнокислыхъ солей отъ разбавленія водою, доводятъ водою до черты, тщательно перебалтываютъ, фильтруютъ чрезъ складчатый, несмоченный водою фильтръ часть жидкости и изъ прозрачнаго фильтрата берутъ порціи для опредѣленія $P_2O_5$.

При разрушеніи органическаго вещества сжиганіемъ въ тиглѣ, въ случаѣ очень высокой температуры и при недостаточномъ притокѣ воздуха, можетъ произойти возстановленіе части фосфорной кислоты и потеря. Поэтому при точныхъ опредѣленіяхъ фосфорной кислоты въ костяхъ, костяной мукѣ и т. п. органическое вещество разрушаютъ не прокаливаніемъ, а нагрѣваніемъ съ царскою водкою (на 5 gr. вещества 30 куб. с. соляной кислоты у. в. = 1.12 и 20 куб. с. азотной, уд. в. 1.25); или кипяченіемъ съ соляною кислотою и бертолетовой солью, или сплавленіемъ со смѣсью каліевой селитры и соды (1:2) на 2 gr. вещества 8 gr. смѣси.

Наконецъ разрушеніе можно производить кипяченіемъ съ крѣпкою сѣрною кислотою, какъ при опредѣленіи азота по Кьельдалю.

При удобреніяхъ, богатыхъ органическимъ веществомъ (сушеная кровь, роговыя стружки и т. п.), обязательно примѣняется одинъ изъ этихъ способовъ, а не простое сжиганіе.

а) Опредѣленіе $P_2O_5$ молибденовымъ мето-

домъ наиболѣе точно. 50 куб. с. раствора, приготовленнаго однимъ изъ вышеописанныхъ способовъ, выпариваютъ въ фарфоровой чашкѣ на пару досуха, смачиваютъ слабою азотною кислотою и вновь выпариваютъ; повторяютъ эту операцію еще раза два для вытѣсненія соляной кислоты и для переведенія кремнекислоты въ нерастворимое состояніе. Остатокъ отъ выпариванія растворяютъ въ слабой азотной кислотѣ и кремнекислоту отфильтровываютъ. Въ мукѣ, не подмѣшанной фосфоритомъ, кремнекислоты не остается, а потому растворъ въ азотной кислотѣ фильтровать не приходится.

Фосфорную кислоту изъ раствора выдѣляютъ растворомъ молибденоваго аммонія въ азотной кислотѣ (см. реактивы), при чемъ на указанную порцію раствора, отвѣчающую 0.5 гр. муки, бываетъ достаточно 100 куб. с., но не мѣшаетъ прибавить нѣкоторый излишекъ, а послѣ 48-часового отстаиванія въ тепломъ мѣстѣ (около 40° Ц.) непремѣнно произвести пробу на полноту осажденія (см. опр. $P_2O_5$ въ почвахъ, стр. 67). Желтый осадокъ промываютъ смѣсью 80 куб. с. раствора молибденоваго аммонія, 20 куб. с. азотной кислоты уд. в. 1.2 и 100 куб. с. воды. Промываютъ до полнаго удаленія извести (проба на известь: къ 1 куб. с. фильтрата прибавить немного спирта, подкисленнаго сѣрной кислотой,—не должно быть мути). Желтый осадокъ можно промывать и растворомъ азотно-амміачной соли, подкисленнымъ азотною кислотою. (75 гр. азотно-амміачной соли + 50 куб. с. азотной кислоты уд. в. = 1.2 доводится до литра). Въ такомъ случаѣ полноту промыванія узнаютъ желтою кровяною солью: не должно быть синяго окрашиванія. Промытый осадокъ растворяютъ въ тепломъ амміакѣ, избытокъ котораго нейтрализуютъ слабою соляною кислотою и по охлажденіи осаждаютъ магнезіальною смѣсью по каплямъ при постоянномъ помѣшиваніи. Прибавивши $^1/_4$ по объему амміака, послѣ отстаиваніи въ теченіе полусутокъ, промываютъ осадокъ и опредѣляютъ фосфорную кислоту, какъ при анализѣ почвъ (стр. 71 ).

б) Опредѣленіе $P_2O_5$ цитратнымъ методомъ нѣсколько быстрѣе, но менѣе точно.

Точно также берутъ 50 куб. с, раствора (изъ 500), приготовленнаго однимъ изъ вышеописанныхъ методовъ, но соляной кислоты не вытѣсняютъ и кремнекислоты не выдѣляютъ; равнымъ



образомъ не очень заботятся о полномъ разрушеніи органическаго вещества, а прямо нейтрализуютъ амміакомъ до появленія осадка; осадокъ этотъ растворяютъ въ нѣсколькихъ капляхъ соляной кислоты и прибавляютъ 50 куб. с. раствора лимонно-кислаго аммонія (см. реактивы). Отъ лимонно-кислаго аммонія появляется сначала обильный осадокъ, который потомъ растворяется. Если матеріалъ очень богатъ фосфорною кислотою (болѣе 20%), то 50-ти куб. с. лимонно-кислаго аммонія оказывается недостаточно (осадокъ не растворяется),—нужно прибавить еще 25—50 куб. с. и добиться растворенія осадка. Но въ случаѣ присутствія въ растворѣ магнезіальныхъ солей, осадокъ растворяется не сполна, остается небольшая муть, которой избѣжать уже нельзя.

Послѣ прибавленія лимонно-кислаго амміака вливаютъ 20—25 куб. с. магнезіальной смѣси (см. реактивы), перемѣшиваютъ стеклянной палочкой, прибавляютъ десятипроцентнаго амміака треть всего объема имѣющейся жидкости, взбалтываютъ еще нѣсколько минутъ и даютъ осадку отстояться въ теченіе не болѣе 10—12 часовъ. Съ полученнымъ осадкомъ фосфорно-амміачно-магнезіальной соли поступаютъ какъ при опредѣленіи $P_2O_5$ въ почвахъ (см. стр. 72).

При содержаніи въ анализируемомъ матеріалѣ фосфорной кислоты болѣе 20% нужно брать навѣску менѣе 5 гр. (2-3 гр.), или брать меньше раствора, напр. 25 к. с. изъ 500 и до 50 куб. с. добавлять воды.

Прибавленіе лимонно-кислаго амміака имѣетъ цѣлью удержаніе въ растворѣ окиси желѣза и глинозема, которые въ противномъ случаѣ осѣли бы вмѣстѣ съ фосфорною кислотою еще до прибавленія магнезіальной смѣси.

Замѣчено, что цитратнымъ методомъ получаются результаты то ниже, то выше по сравненію съ методомъ молибденовымъ. Ниже результаты получаются отъ большихъ количествъ жидкости и отъ неполнаго осажденія при слишкомъ короткомъ отстаиваніи. Наоборотъ, при слишкомъ долгомъ отстаиваніи получаются результаты выше отъ осажденія постороннихъ солей; въ этомъ случаѣ поверхъ мелкокристаллическаго осадка фосфорно-амміачно-магнезіальной соли появляется весьма нерѣдко болѣе легкій аморфный, почти студенистый осадокъ. Въ такомъ случаѣ лучше всего, сливши растворъ чрезъ маленькій фильтръ, а осадокъ въ стаканѣ

и на фильтрѣ растворить въ небольшомъ количествѣ слабой соляной кислоты, нейтрализовать растворъ амміакомъ и сверхъ того прибавить еще $^1/_3$ амміака по объему; затѣмъ дать отстояться и проч. При этомъ результаты получаются хорошіе.

König полагаетъ, что вмѣстѣ съ фосфорно-амміачно-магнезіальной солью при цитратномъ методѣ всегда осаждается нѣкоторое количество фосфорно-кислой извести. Въ такомъ случаѣ результаты должны быть всегда выше, такъ какъ молекулярный вѣсъ фосфорно-кальціевой соли больше вѣса фосфорно-магніевой.

Для избѣжанія происходящей отъ этого ошибки, костяную муку (и другія вещества, богатыя известью) совѣтуютъ растворять не въ соляной или азотной кислотѣ, а въ смѣси крѣпкой сѣрной (50 к. с.) съ дымящеюся азотною кислотою (20 куб. с.—весьма осторожно!). При этомъ, послѣ разбавленія водою, большая часть извести останется въ осадкѣ въ видѣ гипса.

в) Титрирный методъ Памбертона для опредѣленія фосфорной кислоты, въ веществахъ богатыхъ ею, наиболѣе скорый и вмѣстѣ съ тѣмъ очень точный.

Сущность метода состоитъ въ томъ, что желтый осадокъ фосфорно-молибденово-амміачной соли, полученный при точно опредѣленныхъ условіяхъ, имѣетъ опредѣленный составъ. Но онъ не взвѣшивается, какъ при нѣкоторыхъ другихъ способахъ, и не переводится въ магнезіальную соль, а растворяется въ растворѣ ѣдкаго кали опредѣленнаго титра, при чемъ получаются амміачныя и калійныя соли фосфорной и молибденовой кислотъ (многомолибденовыя соли). По количеству израсходованнаго ѣдкаго кали узнаютъ количество фосфорной кислоты, при чемъ избытокъ прибавленной щелочи опредѣляется обратнымъ титрованіемъ сѣрною кислотою.

Для опредѣленія фосфорной кислоты по этому способу требуются слѣдующіе реактивы.

1) Нейтральный растворъ молибденоваго аммонія: 90 гр. соли растворяютъ въ теплой водѣ, даютъ охладиться, прибавляютъ амміака до слабощелочной реакціи, доводятъ до литра и фильтруютъ послѣ двѣнадцатичасового отстаиванія.

2) Титрованный растворъ ѣдкаго кали: 326.5 куб. с. нормальнаго кали (56 гр. KHO въ литрѣ) разводятъ до литра. Одинъ



куб. сант. этого раствора отвѣчаетъ одному милиграмму $P_2O_5$ въ желтомъ молибденовомъ осадкѣ.

3) Титрованный растворъ сѣрной кислоты: 326.5 куб. сант. нормальной сѣрной кислоты (49 гр. въ литрѣ) разводятъ до литра.

Самое опредѣленіе фосфорной кислоты по Памбертону производится слѣдующимъ образомъ.

5 граммовъ матеріала, содержащаго не болѣе 20—25% $P_2O_5$, растворяютъ въ соляной или азотной кислотѣ и доводятъ растворъ до 500 куб. с.

Костяную муку и матеріалы, содержащіе органическія вещества, растворяютъ въ царской водкѣ.

Для веществъ, очень богатыхъ фосфорной кислотой, берутъ меньшую навѣску, или разбавляютъ имѣющіеся растворы.

10 куб. с. раствора помѣщаютъ въ стаканъ, емкостью 125—150 куб. с., нейтрализуютъ амміакомъ до появленія осадка, прибавляютъ 5 куб. с. крѣпкой азотной кислоты (уд. 1.40), 10 куб. с. насыщеннаго раствора азотноамміачной соли и столько воды, чтобы объемъ всей жидкости былъ около 60 куб. с. Нагрѣваютъ на маленькомъ пламени на сѣткѣ до начала кипѣнія, снимаютъ съ огня и тотчасъ же прибавляютъ 10 куб. с. молибденоваго раствора. (№ 1)

Помѣшавъ палочкой, не касаясь стѣнокъ стакана, даютъ стоять одну минуту, прибавляютъ еще 5 куб. с. молибденовой жидкости, вновь перемѣшиваютъ палочкой и чрезъ 5—10 минутъ фильтруютъ чрезъ фильтръ, діаметромъ въ 7 сант. Промываютъ декантаціей два раза азотною 1% кислотою, а затѣмъ водою до вполнѣ нейтральной реакціи. Всего фильтрата должно быть около 200 куб. сант.

Промытый фильтръ съ осадкомъ вынимаютъ изъ воронки и бросаютъ въ тотъ же стаканъ, въ которомъ производилось осажденіе и въ которомъ по стѣнкамъ могли остаться частички осадка, прибавляютъ титрованнаго ѣдкаго кали (№ 2) до полнаго растворенія желтаго осадка, разбалтываютъ фильтръ стеклянной палочкой въ мелкіе клочья и, прибавивъ нѣсколько воды и $^1/_2$ куб. с. фенолъ-фталеина (однопроцентный растворъ въ 60% спиртѣ), дотитровываютъ сѣрной кислотой. (№ 3) Разность куб. сант., употребленныхъ ѣдкаго кали и сѣрной кислоты дастъ количество $P_2O_5$ въ милиграммахъ.

Въ случаѣ, если навѣска была взята точно въ 5 граммовъ, разность между KHO и $H_2SO_4$ въ кубическихъ сантиметрахъ прямо дастъ % $P_2O_5$.

Опредѣленіе сѣрной кислоты въ случаѣ подмѣси гипса: такое количество соляно-кислаго раствора, которое бы отвѣчало 1—2 гр. матеріала (смотря по величинѣ мути при качественной пробѣ), нагрѣваютъ въ стаканчикѣ до кипѣнія и осаждаютъ сѣрную кислоту растворомъ хлористаго барія въ небольшомъ избыткѣ. Продержавъ минутъ 10—15 при кипѣніи, даютъ осадку осѣсть вполнѣ въ тепломъ мѣстѣ, фильтруютъ чрезъ маленькій фильтръ и промываютъ кипящей водою.

При малыхъ количествахъ сѣрной кислоты осадокъ имѣетъ обыкновеніе проходить сквозь фильтръ. Для избѣжанія этого оставлять жидкость съ осадкомъ для отстаиванія, не менѣе какъ на сутки, въ тепломъ мѣстѣ. При фильтрованіи слить жидкость на фильтръ, не трогая осадка, прибавить къ нему кипящей воды, нѣкоторое время покипятить, дать отстояться и вновь слить одну жидкость; повторить декантацію еще раза два, собирая фильтраты каждый разъ отдѣльно. Въ случаѣ, если осадокъ пройдетъ сквозь фильтръ и фильтратъ окажется мутнымъ, прокипятить его, дать постоять и фильтровать чрезъ тотъ же фильтръ.

Осадокъ сѣрнокислаго барія высушивается, прокаливается и взвѣшивается по-обыкновенному. Умножая вѣсъ сѣрнокислаго барія на 0.343, узнаютъ вѣсъ $SO_3$, а при умноженіи на 0.5837 узнаютъ вѣсъ $CaSO_4$.

Въ мукѣ, не подмѣшанной гипсомъ, сѣрной кислоты находятся только слѣды. Гипсъ же прибавляютъ нарочно для задержанія амміака, который можетъ развиться отъ разложенія муки при долгомъ храненіи.

Опредѣленіе желѣза, глинозема, извести и магнезіи въ костяной мукѣ и золѣ производятъ только въ случаѣ подозрѣнія фальсификаціи фосфоритною мукою. Въ мукѣ неподмѣшанной окись желѣза и глиноземъ могутъ быть только какъ случайныя въ ничтожномъ количествѣ примѣси отъ загрязненія костей глиною или землею. Весьма мало бываетъ и магнезіи.

Для опредѣленія окиси желѣза, глинозема и пр. количество раствора, отвѣчающее примѣрно 1 гр. матеріала, нейтрализуютъ растворомъ соды до появленія мути, ее растворяютъ въ



нѣсколькихъ капляхъ соляной кислоты и прибавляютъ около 50 куб. сант. крѣпкаго нейтральнаго раствора уксусно-натровой соли и воды. Въ случаѣ присутствія въ растворѣ окиси желѣза и глинозема образуется при этомъ желтоватый осадокъ ихъ фосфорнокислыхъ солей; его отфильтровываютъ *), промываютъ и если онъ малъ, то прокаливаютъ и взвѣшиваютъ. Полагая, что осадокъ этотъ состоитъ только изъ фосфорно-кислаго желѣза, узнаютъ въ немъ количество $Fe_2O_3$ чрезъ умноженіе на 0.53. Чаще же половину вѣса относятъ на фосфорную кислоту, а другую половину на окись желѣза и глиноземъ.

Опредѣленіе извести. Изъ фильтрата (по удаленіи фосфорнокислаго желѣза) выдѣляютъ известь щавелево-амміачною солью при кипяченіи. При сильномъ разбавленіи водою и при достаточномъ количествѣ уксусной кислоты осажденія фосфорнокислаго кальція вмѣстѣ съ щавелевокислымъ быть не можетъ.

Послѣ 12-часового отстаиванія въ тепломъ мѣстѣ растворъ отфильтровываютъ, осадокъ промываютъ раза три декантаціей горячей водою, растворяютъ въ соляной кеслотѣ и при кипяченіи вновь осаждаютъ амміакомъ щавелевокислый кальцій.

Послѣ отстаиванія и промыванія опредѣляютъ известь какъ въ почвахъ (стр. 108).

Опредѣленіе магнезіи. Фильтратъ изъ-подъ щавелеваго кальція сгущаютъ до небольшого объема, даютъ вполнѣ охладиться, нейтрализуютъ амміакомъ, сверхъ того прибавляютъ еще $^1/_3$ объема амміака. Послѣ болѣе или менѣе продолжительнаго отстаиванія выпадаетъ небольшой осадокъ фосфорнокислой амміакъ-магнезіи, который отфильтровываютъ, промываютъ водою съ амміакомъ и опредѣляютъ магнезію какъ въ почвахъ (стр. 109).

Для оцѣнки достоинства костяной муки, какъ удобренія, опредѣляютъ еще степень измельченія ея и содержаніе азотистыхъ органическихъ веществъ, не принадлежащихъ къ составу кости (оссеину), а оказавшихся въ ней или случайно—при недостаточно тщательномъ отдѣленіи костей отъ копытъ, роговъ, клоковъ мяса, связокъ, кожи и т. п.; или нарочно примѣшанныхъ кровяной,

*) Фильтратъ долженъ быть сильно кислый (отъ уксусной кислоты, происшедшей отъ взаимодѣйствія уксусно-натровой соли съ соляною кислотою), въ противномъ случаѣ въ осадкѣ можетъ оказаться и фосфорно-кислый кальцій.

мясной или роговой муки для повышенія процентнаго содержанія азота въ мукѣ, сильно обезклеенной.

Степень измельченія опредѣляется просѣиваніемъ муки чрезъ сита съ отверстіями разныхъ діаметровъ. Обыкновенно употребляютъ три сита: № 1 содержитъ 1089 отверстій въ одномъ квадратномъ сантиметрѣ, сито № 2—484 отверстія, а сито № 3—256 отверстій. Въ ситѣ № 1 на площадь одного квадратнаго милиметра приходится 11 отверстій, въ ситѣ № 2—5 отверстій, а въ ситѣ № 3—два съ половиной. То, что не пройдетъ чрезъ сито № 3, наиболѣе крупныя частицы обозначаютъ № 4-мъ.

Для опредѣленіи тонкости чрезъ означенныя сита просѣваютъ точно отвѣшанные 100 гр. муки и взвѣшиваютъ каждый просѣвъ.

Для опредѣленія примѣси роговыхъ, мясныхъ и т. п. частицъ нѣкоторое количество муки просѣиваютъ чрезъ сито съ отверстіями въ 1 милиметръ. То, что остается на ситѣ, перемалываютъ и просѣиваютъ вновь. Повторяютъ эту операцію до тѣхъ поръ, пока все не пройдетъ чрезъ сито. Послѣ этого всю порцію тщательно перемѣшиваютъ и отвѣшиваютъ отъ нея 10 гр.

Навѣску пересыпаютъ въ цилиндрическую раздѣлительную воронку, вмѣстимостью около 200 куб. с., съ широкимъ отверстіемъ въ кранѣ, наполненную до половины хлороформомъ. Послѣ всыпанія муки приливаютъ еще хлороформа почти до пробки, тщательно взбалтываютъ и оставляютъ отстаиваться до тѣхъ поръ, пока два слоя порошка хорошо отдѣлятся другъ отъ друга и хлороформъ между ними совершенно освѣтлится. Тогда нижній слой, т.-е. болѣе тяжелыя частицы муки, вмѣстѣ съ хлороформомъ спускаютъ изъ воронки чрезъ кранъ, оставшіяся же въ воронкѣ легкія частицы выбрасываютъ на сухой фильтръ, даютъ хлороформу стечь, высушиваютъ ихъ при 90—100° и взвѣшиваютъ.

Вмѣсто раздѣлительной воронки навѣску муки можно пересыпать въ узкій съ носкомъ цилиндръ, вмѣстимостью около 200 куб. с., до половины налитый хлороформомъ. Хорошо взболтавши хлороформъ съ мукой, доливаютъ цилиндръ хлороформомъ почти до носка, еще разъ перебалтываютъ, даютъ хорошо отстояться и потомъ быстро сливаютъ верхній слой на сухой фильтръ.

Было уже упомянуто, что содержащійся въ костяной мукѣ оссеинъ цѣнится въ удобреніи не за то, что онъ доставляетъ растеніямъ азотъ, а за то, что, разлагаясь въ почвѣ, способствуетъ переходу фосфорной кислоты костей въ растворимое, удобоусвояемое состояніе. Примѣшанныя къ мукѣ частицы богатыхъ азотомъ веществъ въ этомъ отношеніи не могутъ имѣть никакого значенія, такъ какъ онѣ, не составляя тѣснаго соединенія съ фосфорнокислою известью, при своемъ разложеніи въ почвѣ не будутъ оказывать вліянія на усвояемость фосфорной кислоты, а потому должны считаться балластомъ, если попали въ муку случайно, и злонамѣренною фальсификаціею, если прибавлены нарочно съ цѣлью повысить общее содержаніе азота въ сильно обезклеенной мукѣ и тѣмъ ввести покупателя въ обманъ.



При оцѣнкѣ достоинства костяной муки нужно, поэтому, принимать во вниманіе не общее содержаніе азота въ ней, а то количество его, которое остается за исключеніемъ азота, принадлежащаго постороннимъ азотистымъ веществамъ. Такъ какъ содержаніе азота въ различныхъ животныхъ веществахъ (мясо, сухожилія, кожа, рогъ, копыта) неодинаково, то нельзя дать средняго процента для смѣси ихъ; а потому нужно опредѣлять % азота въ той и другой части муки отдѣльно, или же опредѣлить общее содержаніе азота во всей мукѣ, а потомъ въ части, болѣе легкой.

Костяная мука, приготовленная изъ костей обезжиренныхъ, но не вываренныхъ, содержитъ 19.5—20.5 $P_2O_5$, 4.4 до 4.8% азота и 1—2%, самое большее 3% отдѣляемыхъ при посредствѣ хлороформа легкихъ частицъ. Слѣдовательно, среднее отношеніе азота къ фосфорной кислотѣ здѣсь будетъ 1 къ 4.5. Такую муку слѣдуетъ считать нормальною.

Предѣльными величинами для нормальной муки можно считать: азота, за вычетомъ въ отдѣляемыхъ хлороформомъ примѣсяхъ, не менѣе 4%, фосфорной кислоты не болѣе 20—22% и не болѣе 3% постороннихъ азотистыхъ веществъ.

Мука, которая содержитъ 5 и болѣе % азота и менѣе 19% $P_2O_5$, уже ненормальна, очевидно содержитъ значительную примѣсь постороннихъ веществъ. Мука же, содержащая 3—4% N и 22—25% $P_2O_5$ должна считаться уже отчасти обезклеенною (пареная костяная мука).

Мука съ содержаніемъ 1—3% N и 24—30% $P_2O_5$ должна называться обезклеенною.

Наконецъ мука съ содержаніемъ азота менѣе 1% (по вычита-

ніи азота въ отдѣляемыхъ хлороформомъ частяхъ) нельзя называть костяною, а смѣшаннымъ удобреніемъ.

Примѣсь къ костяной мукѣ муки фосфоритной узнается по нахожденію глинозема и окиси желѣза, особенно же по нахожденію фтора. Опредѣленіе фтора см. при анализѣ фосфоритовъ.

Къ костяной мукѣ примѣшиваютъ иногда древесныя опилки, стружки кокосовыхъ орѣховъ (остатокъ при выдѣлкѣ кокосовыхъ пуговицъ). Примѣсь опилокъ можно открыть при смачиваніи муки крѣпкою сѣрною кислотою: опилки отъ кислоты чернѣютъ, обугливаются, вещество же костей не чернѣетъ. Кокосовыя опилки распознаются при помощи микроскопа.

Опредѣленіе количества фосфорной кислоты, растворимой въ лимоннокисломъ амміакѣ, см. при суперфосфатахъ.

## Б. Костяная зола и костяной уголь.

Для анализа 40—50 гр. ихъ растираютъ въ мелкій порошокъ.

Опредѣленіе влажности. 5 гр. тонкоизмельченного вещества сушится при 105—110° до постоянства въ вѣсѣ.

Потеря отъ прокаливанія-(уголь, органическія вещества, если костяной уголь употреблялся для освѣтлѣнія). 5 гр. матеріала прокаливаются очень слабо сначала въ закрытомъ тиглѣ, а потомъ открытомъ и поставленномъ наискось при полномъ доступѣ воздуха, до полнаго сгоранія угля. Золу отъ времени до времени перемѣшивать платиновой проволокой. Послѣ прокаливанія охлаждаютъ въ эксикаторѣ и взвѣшиваютъ.

При не очень осторожномъ прокаливаніи нѣкоторая часть углекислой извести можетъ превратиться въ окись. Для обратнаго перевода ея въ углекислую соль прокаленный остатокъ, послѣ взвѣшиванія, смачиваютъ растворомъ углеамміачной соли, выпариваютъ жидкость въ закрытомъ крышкою тиглѣ, повторяютъ смачиваніе и выпариваніе еще два-три раза и наконецъ осторожно прокаливаютъ, но не докрасна, и взвѣшиваютъ.

Чтобы узнать, присутствуетъ ли окись кальція въ прокаленной золѣ, смачиваютъ ее небольшимъ количествомъ воды и потомъ пробуютъ узенькою полоскою куркумовой бумажки; въ случаѣ присутствія окиси бумажка бурѣетъ (отъ ѣдкой извести).



Опредѣленіе углекислоты производится точно такъ же, какъ и въ почвахъ (стр. 310). Навѣска 5—10 гр.

По количеству $CO_2$ вычисляютъ количество углекислой извести чрезъ умноженіе на 2.273.

Опредѣленіе ѣдкой извести. Въ костяной золѣ и костяномъ углѣ иногда присутствуетъ ѣдкая известь. Для опредѣленія количества ея навѣску грамовъ въ 10 обработываютъ углеамміачною солью, какъ только-что описано, и опредѣляютъ количество $CO_2$ (въ %). Если раньше было опредѣлено содержаніе $CO_2$ въ томъ же матеріалѣ безъ обработки амміачною солью, то разность (увеличеніе количества) и укажетъ количество извести. Одна вѣсовая часть $CO_2$ отвѣчаетъ 1.273 вѣс. частямъ CaO или 1.68 вѣсов. частямъ $Ca(OH)_2$., т.-е. прибыль углекислоты нужно умножить на 1.273 для опредѣленія количества CaO или на 1.68 для опредѣленія количества $CaO_2H_2$.

Опредѣленіе нерастворимаго остатка, фосфорной кислоты, извести, магнезіи и пр. дѣлается совершенно такъ же, какъ при анализѣ костей и костяной муки.

## В. Ископаемыя фосфорнокислыя удобренія.

Фосфорная кислота въ природѣ находится въ соединеніи съ различными основаніями: закисью и окисью желѣза (вивіанитъ, стренгитъ и др.), глиноземомъ (калаитъ), магнезіею (вагнеритъ), съ окисями тяжелыхъ металловъ: свинца, мѣди, урана и др. Но чаще всего и въ наибольшихъ количествахъ встрѣчается въ въ соединеніи съ известью.

Съ извѣстью фосфорная кислота встрѣчается исключительно въ видѣ трехкальціевой соли всегда съ нѣкоторою примѣсью фторитаго кальція и другихъ веществъ. Наиболѣе чистая кристаллическая фосфорнокислая известь съ фтористымъ и хлористымъ кальціемъ носитъ названіе апатита, составъ котораго близокъ къ формулѣ $CaFCl.3\,Ca_3(PO_4)_2$.

Некристаллическая фосфорнокислая известь съ различнымъ количествомъ землистыхъ примѣсей: песка, глины, окиси, желѣза, углекислаго и фтористаго кальція и пр. обыкновенно называется фосфоритами. Названіе дано въ Испаніи, но не отъ содержанія

въ нихъ фосфора, а отъ способности издавать свѣтъ при раскалываніи.

Апатитъ въ видѣ прозрачныхъ, безцвѣтныхъ или различно окрашенныхъ, наичаще въ зеленоватый цвѣтъ, длинныхъ кристалловъ постоянно находится въ горныхъ породахъ огненнаго происхожденія какъ древнѣйшихъ — гранитахъ (Сѣв. Америка, Гренландія, Корновалисъ, Альпы, Уралъ и пр.), такъ и новыхъ— базальтахъ (Богемія, Шлезвигъ и пр.) и лавахъ. Но апатиты въ этихъ породахъ никогда не встрѣчаются въ сколько-нибудь значительныхъ скопленіяхъ и практическаго значенія не имѣютъ. Интересны только потому, что имъ, по всей вѣроятности, обязаны своимъ происхожденіемъ многія скопленія фосфорнокислой извести позднѣйшихъ формацій.

Въ породахъ метаморфическихъ (гнейсахъ, слюдистыхъ сланцахъ, лабрадорахъ и пр. въ С. Америкѣ (штаты: Нью-Іоркъ, Массачузетъ, а равно въ Канадѣ) апатиты встрѣчаются уже въ столь значительныхъ массахъ, что могутъ быть разрабатываемы съ выгодою. Они обыкновенно не содержатъ углесолей, очень мало желѣза, но содержатъ много фтора.

Точно такъ же въ Норвегіи (Крагеро, Арендаль) слои апатита достигаютъ 1—2 метра толщины и содержатъ до 75% фосфорнокислой извести.

Отдѣльными гнѣздами встрѣчаются апатиты въ Финляндіи, на Уралѣ и другихъ мѣстностяхъ.

Фосфориты въ видѣ натековъ, конкрецій, различной формы желваковъ, сростковъ, шаровъ, плитъ, рѣже въ видѣ рыхлыхъ землистыхъ, разсыпчатыхъ массъ встрѣчаются по всѣму свѣту и въ различныхъ формаціяхъ.

Къ наиболѣе древнимъ въ силурійской формаціи относятся фосфориты Испанскіе (у Лагрозаны и Труксилло въ Эстремадурѣ) въ шиферѣ. Они не содержатъ углекислой извести и окиси желѣза; по полупрозрачности и по содержанію фтора (до 7%) приближаются къ апатитамъ. Содержатъ до 80% фосфорнокислой извести. Къ силурійской же формаціи принадлежатъ и Валлійскіе фосфориты.

Къ Девонской формаціи относятся извѣстнѣйшія залежи въ долинѣ р. Ланы (въ Прусіи). Залегаютъ гнѣздами (наичаще) въ трещинахъ и пустотахъ въ известнякахъ, доломитахъ и мергеляхъ. Очевидно, что фосфорнокислая известь принесена сюда водою и отложилась то [болѣе чистая] въ видѣ кусковъ почковидной формы, то пропитала мѣстныя породы. Оттого и составъ фосфоритовъ весьма разнообразный,—отъ 16 до 34% фосфорной кислоты.



Къ каменноугольной формаціи относятся фосфориты Вестфаліи и Валлиса. Они чернаго цвѣта, содержатъ много желѣза, $P_2O_5$ до 20%.

Въ Тріасѣ сколько-нибудь значительныхъ скопленій фосфорнокислой извести не найдено. Только въ Вюртембергѣ, въ Швейцаріи близь Базеля, и въ Ланкаширѣ найдены тонкіе слои песчаника и сланца съ включеніями костей, зубовъ и другихъ остатковъ ящеровъ. Точно такъ же въ Вогезахъ и Арденахъ въ известнякахъ и глинахъ найдены сростки и стяженія почковидной формы, а равно—позвонки ящеровъ и проч.

Несравненно богаче фосфоритами Юрская формація. Многіе изъ нихъ—настоящіе капролиты, т.-е. состоятъ изъ окаменѣвшихъ изверженій пресмыкающихся и ящеровъ. Одни имѣютъ форму округлую, другіе—спиральныхъ завитковъ соотвѣтственно спирально завитому клапану прямой кишки нѣкоторыхъ пресмыкающихся. Рядомъ съ ними находятся остатки костей, зубовъ, чешуй и пр. Наиболѣе значительныя залежи открыты въ Корновалисѣ, въ Баваріи и Вюртембергѣ. Гораздо чаще капролитовъ встрѣчаются остеолиты — окаменѣвшіе остатки костей, впрочемъ, настолько измѣненныхъ, что невозможно различить костнаго строенія. Такого рода залежи найдены въ Эльзасъ-Логтарингіи, въ Вогезахъ по рр. Марнѣ и Гароннѣ, въ Баваріи, Вюртембергѣ и проч.

Наиболѣе богата фосфоритами мѣловая формація. Многіе изъ нихъ представляются настоящими капролитами, другіе содержатъ массу окаменѣлостей (костей, зубовъ, раковинъ), но въ нѣкоторыхъ не видно никакихъ органическихъ остатковъ. Въ этихъ случаяхъ нужно предполагать приносъ фосфорнокислой извести изъ другихъ мѣстъ, при чемъ она пропитала и сцементировала пески и глины, и въ смѣси съ ними образовала безформенныя массы (плиту, желваки), или отложилась въ пустотахъ раковинъ, въ трещинахъ горныхъ породъ; нерѣдко отлагаясь вокругъ постороннихъ предметовъ, образовала стяженія, очень по-

хожія на капролиты (псевдокапролиты). Фосфориты мѣловой формаціи находятся не только въ мѣлу, известнякахъ и мергеляхъ, но очень часто въ глинахъ и пескахъ и, что особенно замѣчательно,—очень часто въ пескахъ зеленыхъ, глауконитовыхъ.

Наиболѣе значительныя залежи фосфоритовъ мѣловой формаціи найдены въ Англіи (Кембриджскіе и Бедфордскіе въ зеленыхъ пескахъ), въ Испаніи—Caceres, въ Бельгіи въ нѣсколькихъ мѣстахъ. Въ Бельгіи наиболѣе интересны фосфориты залежи Mesvin-Ciply. Здѣсь фосфоритъ, въ видѣ мелкихъ конкрецій отъ булавочной головки до чечевичнаго зерна, вкрапленъ въ мѣлу. Иногда конкреціи сцементированы фосфорнокислою известью и образуютъ такъ-называемый Paudingues de la Malague. Въ нѣкоторыхъ мѣстахъ, вслѣдствіе вымыванія водою, въ мѣлу образовались карманообразныя углубленія, въ которыхъ и скопились конкреціи. Болѣе значительныя залежи въ Бельгіи находятся близъ Люттиха, а самыя богатыя фосфорною кислотою—по правому берегу Мааса.

Франція весьма богата фосфоритами мѣловой формаціи. Изъ нихъ Арденскія залегаютъ въ зеленомъ пескѣ и если не очень богаты фосфорною кислотою (36—43% фосфорнокислой извести 15—17% $P_2O_5$), зато занимаютъ громадное пространство,—находятся въ нѣсколькихъ департаментахъ по рр. Маасу, Марнѣ, Соннѣ, Ронѣ; они очень рыхлы и легко размалываются. Самыя богатыя и самыя значительныя залежи находятся въ департаментѣ Сомма, залегаютъ нѣсколькими пластами; одни изъ нихъ состоятъ изъ сѣраго мѣла съ 10—12% фосфорной кислоты, другіе глинистые съ 20 — 28%, третьи совершенно бѣлые содержатъ 28—32% $P_2O_5$.

Весьма богатыя залежи фосфоритовъ мѣловой формаціи (до 35% $P_2O_5$) находятся въ Алжирѣ (Oran и Constantine) и Тунисѣ.

Въ пластахъ третичной формаціи незначительныя залежи фосфоритовъ найдены только въ немногихъ мѣстахъ: въ Саксоніи, Брауншвейгѣ и въ Англіи (Суффолькъ) въ видѣ остеолитовъ и капролитовъ. Болѣе значительныя залежи найдены въ Тунисѣ, но зато громадныя залежи находятся въ Сѣв. Америкѣ, именно въ Южной Каролинѣ и особенно во Флоридѣ. Весь полуостровъ Флориды лежитъ на карлловомъ известнякѣ, поверхъ котораго почти на всемъ пространствѣ залегаютъ фосфориты слоемъ, достигающимъ мѣстами толщины въ 20 футовъ. Въ сѣверной части



полуострова фосфоритъ въ видѣ сплошныхъ массъ, въ срединѣ полуострова въ видѣ плитъ, а на югѣ въ видѣ зеренъ окатанныхъ и отшлифованныхъ. Первые фосфориты содержатъ до 33% фосфорной кислоты, вторые до 31%, а третьи только 27%. Залежи эти настолько богаты, добыча и переработка фосфоритовъ настолько дешева (они мягки, легко размалываются, залегаютъ почти на поверхности или подъ небольшими наносами песковъ и глинъ), что онѣ не только удовлетворяютъ Америку, но въ громадномъ количествѣ вывозятся въ Европу, между прочимъ и къ намъ, убивая мѣстную фосфоритную промышленность.

Въ наносахъ и отложеніяхъ новѣйшихъ сколько-нибудь значительныхъ скопленій фосфорнокислыхъ минераловъ или богатыхъ фосфорною кислотою органическихъ остатковъ въ Европѣ нигдѣ не найдено, за исключеніемъ небольшихъ скопленій костей высшихъ животныхъ и ихъ изверженій въ нѣкоторыхъ пещерахъ, особенно по берегамъ Средиземнаго моря. Въ нѣкоторыхъ мѣстахъ кости и изверженія сцементировались принесеннымъ со стороны иломъ, углекислою известью и т. п. и образовали настоящія брекчіи (Гибралтаръ).

Но въ центральной Америкѣ по берегамъ Карибскаго моря и на Антильскихъ островахъ находятся залежи фосфоритовъ, обязанныя своимъ происхожденіемъ залежамъ гуано. Гуано, какъ извѣстно, образовалось главнымъ образомъ изъ изверженій морскихъ птицъ (иногда летучихъ мышей и пр.) и ихъ труповъ. Такъ какъ морскія птицы питаются рыбами, то изверженія ихъ вообще богаты фосфорною кислотою, количество которой въ гуано увеличивается еще отъ примѣси костей тѣхъ же птицъ, такъ что $P_2O_5$ въ гуано рѣдко бываетъ менѣе 7—10%.

Въ климатахъ сухихъ (Перу) гуано состоитъ главнымъ образомъ изъ азотистыхъ веществъ (амміачныя и щелочныя соли мочевой и щавелевой кислотъ, гуанинъ и пр.).

Въ климатахъ влажныхъ азотистыя органическія вещества почти нацѣло вымываются дождями (остается ихъ не болѣе 5—7% съ 0,5—0,1% и менѣе азота), а остатокъ состоитъ почти изъ одной фосфорнокислой извести (75—95%), иногда съ фосфорнокислою амміакъ-магнезіею (Михельонъ), хотя и сохраняетъ всѣ почти внѣшнія свойства настоящаго гуано: цвѣтъ, рыхлость и даже запахъ. Таковы Бакерское, Гульденское, Мальденское гуано.

Но иногда дождями изъ гуано вымывалась фосфорная кислота и въ видѣ какой-либо соли (щелочной или амміачной) уносилась водою, проникала въ нижележащую горную породу, обыкновенно мадрепоровую, и, взаимодѣйствуя съ нею, превращалась опять въ фосфорнокислую известь, которая прочно цементировала мѣстную породу, образовала съ нею одно цѣлое.

Въ другихъ случаяхъ нерастворимый въ дождевыхъ водахъ фосфорно-известковый остатокъ гуано цементировался принесеннымъ со стороны цементомъ,—иногда углезвестковымъ, иной разъ желѣзистымъ или глиноземнымъ, чрезъ что образовались куски фосфорита большой твердости. Таковы гуано - фосфаты изъ Колумбіи, Curaçao и др. Вѣроятно подобное же происхожденіе имѣютъ и глиноземные фосфориты Redondo, Alta Vela въ Мексикѣ, Sombrero, Navassa въ Гвіанѣ, а также гроза Минервы во Франціи. Въ первыхъ изъ нихъ совсѣмъ нѣтъ или только слѣды извести,—вся фосфорная кислота находится въ соединеніи съ глиноземомъ, частью съ желѣзомъ.

Что касается русскихъ фосфоритовъ, то они встрѣчаются на громадномъ пространствѣ отъ Днѣстра и Нѣмана до Волги во всей средней и южной Россіи. Кромѣ того попадаются и внѣ этихъ границъ, въ губерніяхъ Петербургской и Новгородской (по Волхову и Мстѣ), въ Вятской (Слободской и Глазовскій уѣзды), на Печорѣ, въ Оренбургской губ. въ Зауралѣ (магаджарскія горы близъ Эмбенскаго озера, въ Уральской области).

Относятся русскіе фосфориты къ тремъ формаціямъ:

Силурійской—фосфориты Подольской, Бессарабской и Петербургской губерній (по р. Лугѣ съ 12—13% $P_2O_5$). Залегаютъ въ глинистыхъ сланцахъ.

Юрской—Костромской, Ярославской, Нижегородской, Симбирской, Смоленской, Владимірской губерній; залегаютъ обыкновенно въ глинахъ.

Мѣловой—въ губерніяхъ Воронежской, Тамбовской, Пензенской, Симбирской, Самарской, Саратовской, Калужской, Орловской, Курской, Смоленской, Московской, Рязанской. Залегаютъ въ пескахъ, часто зеленыхъ (глауконитовыхъ), иногда въ мергелѣ, глинахъ, попадаются даже въ черноземѣ (въ Тамбовскомъ, Кирсановскомъ, Ардатовскомъ уѣздахъ).

Въ другихъ формаціяхъ фосфориты найдены только въ немногихъ мѣстахъ, напр. въ девонской формаціи въ губ. Новгородской (съ 5—20% фосфорнокислой извести) и третичной формаціи въ губ. Кіевской въ сросткахъ изъ синей глины съ 19—22% $P_2O_5$, изъ песка съ 9—15% $P_2O_5$, остеолиты и капролиты изъ синей глины съ 20—27% $P_2O_5$; нѣкоторые изъ послѣднихъ имѣютъ видъ спиральныхъ завитковъ.



Наиболѣе богатые изъ русскихъ фосфоритовъ—подольскіе. Они находятся въ губ. Подольской и Бессарабской, въ уѣздахъ Ушицкомъ, Могилевскомъ, Летичевскомъ, Проскуровскомъ, Хотинскомъ, по р. Днѣстру и его притокамъ на пространствѣ до 4000 кв. верстъ (Бертенсонъ). Мѣстонахожденій извѣство до 80.

Имѣютъ форму шаровъ отъ грецкаго орѣха до дѣтской головы величиною (до 20—25 фунтовъ), лучистаго кристаллическаго сложенія. Въ центрѣ часто находятъ кристаллы известковаго шпата въ видѣ листочковъ, сложенныхъ звѣздочкою, иногда же полость, заполненную землистою массою бураго цвѣта. Поверхность шаровъ то неровная, шероховатая, то гладкая, какъ бы отполированная. Первые отдѣльными экземплярами залегаютъ въ глинистыхъ сланцахъ силурійской формаціи иногда въ нѣсколько слоевъ (до 5). Вторые, гладкіе, лежатъ грядками, кучами, либо сплошными слоями (2—3, иногда до 8—въ Джуржевкѣ) на известнякѣ мѣловой формаціи, часто въ зеленомъ глауконитовомъ пескѣ. Эти залежи считаются вторичными, т.-е. шары сюда были принесены водою послѣ размыва сланцевъ, при чемъ шары во время переноса окатались и отшлифовались. Очевидно это изъ того, что между ними попадаются окатанные и отшлифованные куски песчаниковъ, а также полушары и обломки шаровъ съ окатанными и отшлифованными краями и углами.

Разрабатываются почти только вторичныя залежи (18) до глубины въ 30 саженъ. Самыя значительныя залежи Джуржевка, Глѣбово, Курначевка. Первичныя разрабатываются только до 1—1½ саж. Предъ размоломъ фосфориты накаливаются докрасна, отчего они дѣлаются рыхлыми, а нѣкоторые даже разсыпаются. Размельченіе во вращающихся барабанахъ со стальными шарами.

Составъ: фосфорно-кислой извести 50—85%, углекислой=1—27%; нерастворимаго остатка 2—11%; фтористаго кальція обыкновенно въ 12 разъ меньше фосфорнокислой извести=4—7%; окиси желѣза 0,5—5%. $FeS_2$=0—1,5%. Магнезіи, закиси мар-

ганца, хлора, сѣрной кислоты весьма мало. Встрѣчаются въ нихъ кристаллы свинцоваго блеска.

Нагрѣтый порошокъ фосфоресцируетъ голубымъ цвѣтомъ.

По лучистому строенію и кристаллическому сложенію подольскіе фосфориты являются сферокристаллами и образованіе ихъ предполагается такое: фосфорнокислая известь апатитовъ, которыми богаты граниты Подоліи, растворялась въ углекислой водѣ, пропитывала органическіе остатки, потомъ отлагалась вокругъ нихъ равномѣрно по всѣмъ направленіямъ (Мельниковъ).

Замѣчательно, что въ глинистыхъ сланцахъ, между которыми залегаютъ шары, фосфорной кислоты содержится только 0,3—0,4%.

Фосфориты шарообразной формы встрѣчаются изрѣдка, и въ другихъ мѣстностяхъ Россіи, напр. въ Рязанской губ., въ черной юрской глинѣ подъ слоями глауконитовыхъ (мѣловыхъ) фосфоритовъ. Хотя и эти шары въ центрѣ имѣютъ что-либо постороннее: раковинку, кристаллъ колчедана или что-либо подобное, но ни кристалличности, ни лучистости въ нихъ самихъ не замѣтно. Они совершенно чернаго цвѣта и содержатъ до 25—30% $P_2O_5$. Фосфориты въ видѣ шаровъ изрѣдка попадаются въ Смоленской губ. и въ Сызранскомъ уѣздѣ (Симоновскій монастырь на Волгѣ).

Послѣ подольскихъ—силурійскихъ фосфоритовъ наиболѣе богаты фосфорною кислотою фосфориты юрскіе—до 30% $P_2O_5$. Одни изъ нихъ очень плотны, мелкозернисты, совершенно чернаго цвѣта, содержатъ мало углекислой извести; песка и глины—3—7%. Обыкновенно залегаютъ въ глинахъ въ видѣ округлыхъ желваковъ, достигающихъ дѣтской головы. Такіе фосфориты находятся въ губерніяхъ:

Костромской, въ уѣздахъ Кинешемскомъ по Волгѣ (Кинешма, Корнилово, Сергѣевка) и Макарьевскомъ по р. Унжѣ.

Въ Ярославской губ., въ уѣздахъ Рыбинскомъ и Мологскомъ.

Въ Московской, въ уѣздахъ Звенигородскомъ, Московскомъ, Бронницкомъ, Подольскомъ, Дмитровскомъ, Богородскомъ.

Въ губерніяхъ: Смоленской, Орловской, Курской, Тамбовской, Симбирской, Саратовской и другихъ рядомъ съ мѣловыми, болѣе бѣдными фосфоритами, попадаются и болѣе богатые юрскіе, отличающіеся чернымъ цвѣтомъ и тонко-зернистымъ сложеніемъ, обыкновенно очень гладкіе, какъ бы отшлифованные съ поверхности.



Въ Нижегородской губ., въ уѣздахъ: Васильсурскомъ, Княгининскомъ, Сергачскомъ, Арзамасскомъ, Лукояновскомъ и Ардатовскомъ, а также въ уѣздахъ Слободскомъ и Глазовскомъ Вятской губерніи находятся фосфориты той же юрской формаціи и тоже богатые фосфорною кислотою (20—25 и даже до 30%), обыкновенно бѣлые снаружи и темные внутри; они имѣютъ видъ неправильныхъ кусковъ, рогулекъ (журавчики), землистаго сложенія (глинистые), иногда тверды, чаще довольно рыхлые, легко измельчаемые. Содержатъ отъ 10 до 17% углекислой извести.

Въ мѣловой формаціи залежи фосфоритовъ встрѣчаются гораздо чаще, на гораздо большемъ пространствѣ, болѣе мощными пластами, чѣмъ фосфориты юрскіе. Но въ общемъ они значительно бѣднѣе юрскихъ, хотя и разнообразнѣе ихъ. Находятся они отъ Днѣпра до Оки и Волги во всѣхъ среднихъ, частью южныхъ губерніяхъ.

Наиболѣе богатые и наиболѣе интересные изъ мѣловыхъ фосфоритовъ будутъ глауконитовые фосфориты, распространенные въ Рязанской губ.

Пласты мѣловой формаціи, не доходя на сѣверѣ до Оки, выклиниваются и изъ-подъ нихъ мѣстами выступаютъ пласты юрской формаціи въ видѣ черныхъ, синихъ или сѣровато-синихъ глинъ. Мѣстами глины эти выходятъ на дневную поверхность, но большею частью глубоко скрыты подъ ледниковыми наносами и обнаженія ихъ обнаруживаются по берегамъ глубокихъ овраговъ и рѣкъ.

На юрскихъ глинахъ въ Рязанской губерніи очень нерѣдко залегаетъ слой зеленаго или сѣроватозеленаго песка, весьма богатаго окаменѣлостями, особенно остатками беллемнитовъ и аммонитовъ, а также — раковиной Aucella, отъ которой слой этотъ получилъ названіе ауцелловаго. Большинство геологовъ относятъ его къ самому нижнему слою мѣловой формаціи. Зеленый цвѣтъ этихъ песковъ зависитъ отъ большей или меньшей примѣси глауконита, — минерала зеленаго цвѣта, содержащаго до 54% $SiO_2$, 15% $Fe_2O_3$ 10% $Al_2O_3$, 3% FeO и до 8% $K_2O$.

Зеленые пески содержатъ часто довольно значительныя количества фосфорнокислой извести; цементируясь ею, превращаются въ твердые зеленые песчаники. Зеленые пески и песчаники и будутъ глауконитовые фосфориты.

Если количество цемента велико—50% и болѣе, то куски фосфорита оказываются плотными и твердыми. При содержаніи цемента въ 25% и менѣе они рыхлы, разсыпчаты. Впрочемъ, и твердые куски при лежаніи на воздухѣ дѣлаются разсыпчатыми, что зависитъ отъ окисленія заключающихся въ нихъ сѣрнистаго желѣза и закиси желѣза въ глауконитѣ.

Глауконитовые фосфориты залегаютъ то сплошными слоями, легко разбивающимися на куски, то отдѣльными различной формы и величины кусками, пересыпанными зеленымъ глауконитовымъ пескомъ, содержащимъ отъ 6 до 10% $P_2O_5$. Глауконитовый песокъ слоемъ въ 3—5 и болѣе вершковъ то покрываетъ песчаники, то подстилаетъ ихъ.

Окаменѣлостей иногда такъ много, что фосфориты являются настоящими брекчіями; иногда же окаменѣлостей весьма мало.

Въ нѣкоторыхъ залежахъ то выше, то ниже зеленыхъ песчаниковъ залегаютъ слои бураго желѣзистаго песчаника съ малымъ содержаніемъ фосфорной кислоты.

Интересно еще то, что въ кускахъ твердаго песчаника и особенно въ зеленомъ пескѣ, въ Сапожковскомъ уѣздѣ попадаются кусочки неправильной формы (угловатые, округлые и пр.) совершенно чернаго цвѣта съ гладкою, какъ бы отполированною поверхностью. Они содержатъ до 32% $P_2O_5$ и только до 3% нерастворимаго остатка—глины; зеренъ кварца и глауконита въ нихъ нѣтъ. По наружному виду, сложенію и составу они чрезвычайно сходны съ юрскими фосфоритами Смоленской губ. (Сѣща и др.). Подобныхъ кусочковъ въ другихъ залежахъ не встрѣчается, но зато въ подстилающихъ глауконитовые фосфориты черныхъ юрскихъ глинахъ находятся стяженія и конкреціи, часто шарообразныя, подобнаго же сложенія и состава (до 27% $P_2O_5$ и 3—4% глины).

Съ сапожковскими фосфоритами по наружному виду и составу очень сходны подмосковные фосфориты (изъ Хорошева, Татарова, Мневниковъ и съ Воробьевыхъ горъ). И они содержатъ глауконитъ и очень богаты раковинами беллемнитовъ и, отпечатками аммонитовъ и aucella; точно такъ же залегаютъ на черной глинѣ, но они содержатъ гораздо меньше глауконита, совершенно чернаго цвѣта и очень плотны. Фосфорной кислоты обыкновенно 17—20, иногда до 25%.



Зеленые глауконитовые фосфориты находятся и въ Нижегородской губ. (по Докучаеву) въ уѣздахъ Макарьевскомъ (Исады) и Сергачскомъ (Свирино). Какъ и рязанскіе залегаютъ они на черной юрской глинѣ и относятся, по всей вѣроятности, къ тому же ауцелловому слою мѣловой формаціи. По содержанію фосфорной кислоты и глауконита они бѣднѣе рязанскихъ (Исады 14,6% $P_2O_5$, 1,37% $K_2O$=около 17% глауконита; въ Свирино—10,8% $P_2O_5$.

Юрская глина, на которой залегаютъ глауконитовые фосфориты въ Нижегородской губ., содержитъ зерна фосфорита въ такомъ количествѣ, что общее содержаніе фосфорной кислоты иногда достигаетъ до 1.7%, но въ среднемъ не превышаетъ 0.5%.

По Энгельгардту зерна глауконита содержатся и въ нѣкоторыхъ другихъ фосфоритахъ мѣловой формаціи, а именно: въ смоленскихъ, въ брянскихъ, тамбовскихъ, но количество глауконита въ нихъ значительно меньше, чѣмъ въ рязанскихъ.

Зеленые глауконитовые пески и плотные глауконитовые песчаники встрѣчаются и въ другихъ мѣстностяхъ Россіи (а равно и Западной Европы), напримѣръ въ Прибалтійскомъ краѣ, въ губерніяхъ Костромской, Симбирской, Смоленской, Воронежской, Подольской и др., содержатъ они и остатки раковинъ, но далеко не всегда содержатъ фосфорную кислоту; она есть въ глауконитовыхъ пескахъ костромскихъ (до 7%), московскихъ (до 4,5%) и смоленскихъ (до 3%) ;въ зеленыхъ пескахъ другихъ мѣстностей ея или совсѣмъ нѣтъ, или очень мало.

Мѣловые фосфориты другихъ мѣстностей Россіи довольно разнообразны по формѣ, внѣшнему виду, сложенію и химическому составу. Наичаще они имѣютъ видъ разнообразной формы и величины (отъ чечевичнаго зерна до кулака и даже—дѣтской головы) кругляковъ, желваковъ, лепешечекъ и рогатыхъ сростковъ (рогачъ Курской губ.) почти всегда очень твердыхъ. Несравненно рѣже фосфориты встрѣчаются въ видѣ плиты.

Ихъ можно раздѣлить на двѣ группы: 1-е песчанистые съ содержаніемъ песка до 40—50 и болѣе процентовъ и 2-е глинистые съ 5—10% нерастворимаго остатка (глина, мелкій песокъ).

Первые (песчанистые) обыкновенно крупнозернисты и, въ зависимости отъ большаго содержанія кварцеваго песка, бѣдны

фосфорною кислотою, наичаще 14—17%, нерѣдко 10% и менѣе. Наичаще они бываютъ сѣраго цвѣта, но также — краснаго, бураго, иногда чернаго или зеленоватаго.

Глинистые—аморфны или тонкозернисты; фосфорной кислоты 20—25 и до 30%, почти постоянно чернаго цвѣта, нерѣдко съ глянцемъ, отшлифованные; встрѣчаются несравненно рѣже первыхъ, многими принимаются за фосфориты юрской формаціи, такъ какъ наичаще встрѣчаются въ подстилающихъ черныхъ глинахъ юрской формаціи, а если выше, то по всей вѣроятности, какъ принесенные сюда изъ другихъ мѣстъ водою.

Плита, встрѣчающаяся въ губ. Курской, Воронежской и Тамбовской, наичаще бываетъ такого же сложенія, состава и цвѣта, какъ песчанистые желваки, т.-е. обыкновенно бѣдна фосфорною кислотою и богата пескомъ. Рѣдко плита бываетъ глинистая и богатая фосфорною кислотою.

Плита обыкновенно встрѣчается въ тѣхъ же залежахъ, гдѣ и кругляки. Верхняя поверхность ея гладкая, какъ бы съ поливой, нижняя неровная—съ выступами, натёками. Иногда плита оказывается ничѣмъ инымъ, какъ громаднымъ сросткомъ кругляковъ и рогулекъ, между которыми оказывается множество пространствъ, заполненныхъ пескомъ, мергелемъ и т. п., а также—включенія камней-голышей, окатаннаго гранита. Такое устройство плиты дало основаніе Клаусу и Кейзерлингу сдѣлать заключеніе о происхожденіи этихъ фосфоритовъ изъ животныхъ остатковъ (костей), а именно: фосфорнокислая известь костей, въ видѣ слабаго раствора въ углекислой водѣ, проникала въ слои песка и глины и, отлагаясь здѣсь, склеивала, цементировала зерна песку и пр. то сплошными слоями, образуя плиту, то заполняла пустоты, то отлагалась вокругъ какихъ-либо предметовъ (раковинокъ, кристалловъ колчедана, корней и т. п.), образуя кругляки и рогульки.

Подтвержденіемъ такому взгляду служитъ въ 1-хъ присутствіе во всѣхъ фосфоритахъ углеродистыхъ веществъ, 2-хъ присутствіе внутри круглячковъ разнаго рода включеній, а иногда пустотъ въ видѣ трубочки (на мѣстѣ истлѣвшаго корня).

Но тѣ залежи, въ которыхъ въ одномъ слоѣ находятся бѣдные песчанистые желваки рядомъ съ богатыми глинистыми, нужно



считать вторичными, т.-е. кругляки образовались въ иномъ мѣстѣ, а сюда принесены водою. (Ермоловъ).

Мѣловые фосфориты залегаютъ нетолстыми пластами (2—3 вершка, рѣже 7—8 и въ немногихъ только до 1 аршина; иногда по нѣскольку пластовъ: 2—3 и даже до шести), наичаще въ пескахъ (иногда зеленыхъ глауконитовыхъ), рѣже въ глинахъ, еще рѣже въ мергеляхъ; попадаются и въ растительномъ слоѣ, и даже на поверхности. Вмѣстѣ съ фосфоритами попадаются куски окаменѣлаго дерева, раковины, остатки костей, но очень рѣдко.

Несмотря на принадлежность къ мѣловой формаціи даже залегающіе въ мергеляхъ содержатъ небольшія количества углекислой извести, наичаще 5—8%, рѣдко болѣе 10%.

При растореніи въ кислотахъ постоянно ощущается сѣрнонефтяной запахъ, какъ при растореніи чугуна. Тотъ же запахъ нерѣдко ощущается при раскалываніи или треніи кусковъ другъ о друга („смердячіе камушки“).

Кромѣ песка и глины при растореніи въ остаткѣ оказывается всегда нѣкоторое количество чернаго углистаго вещества, трудно окисляемаго азотной кислотой (битуминознаго), но сполна сгорающаго при прокаливаніи при доступѣ воздуха.

Всѣ извѣстныя до сихъ поръ залежи обнаружены не нарочными развѣдками, а въ естественныхъ обнаженіяхъ по берегамъ враговъ и рѣкъ, рѣже при рытьѣ ямъ, колодцевъ и т. п. Нарочныя развѣдки, навѣрное, обнаружили бы несравненно большее число мѣстъ залеганій фосфоритовъ, чѣмъ извѣстно теперь.

Мѣловые фосфориты найдены въ губерніяхъ: Курской, Тамбовской, Воронежской, Орловской, Смоленской, Калужской, Пензенской, Симбирской, Саратовской. Найдены также въ губ. Самарской, Харьковской, Гродненской, Плоцкой и землѣ Войска Донскаго.

Изъ сотенъ извѣстныхъ залежей разрабатываются или разрабатывались на удобреніе только единицы, большинство же не могутъ быть разрабатываемы, во-первыхъ потому, что залегаютъ они глубоко и столь тонкими пластами, а иногда гнѣздами, прослойками или даже отдѣльными кусками, что едва ли когда разработка ихъ можетъ оказаться выгодной. Къ тому же, въ большинствѣ случаевъ пласты оказываются наклонными, все болѣе и болѣе уходящими въ глубь, а потому и неудобными къ разработкѣ.

Во-вторыхъ всѣ почти русскіе фосфориты отличаются твердостью,—а большое содержаніе кварцеваго песка еще болѣе увеличиваетъ трудность размола ихъ. Въ наиболѣе выгодномъ положеніи находятся болѣе богатые фосфорною кислотою и содержащіе мало песка силурійскіе (подольскіе) и юрскіе фосфориты.

3) Безъ химической обработки фосфориты для удобренія мало пригодны (вѣрнѣе—пригодны только при нѣкоторыхъ условіяхъ); переработка же бѣдныхъ, мѣловыхъ фосфоритовъ въ суперфосфатъ, или преципитатъ оказывается слишкомъ дорогой и продуктъ экономически невыгоднымъ.

4) Конкуренція заграничныхъ норвежскихъ, алжирскихъ и особенно американскихъ фосфоритовъ (изъ Канады и Флориды), которые въ портовыхъ городахъ обходятся, принимая въ расчетъ содержаніе $P_2O_5$, дешевле русскихъ. Къ тому же они и легче измельчаются.

5) Конкуренція отбросовъ сталелитейнаго производства—шлаковъ по Томасу. Съ увеличеніемъ производства стали количество предлагаемаго шлака все возрастаетъ, а цѣны на него понижаются.

6) Слабая покупательная способность массы землевладѣльцевъ, главное же—незнаніе, инертность, косность.

Въ настоящее время изъ залежей мѣловыхъ фосфоритовъ правильно не разрабатывается ни одной; разрабатываются двѣ залежи юрской формаціи въ Костромской губ. и нѣсколько (до 18) силурійскихъ въ Подольской губ. Добываемый изъ послѣднихъ фосфоритъ идетъ въ Австрію и только небольшая часть перерабатывается на суперфосфатъ и расходится въ польскихъ губерніяхъ.

Нѣсколько лѣтъ тому назадъ (съ 1888 по 1894 г.) возникъ было спросъ на фосфоритное удобреніе въ сыромъ, необработанномъ кислотами видѣ („фосфоритная мука“), благодаря чему возникло нѣсколько заводовъ; но черезъ 5—6 лѣтъ заводы закрылись за прекращеніемъ спроса, такъ какъ удобреніе полей фосфоритною мукою въ большинствѣ случаевъ оказалось невыгоднымъ,—повышеніе урожаевъ отъ нея не окупало затратъ на нее. Неудачи въ опытахъ удобренія фосфоритною мукою въ многихъ случаяхъ зависѣли не отъ нея, такъ какъ фосфоритная мука несомнѣнно можетъ повышать урожаи, но отъ того, что мука во многихъ



случаяхъ примѣнялась не на тѣхъ почвахъ и не подъ тѣ растенія, на какихъ и подъ какія ее слѣдовало класть, ибо полезное дѣйствіе фосфоритной муки зависитъ не въ меньшей степени отъ свойствъ и состава почвъ, на которыхъ она должна дѣйствовать, такъ и отъ самихъ растеній, ибо разныя растенія обладаютъ весьма неодинаковою способностію использовать фосфорную кислоту фосфоритовъ.

Въ фосфоритахъ, равно какъ и въ апатитахъ и костяной золѣ, фосфорно-кислая известь имѣетъ тотъ же элементарный составъ, какъ и осажденная изъ растворовъ, т.-е. $Ca_3(PO_4)_2$. А между тѣмъ въ отношеніи къ водѣ и слабымъ растворителямъ разница между ними громадная. Свѣже осажденная и высушенная, но непрокаленная фосфорнокислая известь почти совершенно не растворима въ чистой водѣ, но уже замѣтно растворяется въ водѣ углекислой, напримѣръ въ почвенной, а равно въ растворахъ солей. Одна вѣсовая часть высушенной соли требуетъ для растворенія около тысячи частей воды, насыщенной углекислымъ газомъ, тогда какъ прокаленная, костяной золы требуетъ воды разъ въ тридцать больше, а фосфорнокислая известь апатитовъ—почти въ 400 разъ больше.

Подобное же отношеніе замѣчается и къ другимъ слабымъ растворителямъ: слабымъ органическимъ кислотамъ (лимонной, уксусной) и растворамъ среднихъ солей.

Особеннаго вниманія заслуживаетъ отношеніе разныхъ видовъ фосфорнокислой извести къ раствору средней лимонно—амміачной соли: свѣжеосажденная соль въ немъ растворяется легко, прокаленная—трудно; еще труднѣе растворяются фосфориты; апатиты же нерастворяются совсѣмъ.

Эту разницу въ свойствахъ фосфорнокислой извести объясняютъ измѣненіемъ молекулярнаго вѣса,—полимеризаціей: свѣжеосажденная и высушенная соль представляется мономеромъ; прокаленная, а равно соли давняго происхожденія, какъ фосфориты и апатиты, сутьполимеры, при чемъ чѣмъ древнѣе происхожденіе, тѣмъ полимеризація продвинулась дальше, вѣсъ частицы больше и растворимость въ слабыхъ растворителяхъ меньше.

Замѣчено довольно близкое соотношеніе между растворимостью въ лимоннокисломъ амміакѣ и усвояемостью различныхъ видовъ фосфорнокислой извести растеніями: свѣжеосажденная соль легко

растворяется въ лимонномъ амміакѣ и усвоятся растеніями такъ же легко, какъ растворимая въ водѣ кислая соль суперфосфатовъ ($CaH_4P_2O_8$) или полурастворимая $CaHPO_4$. Прокаленная, костяная зола и фосфориты чѣмъ труднѣе растворяются въ лимонномъ амміакѣ, тѣмъ труднѣе используются и растеніями. Сотношеніе между растворимостію въ лимонномъ амміакѣ и усвояемостію растеніями во многихъ случаяхъ оказалось настолько близкимъ, что реактивъ этотъ примѣняется теперь въ лабораторіяхъ для опредѣленія усвояемой растеніями фосфорной кислоты въ различныхъ фосфорнокислыхъ удобреніяхъ (суперфосфатахъ, томасовомъ шлакѣ и т. п.).

Полевые и лабораторные опыты съ различными русскими фосфоритами показали, что наиболѣе древніе изъ нихъ (кристаллическіе) подольскіе оказались наименѣе растворимыми въ лимоннокисломъ амміакѣ и почти неусвояемыми растеніями; другіе фосфориты какъ по растворимости, такъ и по усвояемости оказались стоящими въ слѣдующемъ порядкѣ: смоленскіе, рязанскіе и наконецъ курскіе. Но полнаго согласія какъ въ показаніяхъ различныхъ изслѣдователей, такъ и въ соотношеніяхъ между растворимостію, возрастомъ и усвояемостію, конечно, не было. Такъ напримѣръ: болѣе древніе (юрской формаціи) Костромскіе фосфориты оказались труднѣе растворимыми въ лимонномъ амміакѣ, но по полезному дѣйствію выше другихъ, болѣе молодыхъ и легче растворимыхъ фосфоритовъ.

Это несоотвѣтствіе между растворимостію, возрастомъ и усвояемостію можетъ быть зависитъ какъ отъ состава самихъ фосфоритовъ,—отъ присутствія въ нихъ тѣхъ или другихъ веществъ (углекислой извести, окиси желѣза), такъ и степени измельченія.

Относительно присутствія въ фосфоритахъ углекислой извести извѣстно, что она весьма сильно мѣшаетъ полезному дѣйствію ихъ на растенія, такъ какъ насыщая кислыя корневыя выдѣленія, тѣмъ самымъ уменьшаетъ ихъ способность растворять фосфорнокислую известь. Этимъ можно между прочимъ объяснить недѣятельность вятскихъ аморфныхъ и легко измельчаемыхъ фосфоритовъ. Въ лимонномъ амміакѣ такіе богатые углекислою известью фосфориты точно такъ же растворяются труднѣе бѣдныхъ (Патюрель и др.).

Присутстіе въ фосфоритахъ значительныхъ количествъ глинозема и особенно окиси и закиси желѣза весьма значительно понижаетъ ихъ удобрительное достоинство.



Не безъ вліянія, вѣроятно, остается присутствіе въ фосфоритахъ большаго или меньшаго количествъ органическаго вещества, очень чернаго и смолистаго, жирнаго на ощупь и несмачивающагося водою.

Весьма существенное вліяніе какъ на растворимость, такъ и на усвоямость фосфоритной муки оказываетъ тонина размола: чѣмъ мельче частицы, тѣмъ больше, относительно, ихъ поверхность соприкосновенія съ растворителями и корнями, тѣмъ значительнѣе дѣйствіе растворителей, легче взаимодѣйствіе и химическій обмѣнъ. Это подтверждено какъ лабораторными опытами (Мюнцъ), такъ вполнѣ ясно и опредѣленно выраженными результатами полевыхъ и культурныхъ опытовъ.

Въ виду этого фосфоритные заводчики старались приготовлять возможно тонкую муку просѣиваніемъ чрезъ шелковыя сита съ числомъ 100 и даже болѣе нитей въ вершкѣ, что конечно увеличиваетъ цѣнность муки. Приготовленіе столь тонкой муки изъ мелкозернистыхъ и однородныхъ костромскихъ фосфоритовъ не могло представлять большого затрудненія. Совсѣмъ другое дѣло приготовленіе тонкой муки изъ крупнозернистыхъ песчанистыхъ фосфоритовъ, каковы смоленскіе, рязанскіе, курскіе и др.: размолъ ихъ крайне затруднителенъ, жернова и другіе измельчающіе приборы изнашиваются очень быстро, отсѣвъ (отбросъ) очень значителенъ. Правда, въ отсѣвѣ остается гораздо больше твердыхъ кварцевыхъ зеренъ, чѣмъ фосфорнокислаго цемента и получающаяся мука (просѣвъ) оказывается болѣе богатой фосфорною кислотою, чѣмъ первоначальный матеріалъ процента на 3—4 $P_2O_5$, чаще же на два. Но обогащеніе не столь велико, чтобы имъ выкупались издержки производства; для хозяйствъ было бы гораздо выгоднѣе покупать необогащенную, но дешевую муку, тѣмъ болѣе, что фосфорнокислый цементъ несравненно быстрѣе измельчается, чѣмъ кварцевый балластъ, и слѣдовательно, тонина полезныхъ частицъ примѣрно была бы одинакова, какъ въ просѣянной, такъ и въ непросѣянной мукѣ. Но разъ одинъ заводчикъ началъ готовить тонкую муку, другимъ отставать отъ него было невозможно.

На большинствѣ заводовъ фосфориты предъ измельченіемъ

подвергались обжиганію въ кучахъ или въ особо устроенныхъ печахъ. Приготовленную изъ обоженныхъ фосфоритовъ муку называли даже особымъ именемъ „термо-фосфатъ". При обжиганіи разрушалось смолистое вещество и разрыхлялся фосфорнокислый цементъ вслѣдствіе выдѣленія воды и углекислаго газа изъ углекислой извести, чѣмъ облегчалось дальнѣйшее измельченіе. Но заводчики придавали этому обжиганію особое значеніе: термофосфатъ, будто бы, легче усвояется растеніями вслѣдствіе перехода фосфорнокислой извести въ болѣе растворимую форму. Дѣйствительно, по изслѣдованіямъ Грандо оказывается, что мука прокаленныхъ фосфоритовъ легче растворяется въ лимонномъ амміакѣ и, можно надѣяться, легче будетъ усвояться растеніями.

Но болѣе легкая усвояемость фосфорной кислоты изъ прокаленныхъ фосфоритовъ прямыми опытами не доказана.

Превращеніе фосфорнокислой извести въ легче растворимую форму при прокаливаніи фосфоритовъ объясняется тѣмъ, что окись кальція, образовавшаяся изъ углекислой соли, реагируетъ съ трехкальціевымъ фосфатомъ,, превращаетъ его въ основную четырехкальціевую соль (какъ въ томасовомъ шлакѣ). Но это послѣднее соединеніе непрочно: водою и углекислымъ газомъ въ почвахъ разлагается, превращается вновь въ углекислый кальцій и трехкальціевую соль, которая, какъ вновь образовавшаяся, должна относиться къ лимонному амміаку, какъ свѣжеосажденный фосфатъ.

Болѣе или менѣе значительное превращеніе трехкальціевой соли въ четырехкальціевую при прокаливаніи можетъ быть только при значительномъ содержаніи въ фосфоритѣ углекислой извести; для фосфоритовъ же бѣдныхъ ею прокаливаніе не можетъ произвести значительнаго измѣненія, не можетъ значительно повысить удобрительное достоинство муки, а между тѣмъ увеличитъ расходъ на приготовленіе и стоимость ея.

Для фосфоритовъ, богатыхъ кремнекислотою, прокаливаніе можетъ оказаться даже вреднымъ, такъ какъ нѣкоторое количество фосфорной кислоты можетъ быть при этомъ вытѣснено кремнекислотою, отъ чего произойдетъ потеря фосфора вслѣдствіе возстановленія углеродистымъ веществомъ; кромѣ того ортофосфорная соль можетъ отчасти превратиться въ пиросоль еще труднѣе растворимую и неусвояемую растеніями.



Наилучшее дѣйствіе фосфоритная мука оказываетъ на почвахъ кислыхъ, торфяныхъ. Результатъ приписывается растворяющему дѣйствію перегнойныхъ кислотъ (Грандо, Ульбрехтъ, Эйхгорнъ и др.). Присутствіе или внесеніе растворимыхъ нейтральныхъ солей, напр., каинита, гипса, еще болѣе усиливаетъ полезное дѣйствіе фосфорита. Объясняется это способностію перегнойныхъ кислотъ вытѣснять изъ солей минеральныя кислоты (HCl, $H_2SO_4$), которыхъ дѣйствіе на фосфориты несравненно сильнѣе кислотъ органическихъ. (Для растворенія одной части трехкальціевой соли требуется 8.8 частей гуминовой кислоты и только 0.6 сѣрной кислоты. Эйхгорнъ). Внесеніе углекислой извести полезное дѣйствіе фосфоритной муки можетъ свести на нуль.

Послѣ торфяниковъ наиболѣе сильное дѣйствіе фосфориты оказываютъ на давно заброшенныхъ и одичавшихъ земляхъ—ланды во Франціи, пустоши—у насъ. Но ланды и пустоши не представляютъ какого-либо особаго типа земель; у насъ (въ Смоленской, Могилевской, Тверской, Новгородской и др. губерніяхъ) пустоши—это заброшенныя, когда-то культурныя земли, или земли изъ подъ лѣса съ песчаною, глинистою, чаще же подзолистою почвами. Характеръ ихъ наичаще кислый и ему-то по всей вѣроятности нужно приписать благодѣтельное дѣйствіе фосфоритовъ. Предположеніе, что присутствующая въ подозлахъ гидратная кремнекислота наравнѣ съ перегнойными кислотами можетъ оказывать дѣйствіе на фосфориты, не оправдалось.

На другихъ почвахъ, напр. черноземахъ, дѣйствіе фосфоритовъ невѣрно, ненадежно. На мергелистыхъ и известковыхъ равно нулю.

Само собою разумѣется, что при полевыхъ опытахъ безрезультатность удобренія фосфоритами могла происходить еще и отъ того, что въ почвѣ было достаточно фосфорной кислоты: чаще же отъ того, что почва была истощена не по отношенію только къ фосфорной кислотѣ, но и къ другимъ питательнымъ элементамъ; кали, азоту.

Въ почвахъ нейтральныхъ дѣйствующимъ растворителемъ будетъ угольная кислота (утлекислая вода) — агентъ слабый и во всякомъ случаѣ болѣе слабый, чѣмъ свободныя гуминовыя кислоты торфяныхъ, болотныхъ и др. почвъ. Понятно, что на нейтральныхъ почвахъ дѣйствіе фосфоритовъ должно быть слабѣе.

Но кромѣ кислотъ въ почвахъ растворителями фосфороиз-

вестковой соли могутъ быть различныя среднія соли вслѣдствіе реакцій обмѣна. Наилучшими растворителями являются амміачныя соли, напримѣръ, амміачныя соли гуминовыхъ кислотъ.

Способствовать растворенію должны и соли минеральныхъ кислотъ, какъ то отчасти подтвердили опыты г. Шулова (изв. С.-Хоз. Института 1902 г. 165), а амміачныя [$NH_4NO_3$ и $(NH_4)_2SO_4$] опять-таки сильнѣе другихъ. Въ почвахъ же занятыхъ растеніями дѣйствіе солей должно быть даже больше, чѣмъ въ опытахъ съ чистыми растворами, такъ какъ ко вліянію прямого обмѣна между солями и фосфоритомъ присоединяется еще дѣйствіе кислотъ изъ физіологически кислыхъ солей, т.-е. изъ солей, основаніе которыхъ ($K_2O$,CaO и особенно аммоній) поглощаются растеніями, кислота же ($HCl$,$H_2SO_4$) остается.

Такъ какъ разныя среднія соли въ различныхъ, хотя и очень малыхъ количествахъ непремѣнно присутствуютъ во всякихъ почвахъ, то во всякихъ же почвахъ необходимо должны совершаться процессы обмѣна со внесенными фосфоритами, переходъ ихъ въ растворъ и усвоеніе растеніями, разумѣется—въ разнообразныхъ размѣрахъ въ зависимости какъ отъ количества, такъ и отъ качества ихъ (солей). Само собою разумѣется, что по причинѣ ничтожности содержанія такихъ солей въ почвахъ и вліяніе ихъ на усвояемость фосфоритовъ очень не велико, а присутствіемъ въ почвахъ свободныхъ основаній (водныя окиси желѣза и алюминія) и углекислыхъ извести и магнезіи благотворное вліяніе солей можетъ быть сведено и совсѣмъ на нуль.

Отсюда ясно, сколь разнообразно вліяніе различныхъ составныхъ частей почвы на фосфоритное удобреніе и сколь велика зависимость отъ почвы полезнаго дѣйствія ихъ.

Не въ меньшей зависимости усвояемость фосфорной кислоты фосфоритовъ находится и отъ самихъ растеній: на одной и той же почвѣ, при всѣхъ равныхъ условіяхъ, одни растенія могутъ использовать фосфоритное удобреніе въ значительныхъ размѣрахъ, другія—слабо, для третьихъ оно недоступно, безполезно.

По опытамъ Шрейбера въ сосудахъ съ суглинистой почвой, бѣдной усвояемою фосфорною кислотою и лишенной способности вліять на усвояемость фосфорита, фосфоритъ оказался весьма дѣятельнымъ подъ коноплею, крестоцвѣтными, горохомъ, викою и гречихою,—можетъ быть съ выгодою употребляемъ для удобренія этихъ растеній; на клеверъ и сераделлу дѣйствіе слабо и удобреніе невыгодно; употребленіе подъ злаки хлѣбные и кормовые, подъ табакъ, ленъ, морковь, свеклу, картофель, шпергель и маисъ не можетъ быть рекомендовано рѣшительно. (См. журналъ оп. агрономіи 1900, 416).



Почти тѣ же результаты получились въ опытахъ на сельскохоз. станціи при Лѣсномъ Институтѣ на супесчаномъ черноземѣ, и въ Моск. сельско-хоз. Институтѣ на разныхъ почвахъ и чистомъ пескѣ (съ добавкою всѣхъ другихъ питательныхъ веществъ), т.-е. что наибольшую способность использовать фосфорную кислоту фосфоритовъ проявили: на первомъ мѣстѣ — горчица и гречиха, которыя въ нѣкоторыхъ опытахъ дали результаты, мало отличные отъ нормальныхъ культуръ (съ фосфорной кислотой въ видѣ $K_2HPO_4$) или отъ культуръ съ томасъ-шлакомъ. Такую же высокую способность проявили конопля и въ нѣкоторыхъ опытахъ люпины. Озимая рожь въ нѣкоторыхъ опытахъ проявила тоже очень высокую способность, въ другихъ—небольшую, чѣмъ пшеница и ячмень и потому можетъ быть поставлена только на второмъ мѣстѣ съ горохомъ и свеклою. Еще болѣе слабую способность проявили картофель, овесъ и вика; наконецъ клеверъ, просо и ленъ оказались совсѣмъ лишенными этой способности (Хозяинъ 1900 г., 265; журналъ оп. агрономіи 1900, 289 и 637—659; Извѣстія С.-Хоз. Института 1906, II, 85—128).

Удача или неудача при полевыхъ опытахъ удобренія фосфоритною мукою зависѣла иногда не только отъ свойства почвы и способности растенія, подъ которое она вносилась, но еще иногда отъ времени внесенія и способа задѣлки. Наичаще фосфоритную муку высѣвали вмѣстѣ или вслѣдъ за посѣвомъ сѣмянъ и задѣлывали боронами; другими же мука вносилась заблаговременно и запахивалась глубже.

Обыкновенно муки вносились такія количества, чтобы на десятину приходилось 6 пудовъ фосфорной кислоты (количество, указанное Энгельгардтомъ и принятое какъ бы за норму); рѣдко употреблялись большія количества .Разумѣется, распредѣленіе такихъ малыхъ количествъ не могло быть производимо равномѣрно, и вообще частицы фосфорита оказывались въ почвѣ настолько разрѣженными (тысячныя доли процента фосфорной кислоты по отношенію къ вѣсу почвы), что использованіе его для растенія было почти

невозможно. Неудивительно, поэтому, что многіе опыты удобренія столь малыми количествами дали неблагопріятные результаты. При удобреніяхъ бо̀льшими количествами благопріятные результаты бывали чаще, но по дороговизнѣ муки оказывались обыкновенно маловыгодными или даже убыточными.

Были очень удачные опыты удобренія фосфоритною мукою растеній въ рядахъ, когда рядовыми сѣялками фосфоритная мука высѣвалась вмѣстѣ съ сѣменами. При такомъ способѣ и небольшія количества муки производили значительное дѣйствіе даже на черноземахъ, (въ Харьковской губ. въ опытахъ съ свекловицей).

Для увеличенія усвояемости фосфорной кислоты растеніями, или точнѣе—для перевода ея въ растворимое состояніе, были предложенія смѣшивать фосфоритную муку заблаговременно (компостировать) съ различными веществами. Наиболѣе простыми, доступными для большинства хозяйствъ, такими веществами будутъ: торфъ, навозъ и различные органическіе отбросы.

При смѣшеніи съ торфомъ и оставленіи на болѣе или менѣе продолжительное время разложеніе фосфоритовъ и образованіе въ нихъ одно-или двухкальцевыхъ солей ($CaH_4P_2O_8$ и $CaHPO_4$) производится присутствующими въ торфѣ кислотами. Въ зависимости отъ свойствъ и качествъ торфа, разложеніе фосфорита можетъ быть то бо̀льшимъ, то меньшимъ. Но что оно дѣйствительно бываетъ, доказано опытами Грандо, Эйхогорна, Бѣлецкаго и др.

Такіе же результаты достигаются при смѣшеніи съ различными отбросами, кислыми сами по себѣ, или развивающими кислоты при броженіи: виноградныя выжимки, свекловичная или картофельная мязга (съ сахарныхъ и крахмальныхъ заводовъ) и т. п.

При смѣшеніи съ навозомъ въ кучахъ, или при разбрасываніи фосфоритной муки въ хлѣвахъ и стойлахъ, должны дѣйствовать уже не кислоты, а амміачныя соли гуминовыхъ и угольной кислотъ. Что амміачныя соли дѣйствительно могутъ реагировать съ фосфорно-кислою известью фосфоритовъ, образуя фосфорно-амміачную или двойную фосфорно-амміачно-кальціевую соль и углекислый кальцій (въ случаѣ дѣйствія углеамміачной соли)—въ этомъ не можетъ быть сомнѣнія, но дѣйствіе это должно быть очень невелико по причинѣ малаго содержанія въ навозѣ амміачныхъ солей и по медленности и ограниченности реакціи. Отъ присутствія же въ фосфоритѣ углекислаго кальція дѣйствіе амміачныхъ солей будетъ еще слабѣе, такъ какъ онъ будетъ направлять реакцію въ обратную сторону.



Изъ другихъ способовъ переведенія фосфорной кислоты фосфоритовъ въ усвояемое состояніе на первомъ мѣстѣ нужно поставить превращеніе ихъ въ суперфосфатъ, а затѣмъ—въ преципитатъ и пр.

## Г. Суперфосфатъ,

### приготовленіе, составъ, свойства и примѣненіе.

Суперфосфатомъ называютъ удобрительный тукъ, приготовленный изъ костяной золы (чаще всего) или фосфорита чрезъ обработку ихъ сѣрною кислотою.

Сѣрной кислоты къ данному матеріалу, хорошо размельченному, прибавляютъ по разсчету такое количество, чтобы ея было достаточно для переведенія трехкальціевой соли въ однокальціевую:

$$Ca_3(PO_4)_2 + 2H_2SO_4 = 2CaSO_4 + Ca(H_2PO_4)_2,$$

и кромѣ того было бы достаточно для разложенія углекальціевой соли, для насыщенія окиси желѣза, алюминія, для разложенія силикатовъ и проч., если они присутствуютъ въ данномъ матеріалѣ. Слѣдовательно, составъ матеріала долженъ быть точно опредѣленъ предварительнымъ анализомъ.

Смѣшеніе съ кислотою производятъ въ чугунныхъ цилиндрахъ со вращающимся внутри валомъ, на которомъ спирально расположены мѣшалки. Въ одинъ конецъ постоянно вводится матеріалъ и сѣрная кислота, внутри цилиндра они перемѣшиваются, а съ другого конца выходитъ сырой суперфосфатъ.

Смѣшеніе съ сѣрной кислотой—операція не совсѣмъ безопасная вслѣдствіе брызгъ и выдѣленія ядовитаго фтористаго водорода. Для предохраненія отъ брызгъ рабочіе снабжаются особыми масками, а газы ($CO_2$, HF, иногда $H_2S$ и др.) отводятся особою трубою; чаще же операція производится на открытомъ воздухѣ.

Для приготовленія суперфосфата сѣрную кислоту употребляютъ не очень крѣпкую (камерную, 60% $H_2SO_4$), иначе происходитъ очень сильное разогрѣваніе, масса быстро отвердѣваетъ отъ об-

разованія гипса ($CaSO_4.2H_2O$) и полное смѣшеніе дѣлается невозможнымъ.

Въ случаѣ несовершеннаго смѣшенія и реакція между сѣрной кислотой и фосфорнокальціевою солью не протекаетъ вполнѣ по приведенному уравненію, а вмѣстѣ съ однокальціевою солью образуется и двукальціевая соль, и свободная фосфорная кислота:

$$Ca_3(PO_4)_2 + H_2SO_4 = CaSO_4 + 2CaHPO_4$$
$$Ca_3(PO_4)_2 + 3H_2SO_4 = 3CaSO_3 + 2H_3PO_4.$$

При очень плохомъ смѣшеніи можетъ остаться неразложенной не только часть трехкальціевой соли, но даже и часть углекислой извести.

При надлежащихъ количествахъ и при хорошемъ смѣшаніи реакція идетъ правильно, суперфосфатъ получается въ видѣ почти сухого порошка; недостаточно сухой—высушивается. Для этого сырой суперфосфатъ тонкимъ слоемъ раскладывается на щиты, которые по нѣскольку штукъ помѣщаются на вагонетки, вагонетки же вталкиваются въ особоустроенныя длинныя камеры (широкія трубы), со всѣхъ сторонъ обогрѣваемыя дымовыми ходами. Въ этихъ камерахъ навстрѣчу двигающимся вагонеткамъ течетъ нагрѣтый немного выше 100° воздухъ. Съ другого конца камеры вагонетки выходятъ уже съ сухимъ суперфосфатомъ.

Температура при высушиваніи не должна быть выше 120°, такъ какъ при этой температурѣ можетъ выдѣлиться вода изъ кислыхъ солей и образоваться пирофосфорная соль:

$$2CaHPO_4 - H_2O = Ca_2P_2O_7,$$

а при болѣе высокой температурѣ (ок. 200°) можетъ образоваться и метафосфорная соль:

$$Ca(H_2PO_4)_2 - 2H_2O = Ca(PO_3)_2.$$

Та и другая соль совершенно нерастворимы въ водѣ, не усвояются и растеніями.

При высушиваніи суперфосфатъ можетъ образовать комья и его приходится вновь перемалывать. Комьевъ образуется меньше при большемъ содержаніи гипса. Поэтому присутствіе въ матеріалѣ нѣкотораго количества (до 5%) углекислаго кальція хотя и невыгодно, потому что требуетъ лишней сѣрной кислоты, но оказывается полезнымъ, потому что масса суперфосфата получается болѣе рыхлой. Въ случаѣ отсутствія въ матеріалѣ углекислаго кальція, его прибавляютъ даже нарочно. Чтобы суперфосфатъ не слегался при храненіи, къ нему часто примѣшиваютъ индифферентныя вещества: трепелъ (инфузорную землю), каменноугольную золу и т. п.



Хотя для приготовленія суперфосфата берутъ матеріалы наиболѣе богатые фосфорною кислотою (костяную золу или высокопроцентный фосфоритъ), чтобы меньше тратить сѣрной кислоты, но суперфосфаты наичаще готовятъ бѣдные, обыкновенно съ 13—14%, рѣже съ 16—17% $P_2O_5$ именно примѣшиваніемъ постороннихъ индифферентныхъ веществъ. Цѣна около 50 коп. за пудъ.

Въ свѣже приготовленномъ суперфосфатѣ, вслѣдствіе трудности равномѣрнаго смѣшенія сѣрной кислоты съ матеріаломъ, бываетъ много свободной фосфорной кислоты наряду съ неизмѣненною еще трехкальціевою солью, а равно—двух-и однокальціевыя соли. Съ теченіемъ времени происходитъ взаимодѣйствіе между фосфорною кислотою и неизмѣненной трехкальціевой солью, количество растворимой фосфорной кислоты (солей) такимъ образомъ увеличивается:

$$Ca_3(PO_4)_2 + 4H_3PO_4 = 3Ca(H_2PO_4)_2.$$

Если же свободной фосфорной кислоты въ суперфосфатѣ было мало, то въ реакцію съ трехкальціевою солью можетъ вступить соль однокальціевая съ образованіемъ трудно растворимой двухкальціевой:

$$Ca_3(PO_4)_2 + Ca(H_2PO_4)_2 = 4CaHPO_4$$

и количество растворимой фосфорной кислоты (соли) уменьшится.

Уменьшеніе количества растворимой фосфорной кислоты и солей ея въ суперфосфатахъ можетъ происходить и отъ другихъ причинъ:

1) При сушкѣ выше 120° могутъ образоваться, какъ было указано раньше, нерастворимыя пиро- и мета-соли.

2) При продолжительномъ храненіи изъ растворимой фосфорнокальціевой соли могутъ образоваться нерастворимыя въ водѣ фосфорно-кислыя соли желѣза и алюминія, если въ матеріалѣ было много глинозема и окиси желѣза:

$$3Ca(H_2PO_4)_2 + Fe_2(SO_4)_3 = 3CaSO_4 + 2Fe(H_2PO_4)_3.$$

Послѣдняя соль, какъ непрочная, распадается съ образованіемъ средней соли и свободной фосфорной кислоты:

$$Fe(H_2PO_4)_3 = FePO_4 + 2H_3PO_4.$$

Такая же соль получится и глиноземная, если глиноземъ и окись желѣза при приготовленіи суперфосфата успѣли перейти въ сѣрнокислыя соли.

3) Образованіе нерастворимыхъ солей возможно (хотя несравненно медленнѣе) и прямо при взаимодѣйствіи одноме таллической известковой соли съ окисью желѣза и глиноземомъ:

$$2Ca(H_2PO_4)_2 + Fe_2O_3 = 2FePO_4 + 2CaHPO_4 + 3H_2O$$

4) Переходъ однокальціевой соли въ двухъ и даже трехкальціевую соль несравненно легче можетъ происходить въ почвахъ отъ водныхъ окисей алюминія и желѣза и особенно отъ углекислой извести:

$$Ca(H_2PO_4)_2 + Fe(OH)_3 = FePO_4 + CaHPO_4 + 3H_2O$$
$$3Ca(H_2PO_4)_2 + 4Al(OH)_3 = 4AlPO_4 + Ca_3(PO_4)_2 + 12H_2O$$
$$Ca(H_2PO_4)_2 + CaCO_3 = 2CaHPO_4 + H_2O + CO_2$$
$$Ca(H_2PO_4)_2 + 2CaCO_3 = Ca_3(PO_4)_2 + 2H_2O + 2CO_2.$$

5) Наконецъ, одноме таллическая соль подъ вліяніемъ воды превращается въ двуме таллическую соль:

$$Ca(H_2PO_4)_2 = CaHPO_4 + H_3PO_4$$

именно, если на одну часть соли приходится менѣе 200 частей воды. (При нагрѣваніи та же реакція происходитъ и при бо́льшихъ количествахъ воды). Очевидно, что такой переходъ долженъ совершаться и въ почвахъ; онъ же, повидимому, происходитъ и безъ участія воды при храненіи суперфосфатовъ.

Всѣ перечисленные переходы фосфорной кислоты изъ формы легко растворимой въ соли нерастворимыя называются *ретроградаціей*.

Прежде, когда удобрительное дѣйствіе суперфосфата приписывали исключительно растворимой фосфорной кислотѣ (свободной и однокальціевой соли ея) и по ней только расцѣнивали достоинство суперфосфатовъ, ихъ приготовляли изъ возможно чистыхъ матеріаловъ, не содержащихъ окиси желѣза и глинозема, почти исключительно—изъ костяной золы.



Въ настоящее время, когда многочисленными опытами, какъ лабораторными въ горшкахъ, такъ и полевыми, съ несомнѣнностью доказана одинаковая усвояемость растеніями и, слѣдовательно,—равноцѣнность фосфорной кислоты какъ растворимой въ водѣ (свободной и однокальціевой соли), такъ и растворимой въ лимонномъ амміакѣ (въ видѣ двукальціевой и свѣже образовавшихся трехкальціевой и даже желѣзной и глиноземной солей, т.-е. ретроградировавшей),—составъ матеріала уже не имѣетъ такого большого значенія. А поэтому суперфосфаты приготовляютъ какъ изъ костей, такъ и изъ фосфоритовъ, а равно и изъ апатитовъ, нѣкоторыхъ видовъ гуано (бакеръ, сомбреро, мальденъ, мехильонъ и др.), но все же заботятся, чтобы содержаніе окиси желѣза въ матеріалѣ не было велико,—не превышало 2—3%, самое большее 4%.

Суперфосфаты, приготовленные изъ пареной костяной муки и гуано, содержатъ значительное количество легко усвояемаго азота (изъ костяной муки до 2—2½ %, изъ перуанскаго гуано до 7%), что и принимается во вниманіе при расцѣнкѣ и анализѣ.

Для приготовленія суперфосфатовъ употребляется сѣрная кислота нечистая, приготовленная обыкновенно изъ колчедана. Такая кислота нерѣдко содержитъ мышьяковистую кислоту, вредную для растеній. Отсутствіе ея въ суперфосфатѣ должно быть доказано при помощи сѣроводорода, для чего пробу матеріала (5—10 гр.) въ теченіе 10—15 минутъ нагрѣваютъ на водяной банѣ съ слабою соляною кислотою, не содержащею, конечно, мышьяка, растворъ разводятъ водою, отфильтровываютъ и при нагрѣваніи до 60 — 80° пропускаютъ слабую струю сѣрнистаго водорода: не должно быть желтаго осадка.

Или: около 2-хъ граммовъ суперфосфата въ большой пробиркѣ обливаютъ небольшимъ количествомъ слабой, совершенно чистой соляной кислоты, бросаютъ туда же кусочекъ чистаго цинка, отверстіе пробирки затыкаютъ ватой (для задержанія брызгъ), поверхъ которой помѣщаютъ кружокъ пропускной бумаги, смоченной крѣпкимъ растворомъ азотнокислаго серебра, и оставляютъ въ темномъ мѣстѣ на часъ. Въ случаѣ появленія на бумажкѣ пятна, нужно произвести провѣрочный опытъ на чистоту цинка и соляной кислоты точно такимъ же образомъ, только безъ прибавки суперфосфата.

## Д. Двойной суперфосфатъ.

Для уменьшенія расходовъ по перевозкѣ (на единицу вѣса фосфорной кислоты) готовятся такъ-называемые двойные суперфосфаты, содержаніе 40—45% $P_2O_5$. Для ихъ приготовленія одну порцію фосфорита обрабатываютъ сѣрною кислотою въ такомъ количествѣ, чтобы большая часть фосфорной кислоты оказалась свободною. Ее извлекаютъ водою (отфильтровываютъ отъ гипса), растворъ сгущаютъ и имъ обрабатываютъ новую порцію того же матеріала или чаще—костяной золы. Свободная фосфорная кислота переводитъ при этомъ трехкальціевую соль въ одноквальціевую:

$$Ca_3(PO_4)_2 + 4H_3PO_4 = 3Ca(H_2PO_4)_2.$$

Такой суперфосфатъ содержитъ очень немного гипса. Цѣна около 1 р. 50—1 р. 60 за пудъ.

Наилучшее дѣйствіе суперфосфаты оказываютъ на зерновые хлѣба, затѣмъ на корнеплоды (свеклу и др.). На бѣдныхъ поляхъ, истощенныхъ, лучше дѣйствуютъ совмѣстно съ азотистыми удобреніями.

Не пригодны суперфосфаты для почвъ торфяныхъ и вообще кислыхъ, а равно для слишкомъ легкихъ, песчанистыхъ и сухихъ, особенно въ засушливые годы (вредное дѣйствіе кислотности).

Вносятся въ количествѣ 2 пудовъ фосфорной кислоты на десятину, обыкновенно за нѣсколько времени до посѣва, и запахиваются. Не годятся для поверхностнаго удобренія. На песчанистыхъ почвахъ лучше вносить небольшими порціями, но чаще, и предъсамымъ посѣвомъ, такъ какъ фосфорная кислота можетъ быть вымыта изъ такихъ почвъ дождями.

## Е. Преципитатъ, осажденный фосфатъ.

На второмъ мѣстѣ послѣ суперфосфатовъ должно стоять превращеніе фосфоритовъ въ осажденные фосфаты, или преципитаты. Превращеніе состоитъ въ томъ, что грубо измельченный фосфоритъ смѣшивается съ слабою соляною кислотою въ деревянныхъ, осмоленныхъ ящикахъ, или вырытыхъ въ землѣ и обложенныхъ



песчаникомъ бассейнахъ при подогрѣваніи паромъ, проходящимъ по трубамъ, уложеннымъ по дну ящика, или прямо впускаемымъ въ массу. При этомъ прежде всего разлагается углекислый кальцій, а за нимъ уже фосфорнокислый кальцій, при чемъ, смотря по количеству соляной кислоты, въ растворъ перейдетъ или фосфорная кислота съ хлористымъ кальціемъ, или съ примѣсью нѣкотораго количества однокальціевой соли:

$$Ca_3(PO_4)_2 + 6HCl = 3CaCl_2 + 2H_3PO_4$$
$$Ca_3(PO_4)_2 + 4HCl = 2CaCl_2 + Ca(H_2PO_4)_2.$$

Въ растворъ перейдетъ и нѣкоторое количество окиси желѣза и глинозема.

Растворъ, послѣ отстаиванія, отдѣляется отъ осадка (песокъ, глина, фтористый кальцій, силикаты и пр.) и насыщается известью или мѣломъ почти до нейтральной реакціи. Осадокъ будетъ состоять главнымъ образомъ изъ двухкальціевой съ большею или меньшею примѣсью трехкальціевой соли, а также нѣкотораго количества фосфорнокислыхъ солей желѣза и алюминія, если въ фосфоритѣ было много окиси желѣза и глинозема и они успѣли перейти въ растворъ при обработкѣ фосфорита соляною кислотою.

Осадокъ фосфорнокислыхъ солей („преципитатъ“) отдѣляется отъ раствора $CaCl_2$, промывается и осторожно высушивается.

Промываніе должно производить до возможно полнаго удаленія хлористаго кальція, такъ какъ эта соль очень вредна для растеній и по своей жадности къ водѣ сильно мѣшаетъ высушиванію.

Высушиваніе должно производиться съ крайней осторожностью (не выше 100°), что бы не лишить фосфорнокислую известь способности растворяться въ лимонномъ амміакѣ и усвояться растеніями.

По высушиваніи преципитатъ представляетъ наиболѣе богатое фосфорною кислотою удобреніе—до 40% $P_2O_5$, ($Ca_3P_2O_8$ содержитъ 45.9% $P_2O_5$, $CaHPO_4.2H_2O$ — 41.3% $P_2O_5$), но обычно 30—35%. Преципитатъ такого состава можетъ быть приготовленъ изъ бѣдныхъ песчанистыхъ фосфоритовъ, лишь бы они не содержали много углекислаго кальція, окиси желѣза и глинозема, ибо въ такомъ случаѣ много потратится даромъ соляной кислоты и преципитатъ будетъ содержать много фосфорно-желѣзной и глиноземной солей, считающихся вредными, такъ какъ послѣ высушиванія онѣ трудно усвояются растеніями.

Кромѣ того, при приготовленіи преципитата нѣтъ нужды въ тонкомъ измельченіи фосфорита, что опять-таки очень большое значеніе имѣетъ для песчанистыхъ, трудно измельчаемыхъ фосфоритовъ.

Но помимо того, что приготовленіе преципитата гораздо мѣшкотнѣе приготовленія суперфосфата (отстаиваніе, отдѣленіе жидкости отъ осадковъ, промываніе, высушиваніе), оно можетъ быть выгодно только при дешевизнѣ соляной кислоты, т.-е. тамъ, гдѣ соляная кислота является побочнымъ продуктомъ, какъ при приготовленіи соды по способу Леблана. У насъ же, гдѣ соляная кислота дороже сѣрной, такъ какъ приготовляется нарочно, и сульфатъ ($NaHSO_4$) является отбросомъ, приготовленіе преципитата будетъ обходиться очень дорого.

Къ тому же, хотя свѣжеосажденная фосфорнокислая известь легко растворяется въ лимонномъ амміакѣ и считается такъ же легко усвояемою растеніями, какъ и растворимая въ водѣ однокальціевая соль, но въ полевыхъ опытахъ дѣйствіе ея въ однихъ случаяхъ было такъ же хорошо и даже лучше, чѣмъ суперфосфата, въ другихъ—хуже. Очевидно, что въ разныхъ случаяхъ въ значительной мѣрѣ обнаруживалось вліяніе почвъ. Преципитатъ долженъ дѣйствовать лучше суперфосфата на почвахъ кислыхъ, особенно въ засушливые годы, такъ какъ суперфосфатъ увеличиваетъ и безъ того неблагопріятныя для растеній свойства такихъ почвъ; но на мергелистыхъ почвахъ суперфосфатъ долженъ дѣйствовать лучше преципитата.

Косвеннымъ образомъ, благопріятно или отрицательно, на результатъ должны вліять присутствующіе: въ суперфосфатѣ—гипсъ, а въ преципитатѣ—хлористый кальцій, если онъ не вполнѣ отмытъ.

## Ж. Виборгъ-фосфатъ.

Наконецъ, для переведенія фосфорной кислоты фосфоритовъ въ растворимое состояніе можно примѣнять сплавленіе фосфоритной муки съ содой (лучше съ поташомъ). При этомъ фосфорная кислота должна перейти въ фосфорнощелочную соль:

$$Ca_3(PO_4)_2 + 3Na_2CO_3 = 3CaCO_3 + 2Na_3PO_4.$$



Способъ можетъ быть примѣненъ только къ очень богатымъ фосфоритамъ, какъ подольскіе, а предложенъ собственно для апатитовъ Виборгомъ въ Швеціи, при чемъ при накаливаніи до 900—$1000_0$ происходитъ будто бы такая реакція съ апатитомъ: $9CaO.3P_2O_5.CaF_2 + 3Na_2CO_3 = 2NaF + 3CO_2 + 2Na_2O.10Ca\,O3P_2O_5$, т.-е. образуется фтористый натрій и четырехметаллическій натрово-известковый фосфатъ, подобный тому, какой находится въ Томасовомъ шлакѣ ($4CaO.P_2O_5$).

Фосфатъ Виборга не растворяется въ водѣ, но до 95% всей содержащейся въ немъ фосфорной кислоты (23%) растворяется въ лимонномъ амміакѣ (въ Томасовомъ шлакѣ доля растворимой въ лимонномъ амміакѣ фосфорной кислоты меньше, именно не болѣе 80—85% отъ вѣса всей кислоты). Въ почвахъ виборгъ-фосфатъ долженъ разлагаться съ образованіемъ угленатровой, углекальціевой и фосфарнокальціевой солей.

По опытамъ проф. Нильсона, дѣйствіе Виборгъ-фосфата на растенія (овесъ, горохъ, свекловицу) оказалось совершенно одинаковымъ съ шлакомъ Томаса.

Былъ ли примѣненъ способъ Виборга къ фосфоритамъ, неизвѣстно. Но, оставляя въ сторонѣ техническую сторону дѣла и стоимость производства, можно думать, что сильно щелочной фосфатъ можетъ оказаться во многихъ случаяхъ гибельнымъ для растеній, какъ отъ присутствія угленатровой соли и еще болѣе —отъ присутствія фтористаго и кремнекислаго натрія въ случаѣ сплавленія съ содой богатаго фтористымъ кальціемъ и пескомъ матеріала.

## Анализъ фосфоритовъ и апатитовъ.

При анализѣ фосфоритовъ изъ естественныхъ обнаженій, изъ раскопокъ или розсыпей по берегамъ и ложу овраговъ и рѣкъ могутъ быть два положенія: или всѣ куски на взглядъ болѣе или менѣе одинаковы и для анализа нужно приготовить изъ нихъ среднюю пробу; или, что случается чаще, куски неодинаковы и нужно анализомъ отдѣлить болѣе богатые фосфорною кислотою отъ бѣдныхъ.

Въ послѣднемъ случаѣ куски сортируются по внѣшнему виду въ расколѣ: напр. темные отбираются отдѣльно отъ свѣтлыхъ,

крупнозернистые отъ мелкозернистыхъ; изъ тѣхъ и другихъ набирается средняя проба. Для этого отъ нѣсколькихъ одинаковыхъ кусковъ отбивается молоткомъ по нѣкоторой части ($^1/_4$—$^1/_8$ наглазъ). Всѣ отбитые кусочки превращаются въ грубый порошокъ въ чугунной ступкѣ. Порошокъ высыпается на глянцевую бумагу тонкимъ слоемъ, магнитомъ освобождается отъ частичекъ чугуна (при очень твердыхъ песчанистыхъ фосфоритахъ) и въ виду неоднородности порошка — отъ него берется навѣска не менѣе 10 граммовъ.

Въ случаѣ, если для изслѣдованія присланъ одинъ кусокъ, то, разбивши часть его на мелкіе кусочки, для анализа взять два-три изъ нихъ, тоже не менѣе 10 граммовъ. Превращать въ порошокъ весь кусокъ или большую часть его, по причинѣ твердости, очень затруднительно, да и не нужно. При анализѣ фосфоритной муки достаточно взять 5 граммовъ.

Навѣска обливается царской водкой (60 куб. сант. соляной кислоты, 40 азотной обыкновенныхъ реактивныхъ на 10 гр. фосфорита) въ высокомъ коническомъ стаканѣ, прикрытомъ часовымъ стекломъ (или лучше—вставить въ отверстіе воронку) для предохраненія отъ уноса брызгъ при выдѣленіи газовъ.

По окончаніи вспѣниванія отъ выдѣленія углекислаго газа (при богатыхъ углекислыми солями фосфоритахъ), стаканъ на сѣткѣ или асбестовой пластинкѣ нагрѣваютъ сначала слабо (сильное вспѣниваніе), а затѣмъ до кипѣнія; кипятятъ (не сильно) не менѣе получаса для полнаго растворенія и для окисленія углеродистыхъ веществъ.

Затѣмъ снимаютъ съ огня, разбавляютъ примѣрно двойнымъ или равнымъ количествомъ воды, даютъ отстояться, фильтруютъ, нерастворимый остатокъ собираютъ на фильтръ изъ шведской бумаги и промываютъ сначала весьма слабой соляной кислотой, подъ конецъ—чистой водой; остатокъ (песокъ, глина, нерастворимые минералы) прокаливаютъ и взвѣшиваютъ. Фильтратъ собираютъ въ литровую колбу (при навѣскѣ въ 5 гр. въ полулитровую), доводятъ растворъ до черты, тщательно перемѣшиваютъ и для отдѣльныхъ опредѣленій берутъ части раствора свѣренными пипетками.

Если не имѣютъ въ виду опредѣлять количества нерастворимыхъ веществъ, растворъ вмѣстѣ съ осадкомъ (послѣ кипяченія)



чрезъ воронку перемѣщаютъ въ измѣрительную колбу, разбавляютъ водою до черты съ прибавкою нѣкотораго количества соляной кислоты для предотвращенія осажденія основныхъ желѣзныхъ и глиноземныхъ солей въ случаѣ, если большая часть царской водки испарилась при кипяченіи. Затѣмъ доводятъ до черты, перемѣшиваютъ и фильтруютъ чрезъ складчатый (плоеный) фильтръ. Фильтратъ не долженъ казаться бурымъ и мутнымъ: муть рѣдко бываетъ отъ прошедшихъ тонкихъ глинистыхъ частяцъ, чаще отъ образованія основныхъ солей при недосточныхъ количествахъ соляной кислоты и отъ сильнаго разбавленія водою.

Если фильтратъ буроватъ и мутенъ, необходимо его нѣсколько подвыпарить, обратно перелить въ ту же колбу, туда же бросить фильтръ, прибавить соляной кислоты до исчезновенія буроватости, довести водою до черты, перемѣшать и фильтровать.

Опредѣленіе фосфорной кислоты дѣлается тѣми же способами, какъ и при анализѣ костяной муки (стр. 21-25), при чемъ при молибденовомъ способѣ требуется предварительное удаленіе кремнекислоты и соляной кислоты многократнымъ выпариваніемъ взятой порціи со слабою азотною кислотою.

При опредѣленіяхъ цитратнымъ методомъ или по способу Памбертона выдѣленія кремнекислоты не требуется.

Опредѣленіе углекислоты производится вѣсовымъ способомъ, какъ при опредѣленіи въ почвахъ. Навѣска, смотря по содержанію ея по предварительной пробѣ съ соляною кислотою, отъ 5 до 10 гр.

Опредѣленія желѣза, глинозема, извести и магнезіи производятся по тѣмъ же способамъ, что и при костяной мукѣ (стр. 26).

Для скораго опредѣленія желѣза, глинозема и извести рекомендуется слѣдующій способъ: 10 gr. матеріала растворить въ соляной кислотѣ при кипяченіи и разбавить водой до 500 куб. с. 50 куб. с. этого раствора выпарить до половины въ стаканчикѣ и къ горячей еще жидкости прибавить 10 куб. с. крѣпкой сѣрной кислоты, разведенной пятью частями воды, тщательно перемѣшать, прибавить 150 куб. с. абсолютнаго алкоголя, еще разъ перемѣшать и оставить не менѣе какъ на 3 часа.

Отсѣвшій сѣрнокислый кальцій перенести на фильтръ и промывать абсолютнымъ спиртомъ до тѣхъ поръ, пока взятая проба

фильтрата (10 капель), разбавленная такимъ же количествомъ воды, перестанетъ окрашиваться въ красный цвѣтъ отъ прибавленія метилъ-оранжа.

Фильтратъ собираютъ въ колбу и по окончаніи промыванія отгоняютъ спиртъ, остатокъ переливаютъ въ стаканъ и въ случаѣ присутствія органическихъ веществъ разрушаютъ ихъ бромомъ съ соляною кислотою. Затѣмъ слабо пересыщаютъ амміакомъ, избытокъ котораго сполна выгоняютъ кипяченіемъ, иначе къ осадку можетъ примѣшаться нѣкоторое количество магнезіи.

Осѣвшіе отъ амміака фосфорнокислые жилѣзо и алюминій собираютъ на фильтръ и промываютъ горячей водой такъ, чтобы осадокъ не перемѣшивался. Еще лучше промывать водой съ небольшой прибавкой нейтральнаго азотнокислаго амміака. Этимъ путемъ достигается полное промываніе и фильтратъ получается совершенно свѣтлый.

Если осадокъ фосфорнокислыхъ желѣза и глинозема малъ, то его прямо прокаливаютъ и взвѣшиваютъ, при чемъ половину вѣса полагаютъ на фосфорную кислоту, а другую на глиноземъ и окись желѣза.

Если же осадокъ достаточно великъ, то его, еще влажный, растворяютъ въ соляной кислотѣ и растворъ дѣлятъ пополамъ. Въ одной половинѣ опредѣляютъ сумму $AlPO_4$ и $FePO_4$, осаждая ихъ при кипяченіи амміакомъ въ ничтожномъ избыткѣ и взвѣшивая. Въ другой половинѣ опредѣляютъ желѣзо титрованіемъ хамелеономъ: растворъ выпариваютъ почти досуха съ крѣпкой сѣрной кислотой (2—3 куб. с.) въ фарфоровой чашкѣ для удаленія соляной кислоты, возстановляютъ цинкомъ въ колбочкѣ съ клапаномъ и титруютъ, какъ описано при анализѣ почвъ (стр. 102). Умножая найденное количество желѣза на 2,697, узнаютъ количество $FePO_4$, а по вычитаніи его изъ суммы, узнаютъ количество $AlPO_4$. Количество $Al_2O_3$ опредѣлится чрезъ умноженіе $AlPO_4$ на 0.418.

Опредѣленіе извести. Осадокъ сѣрнокислаго кальція можно снять съ фильтра, переложить въ платиновую чашку, сверхъ осадка положить фильтръ, высушить осторожнымъ нагрѣваніемъ, а затѣмъ осторожно прокалить до постояннаго вѣса. Сѣрнокислый кальцій не гигроскопиченъ, такъ что его можно взвѣшивать въ



открытой чашкѣ. Умножая вѣсъ его на 0. 4118, узнаютъ количество извести (CaO).

Въ фильтратѣ же отъ фосфорнокислыхъ желѣза и алюминія, сгущенномъ до небольшого объема, прибавкою амміака ($^1/_3$) можно вызвать осажденіе фосфорнокислой амміакъ-магнезіи при продолжительномъ стояніи. Съ осадкомъ поступаютъ какъ при опредѣленіи MgO въ почвахъ (стр. 109).

Опредѣленіе фтора очень затруднительно и хлопотливо. Вещество (фосфоритъ, апатитъ, преципитатъ) предварительно тщательно измельчается и высушивается при 150—170°, а если содержитъ органическое вещество, то и прокаливается для его сжиганія при полномъ доступѣ воздуха. Суперфосфатъ (отвѣшенное количество) въ платиновой чашкѣ смѣшивается съ известковымъ молокомъ до ясно щелочной реакціи, выпаривается досуха на пару, высушивается и прокаливается. Затѣмъ матеріалъ тщательно перемѣшивается съ тонко-перетертыъ порошкомъ горнаго хрусталя или кварцеваго песка, предварительно прокипяченнаго съ крѣпкою сѣрною, затѣмъ соляною кислотами, промытаго и прокаленнаго. Смѣсь посредствомъ воронки пересыпается въ колбу емкостью 250—300 куб. с., остатки изслѣдуемаго вещества изъ чашки или ступки смываются порошкомъ кварца въ такомъ количествѣ, чтобы его было разъ въ 15 — 20 больше, чѣмъ изслѣдуемаго вещества. Колба затыкается каучуковой пробкой съ 3-мя отверстіями, изъ которыхъ въ одно вставляется воронка съ краномъ, въ другое—трубка, доходящая почти до дна; чрезъ нее пропускается въ колбу очищенный и совершенно сухой воздухъ изъ газометра *); въ 3-е отверстіе вставляется газоотводная трубочка.

Эта трубочка сочленяется съ двумя U—образными трубками: 1-я пустая, вторая наполнена кусочками пемзы, пропитанными мѣднымъ купоросомъ и прокаленными. Эти трубки назначаются для задержанія уносимой токомъ воздуха сѣрной кислоты, а также—хлористаго водорода въ случаѣ присутствія хлора въ изслѣдуемомъ матеріалѣ. Приборъ заканчивается внизъ направленной прямой

*) Воздухъ пропускается сначала чрезъ стклянку съ щелочнымъ растворомъ хамелеона, затѣмъ послѣдовательно чрезъ стклянки съ крѣпкою сѣрною кислотою, натристою известью и съ кусочками сплавленнаго хлористаго кальція.

трубкой съ расширеніемъ на концѣ (напр., изъ перерѣзанной пополамъ пипетки). Эта послѣдняя трубка своею расширенной частію погружается въ ртуть (въ стаканѣ); поверхъ ртути *потомъ* наливается вода.

Всѣ части прибора должны быть хорошо высушены нагрѣваніемъ до 170° въ сушильномъ шкафу; каучуковыя пробки и смычки должны продолжительное время до употребленія пролежать въ эксикаторѣ надъ фосфорнымъ ангидридомъ.

Самое опредѣленіе фтора производится такимъ образомъ. Въ колбу съ веществомъ посредствомъ воронки съ краномъ вливаютъ 50—60 куб. с. совершенно чистой и безводной сѣрной кислоты (моногидратъ) *), легкимъ побалтываніемъ кислоту перемѣшиваютъ съ веществомъ, опускаютъ колбу въ желѣзную чашку съ легкоплавкимъ сплавомъ (сплавъ Вуда) и начинаютъ подогрѣвать, измѣряя температуру сплава термометромъ, и въ то же время начинаютъ пропускать чрезъ приборъ слабый токъ воздуха. Температуру бани доводятъ до 150—160°.

При дѣйствіи сѣрной кислоты на смѣсь фторъ содержащаго матеріала съ кремнеземомъ образуется летучій фтористый кремній:

$$CaF_2 + H_2SO_4 = CaSO_4 + 3\,HF.$$
$$4HF + SiO_2 = 2\,H_2O + SiF_4,$$

который и уносится токомъ воздуха. Въ соприкосновеніи же съ водою фтористый кремній разлагается и образуетъ кремнефтористоводородную кислоту и кремнекислоту въ видѣ студня:

$$3\,SiF_4 + 3\,H^2O = 2\,H_2SiF_6 + SiO_2H_2O$$

Чтобы кремнекислота не засорила отверстія выводной трубочка, конецъ ея дѣлается сильно расширеннымъ и опускается въ ртуть, на которую уже потомъ наливается вода. Для предотвращенія возможности улетучиванія фтористаго кремніявъ въ воздухъ, къ водѣ совѣтуютъ прибавлять отвара мыльнаго корня (saponaria offic); отъ него

*) Для освобожденія отъ могущей быть въ сѣрной кислотѣ воды, кислоту въ платиновой чашкѣ въ хорошей вытяжкѣ кипятятъ до тѣхъ поръ, пока не улетучится около половины кислоты. Для облегченія кипѣнія можно прибавить около грамма совершенно чистой сѣры. Охлаждать подъ колоколомъ надъ сѣрною кислотою.



жидкость пѣнится и въ образующихся пузырькахъ задерживаются воздухъ съ уносимымъ фтористымъ кремніемъ.

Нагрѣваніе колбы продолжается не менѣе получаса, послѣ чего еще около часа пропускаютъ медленный токъ воздуха. Затѣмъ титруютъ нормальнымъ растворомъ ѣдкаго кали съ фенолъфталеиномъ въ качествѣ индикатора. 1 куб. с. KHO отвѣчаетъ 1,9 милиграммамъ фтора.

Чтобы убѣдиться въ полнотѣ выдѣленія фтора, мѣняютъ трубку съ расширеніемъ и пріемникъ съ водою и ртутью, повторяютъ нагрѣваніе колбы около $^1/_4$ часа и пропусканіе воздуха около $^1/_2$ часа и помощію $^1/_{10}$ норм. кали опредѣляютъ прибавку кремнефтористоводородной кислоты.

## Анализъ суперфосфатовъ и преципитатовъ.

Опредѣленіе влажности: 5—10 гр. матеріала сушатъ при 100° 3 часа.

Опредѣленіе растворимой фосфорной кислоты (свободная и въ видѣ однокальціевой соли): 20 гр. суперфосфата обливаютъ въ литровой колбѣ 800 куб. с. воды (при малыхъ количествахъ воды изъ однокальціевой соли можетъ образоваться труднорастворимая двукальціевая соль, см. стр. 56, II.), сильно взбалтываютъ въ теченіе $^1/_2$ часа (при помощи механическихъ приборовъ), дополняютъ водою до черты, отфильтровываютъ чрезъ складчатый фильтръ, берутъ пипеткой по 50 куб. с, (=1 гр.) и опредѣляютъ $P_2O_5$ молибденовымъ или цитратнымъ методомъ, или по Памбертону (стр. 22 и 24, II).

При сильно слежавшихся суперфосфатахъ взбалтыванія въ колбѣ недостаточно; необходимо навѣску (20 gr.) въ большой ступкѣ съ 800 куб. с. воды растирать пестикомъ столько времени, чтобы не осталось комочковъ. Затѣмъ посредствомъ воронки слить въ литровую колбу, остатокъ изъ ступки смыть туда же, тщательно переболтать и фильтровать. Первыя порціи фильтрата, какъ содержащія меньше растворимыхъ веществъ (вслѣдствіе задержанія ихъ бумагою) отбросить.

При двойныхъ суперфосфатахъ до осажденія молибденовымъ аммоніемъ взятую порцію раствора слѣдуетъ прокипятить съ азот-

ною кислотою (10 куб. с. крѣпкой $HNO_3$ на 25 к. с. раствора) для перевода въ ортофосфорную кислоту находящихся въ такихъ суперфосфатахъ иногда довольно значительныхъ количествъ пирофосфорной кислоты. То же самое нужно сдѣлать при суперфосфатахъ, содержащихъ органическое вещество (приготовленныхъ изъ костяной муки или изъ фосфоритовъ).

Опредѣленіе свободной фосфорной кислоты: 50 куб. с. воднаго раствора (=1 гр. суперфосфата) въ конической колбѣ разводятъ водою до 100 куб. с., прибавляютъ 2—3 капли воднаго раствора метилъ-оранжа (1 : 1000) и титруютъ растворомъ ѣдкаго натра до исчезновенія красной окраски и появленія желтой. Перемѣна окраски наступаетъ тотчасъ, какъ вся фосфорная кислота превратится въ одноме таллическую соль: $H_3PO_4 + NaOH = NaH_2PO_4 + H_2O$. Для достиженія тождественности условій установку титра ѣдкаго натра слѣдуетъ производить по раствору чистой фосфорной кислоты, при чемъ всегда дотитровывать щелочью (до исчезновенія красной окраски), а не наоборотъ. 1 куб. с. $^1/_{10}$ норм. $NaOH = 0{,}098$ g. $H_3PO_4$.

Опредѣленіе лимоннорастворимой фосфорной кислоты (въ видѣ двухкальціевой соли и въ видѣ вновь образовавшейся трехкальціевой *„ретроградировавшей“* ф. к.) производится или по Вагнеру, или по Петерману.

По Вагнеру 5 гр. суперфосфата или преципитата въ ступкѣ растираютъ съ слабымъ растворомъ лимоннокислаго амміака, содержащимъ нѣкоторое количество свободной лимонной кислоты *), сливаютъ тонкія частицы въ полулитровую колбу, повторяютъ растираніе и сливаніе до тѣхъ поръ, пока все не будетъ перенесено въ колбу, доливаютъ растворомъ лимоннокислаго амміака до черты, взбалтываютъ въ теченіе 18 часовъ при обыкновенной температурѣ (механическаго взбалтыванія достаточно въ продолженіе 30 минутъ) и отфильтровываютъ.

Къ 50 куб. с. фильтрата прибавляютъ такое количество молибденоваго аммонія (кислаго раствора), чтобы на 1 милиграммъ $P_2O_5$ приходилось по 1 куб. с. молибденоваго раствора (50 куб. при 10% суперфосфатѣ) и $^1/_4$ объема (25 к. с.) насыщеннаго раствора азотноамміачной соли (750 гр. въ литрѣ). Послѣ 20-минутнаго нагрѣванія на водяной банѣ при 50° Ц. даютъ жидкости охладиться, осадокъ отфильтровываютъ, промываютъ слабымъ растворомъ азотнокислаго аммонія (15% + 1 куб. с. крѣпкой азотной кислоты), растворяютъ въ $2^1/_2$% амміакѣ, осаждаютъ 20 к. с. магнезіальной смѣси и чрезъ 1 часъ отфильтровываютъ осадокъ фосфорнокислой амміакъ-магнезіи, который промываютъ $2^1/_2$% амміакомъ, высушиваютъ, прокаливаютъ и взвѣшиваютъ.

*) 30 гр. лимонной кислоты нейтрализуютъ амміакомъ, прибавляютъ 2 гр. лимонной кислоты и доводятъ водою до литра.



Реактивъ Вагнера, какъ содержащій нѣкоторое количество свободной лимонной кислоты, можетъ переводить въ растворъ больше трехкальціевой соли, чѣмъ щелочной растворъ Петермана. Еще больше трехкальціевой соли перейдетъ въ растворъ, когда въ суперфосфатѣ содержится свободная фосфорная кислота, которая выдѣлитъ свободную лимонную кислоту изъ амміачной соли. Поэтому 100 частей фосфорной кислоты, опредѣленной по Вагнеру, оказываются равноцѣнными въ сельскохозяйственномъ отношеніи только 70-ти частямъ *„водно растворимой“* кислоты.

По Петерману (бельгійскій способъ) суперфосфата или смѣшаннаго удобренія, содержащаго болѣе 20% $P_2O_5$, берутъ 1 gr., содержащаго отъ 20 до 10% отвѣшиваютъ 2—$2^1/_2$ gr., а содержащаго менѣе 10% 4—5 гр. Навѣску въ стеклянной ступкѣ растираютъ тонко сперва въ сухомъ видѣ, потомъ съ прибавкою 20—25 куб. с. воды; жидкость декантируютъ чрезъ фильтръ въ $^1/_4$ литровую колбу, растираніе остатка съ водою и декантацію повторяютъ еще 3—4 раза, затѣмъ переносятъ его на фильтръ и промываютъ на фильтрѣ, пока фильтрата не наберется около 200 куб. с., тогда доливаютъ водою до черты и перемѣшиваютъ.

Фильтръ съ остаткомъ вынимаютъ изъ воронки и помѣщаютъ въ другую $^1/_4$ литровую колбу и здѣсь съ 100 куб. с. щелочнаго раствора лимоннокислаго амміака *) взбалтываютъ столько времени, пока фильтръ не разобьется въ мелкія клочья. Оставляютъ смѣсь при комнатной температурѣ на 15 часовъ, взбалтывая отъ времени до времени, затѣмъ одинъ часъ нагрѣваютъ на водяной

*) Для приготовленія такого раствора 500 гр. лимонной кислоты растворяютъ въ амміакѣ уд. вѣса 0,91 (=25%) до нейтральной реакціи, для чего требуется около 700 куб. амміака. По охлажденіи жидкость разводятъ до удѣльнаго вѣса 1,09 при 15 С., а затѣмъ на каждый литръ жидкости прибавляютъ по 50 к. с. 25% амміака и чрезъ 48 часовъ фильтруютъ. Получается растворъ удѣльнаго вѣса 1,082—1,083.

банѣ при 40° Ц., доволятъ по охлажденіи до черты и фильтруютъ чрезъ сухой складчатый фильтръ.

Въ томъ и другомъ растворѣ фосфорную кислоту опредѣляютъ молибденовымъ или цитратнымъ способомъ или отдѣльно, беря ихъ по 50 куб. с., или смѣшиваютъ по 25 куб. с. того и другого раствора и опредѣляютъ сумму фосфорной кислоты какъ растворимой въ водѣ, такъ и растворимой въ лимоннокисломъ амміакѣ *). Лимоннорастворимой фосфорной кислоты въ суперфосфатахъ содержатся обыкновенно незначительныя количества.

Преципитатъ: 1 gr. растираютъ въ ступкѣ съ 100 куб. с. щелочнаго лимоннокислаго амміака, смываютъ въ $^1/_4$ литровую колбу, послѣ 15-ти часового взбалтыванія и 1-часоваго нагрѣванія при 40° доводятъ до черты и фильтруютъ; 50 куб. с. фильтрата кипятятъ съ 10 куб. с. крѣпкой азотной кислоты и опредѣляютъ $P_2O_5$ или молибденовымъ, или цитратнымъ методомъ. При послѣднемъ растворъ нейтрализуютъ амміакомъ, прибавляютъ 15 куб. с. лимоннокислаго амміака, 10 куб. с. 25% амміака и по каплямъ осаждаютъ 25-ю куб. с. магнезіальной микстуры.

Опредѣленіе общаго количества фосфорной кислоты производится, какъ и при фосфоритахъ, молибденовымъ, цитратнымъ или Памбертоновскимъ способомъ послѣ кипяченія навѣски (5 гр.) или съ царскою водкою, или съ сѣрной и дымящеюся азотною кислотами.

Суперфосфаты нерѣдко приготовляются изъ костяной муки и содержатъ нѣкоторое количество азотистыхъ веществъ. Точно также они нерѣдко смѣшиваются съ различными другими удобреніями: сѣрнокислымъ амміакомъ, селитрою, калійными солями, и продаются подъ названіями аммоніакъ—суперфосфатъ, кали—суперфосфатъ, селитра—суперфосфатъ и пр. Въ такихъ смѣсяхъ опредѣляется или только общее количество азота, или отдѣльно разные виды азотистыхъ соединеній: азотъ органическій, азотъ амміачный и азотъ азотнокислыхъ солей.

Опредѣленіе общаго количества азота производится по Кьельдалю (навѣска 1—2 гр.) какъ при анализѣ

*) По постановленію нѣмецкихъ испытательныхъ станцій фосфорная кислота опредѣляется въ томъ и другомъ растворѣ отдѣльно.



почвъ и пр. (стр. 288), а въ случаѣ присутствія нитратнаго азота—по Іодлбауэру или Ферстеру, какъ при анализѣ селитръ.

Опредѣленіе всѣхъ трехъ видовъ азота отдѣльно производится такимъ образомъ:

2—3 грамма вещества обрабатываютъ 25—30 куб. с. воды, нерастворимый остатокъ переносятъ на фильтръ изъ чистой шведской бумаги и промываютъ примѣрно 200 куб. с. воды, собирая фильтратъ въ $^1/_4$ литровую колбу. Нерастворимый остатокъ вмѣстѣ съ фильтромъ, послѣ высушиванія, переносятъ въ Кьельдалевскій баллонъ и опредѣляютъ азотъ органическій по Кьельдалю, какъ при анализѣ почвы (стр. 288).

Половину фильтрата помѣщаютъ въ колбу, емкостью 500—600 куб. с., прибавляютъ нѣсколько кристалликовъ марганцово-каліевой соли и граммовъ 20 чистаго ѣдкаго кали въ кускахъ. Колбу быстро соединяютъ съ холодильникомъ и пріемникомъ, въ который налита титрованная сѣрная кислота (см. рис. 8); по растореніи ѣдкаго кали отгоняютъ около 100 куб., дотитровываютъ сѣрную кислоту баритомъ и опредѣляютъ количество амміака какъ бывшаго въ видѣ амміачной соли, такъ и малыхъ количествъ, образовавшихся изъ растворившихся органическихъ веществъ.

Для опредѣленія только одного амміачнаго азота перегоняютъ съ свѣже-прокаленной магнезіей (5—6 граммовъ).

Для опредѣленія нитратнаго азота въ колбу, по отгонкѣ изъ нея амміака и по охлажденіи, прибавляютъ 75 куб. с. алкоголя и 8—10 гр. смѣси цинковой пыли съ тонкими желѣзными опилками (или съ порошкомъ металлическаго желѣза, возстановленнаго водородомъ), опять быстро соединяютъ съ холодильникомъ и пріемникомъ, въ который налита свѣжая титрованная сѣрная кислота. Оставляютъ приборъ въ покоѣ на 3—4 часа, пока не прекратится сильное выдѣленіе водорода. Послѣ возстановленія начинаютъ очень слабо подогрѣвать и медленно отгоняютъ амміакъ, образовавшійся изъ азотной кислоты. Отгоняютъ около $^1/_2$ жидкости и дотитровываютъ баритомъ. Еще проще опредѣлить азотъ нитратный во 2-й половинѣ фильтрата по Ульшу (см. анализъ селитры).

Опредѣленіе кали въ смѣшанномъ суперфосфатѣ производится въ видѣ хлороплатината по способу, описанному при по-

чвахъ (стр. 124 и слѣд.), при чемъ навѣску около 20 гр. кипятятъ съ 200 куб. с. воды въ фарфоровой, хорошо глазурованной чашкѣ, даютъ хорошо отсѣсть осадку и сливаютъ освѣтлившуюся жидкость въ литровую колбу. Кипяченіе и сливаніе повторяютъ еще раза 2—3. Затѣмъ по охлажденіи доливаютъ колбу до черты водою, хорошо перемѣшиваютъ и фильтруютъ чрезъ сухой складчатый фильтръ, отбросивши первыя порціи фильтрата. Берутъ 100—200 к. с. чистаго фильтрата и по выдѣленіи сѣрной, фосфорной кислотъ и всѣхъ основаній опредѣляютъ калій какъ на стр. 133.

Можно примѣнить и болѣе скорые способы опредѣленія, которые описаны при калійныхъ удобреніяхъ.

Опредѣленіе сѣрной кислоты, желѣза, извести, магнезіи, фтора и пр. см. при анализѣ фосфоритовъ и костяной муки.

## 3. Томасовъ шлакъ.

Шлакъ Томаса получается при переработкѣ на сталь и желѣзо богатыхъ фосфоромъ чугуновъ. Изъ рудъ, содержащихъ много фосфора, получается чугунъ съ содержаніемъ фосфора въ 7—10, иногда даже 20%, обыкновенно же въ 2—3%. При переработкѣ чугуна на сталь и желѣзо бессемерованіемъ, отъ вдуванія въ расплавленный чугунъ воздуха выгораетъ не только углеродъ, но еще раньше постоянно находящіеся тамъ кремній и марганецъ, а также и нѣкоторая часть желѣза. Образующіяся окиси съ частью кремнезема изъ кварцевыхъ кирпичей, которыми выкладывается внутренняя поверхность реторты (конверторъ), образуютъ на поверхности металла кислый шлакъ. Находящіеся въ чугунѣ фосфоръ и сѣра также сгораютъ, но, не находя основаній для образованія солей, подъ конецъ процесса возстановляются желѣзомъ и съ нимъ вновь образуютъ фосфористыя и сѣрнистыя соединенія, такъ что количество ихъ въ металлѣ не только не убываетъ, а процентно возрастаетъ и металлъ получается хрупкій, ни на что не пригодный.

По этой причинѣ руды, содержашія много фосфора, хотя бы онѣ находились на поверхности земли, прежде не могли быть перерабатываемы, если давали чугунъ съ содержаніемъ фосфора болѣе 0,1%.



Предложенія о замѣнѣ кислой обкладки (футеровки) бессемеровскихъ ретортъ основною (известью, магнезитомъ) для полученія сильно основныхъ шлаковъ были сдѣланы еще въ 60 году, но практически оказались неудобными.

С. Гильхристъ Томасъ предложилъ дѣлать обкладку изъ кирпичей, приготовленныхъ изъ прокаленнаго доломита и сцементированныхъ каменно-угольнымъ дегтемъ. Кромѣ того для связыванія $SiO_2$, образующейся изъ Si чугуна, и для полученія сильно основного шлака въ реторту прибавлять еще значительное количество негашеной извести (10—18% отъ вѣса чугуна, смотря по содержанію въ чугунѣ фосфора).

Способъ Томаса былъ разработанъ въ Германіи въ 1879 г., послѣ чего быстро начала развиваться желѣзная промышленность нѣкоторыхъ странъ, напр. Бельгіи, гдѣ руды богаты фосфоромъ. Въ самой Германіи болѣе $^2/_3$ всего чугуна перерабатывается теперь по способу Томаса, вмѣстѣ съ тѣмъ быстро возрастаетъ количество предлагаемаго для удобренія почвы шлака, такъ какъ на 1000 частей желѣза (по способу Томаса наичаще готовятъ желѣзо, чѣмъ сталь) получается отъ 400 до 500 частей шлака. Въ недалекомъ будущемъ шлакъ Томаса по всей вѣроятности вытѣснитъ всѣ другія фосфорнокислыя удобренія, въ томъ числѣ и суперфосфатъ, такъ какъ безъ всякой дальнѣйшей переработки, кромѣ измельченія, фосфорная кислота шлака оказывается въ весьма значительной части способной растворяться въ лимонно-кисломъ амміакѣ и усвояться растеніями.

Въ Россіи способъ Томаса только-что начинаетъ входить въ употребленіе (на югѣ и въ юго-западномъ краѣ, наприм. въ Варшавской губ.), почему и шлакъ еще довольно дорогъ. Но богатыя фосфоромъ руды находятся еще въ Финляндіи, въ Олонецкой губ. и даже въ нѣкоторыхъ мѣстахъ на Уралѣ; со временемъ у насъ будетъ довольно и своего шлака, не привознаго.

Томасовъ шлакъ, въ зависимости отъ содержанія въ чугунѣ фосфора и другихъ примѣсей, въ зависимости отъ количества прибавленной извести, отъ способа плавки и пр., имѣетъ чрезвычайно разнообразный составъ. Напримѣръ по Ледебуру для семи образцовъ шлака найдены были слѣдующія числа (въ круглыхъ цифрахъ): $SiO_2$ отъ 5 до 17%, $P_2O_5$ отъ 11 до 25%, $Al_2O_3$ отъ 1—2%, $Fe_2O_3$ отъ 1 до 10%, FeO отъ 6 до 26%, MnO отъ 3

до 15%, CaO отъ 42 до 51%, MgO отъ 2 до 7%, S отъ 0,3 до 0,5% въ видѣ CaS*).

При анализѣ шлаковъ съ другихъ заводовъ были находимы иныя границы, напр. $P_2O_5$ находили до 36,8%, а желѣза въ видѣ закиси и окиси только около 4%.

На нѣкоторыхъ заводахъ, чтобы получить болѣе богатый фосфорною кислотою шлакъ, не сразу прибавляютъ все нужное количество извести, а только $^2/_3$, и сливаютъ въ извѣстный періодъ плавки образовавшійся шлакъ, послѣ чего добавляютъ остальное количество извести и доканчиваютъ процессъ. При этомъ въ ранѣе слитомъ шлакѣ количество $P_2O_5$ доходитъ до 25—30 и даже 33%, тогда какъ во второмъ 11—17%. Вмѣстѣ съ тѣмъ рѣзко измѣняется и количество другихъ составныхъ частей, особенно извести и желѣза: въ первомъ шлакѣ оказывается извести отъ 50—60% и 2—7% желѣза, во второмъ шлакѣ 43—45% извести и отъ 19 до 24% желѣза. А такъ какъ присутствіе большихъ количествъ желѣза уменьшаетъ полезное дѣйствіе удобренія, то шлакъ ранѣе слитый очевидно долженъ расцѣниваться гораздо выше.

Въ Томасовомъ шлакѣ нѣкоторая часть фосфорной кислоты соединена съ окисью желѣза и другими основаніями, но большая часть соединена съ известью въ видѣ основной соли состава $P_2O_5$ 4CaO. По крайней мѣрѣ многіе изслѣдователи находили въ шлакѣ пластинчатые кристаллы приблизительно такого состава. Это соединеніе довольно постоянно, но въ почвахъ въ соприкосновеніи съ влажностью и подъ дѣйствіемъ углекислаго газа соль эта разлагается съ образованіемъ $CaCO_3$ и обыкновенный трехкальціевой соли. Послѣдняя, какъ свѣже-образовавшаяся, оказывается растворимой въ лимоннокисломъ амміакѣ и усвояемой растеніями.

Кромѣ четырехкальціевой соли въ шлакахъ были находимы кристаллы иныхъ составовъ, между прочимъ—кристаллы состава $4Ca_3(PO_4)_2.3Ca_3SiO_5$, которая будто бы даже больше растворима въ лимонномъ амміакѣ, чѣмъ четырехкальціевая соль, почему на нѣкоторыхъ заводахъ нарочно прибавляли песокъ въ расплавленный шлакъ съ цѣлью повысить (?) растворимость $P_2O_5$. Впрочемъ,

*) См. Любавинъ. Техн. химія. III, 726.



растворимость $P_2O_5$ сильно варіируетъ не только въ зависимости отъ состава шлака, но даже отъ быстроты охлажденія его: отъ быстраго охлажденія растворимость повышается. Обыкновенно въ лимонномъ амміакѣ растворяется около $^2/_3$ всей фосфорной кислоты (отъ 39 до 93%).

По Вагнеру и Меркеру между растворимостью въ лимонномъ амміакѣ и удобрительнымъ дѣйствіемъ шлаковъ замѣчается настолько близкое соотношеніе, что по растворимости можно безошибочно судить о достоинствѣ удобренія. Но другіе изслѣдователи не нашли столь близкаго соотвѣтствія. Впрочемъ, какъ и при другихъ удобреніяхъ, полезное дѣйствіе находится въ большой зависимости какъ отъ требовательности самихъ растеній, такъ еще болѣе отъ состава и свойствъ почвы: наиболѣе сильное дѣйствіе шлакъ производилъ на торфяныхъ и кислыхъ почвахъ, наиболѣе слабое—на известковыхъ и мергелистыхъ. На песчаныхъ почвахъ производилъ болѣе сильное дѣйствіе, чѣмъ суперфосфатъ.

Въ весьма большой зависимости полезное дѣйствіе шлака находится отъ степени измельченія. Хотя при болѣе или менѣе продолжительномъ лежаніи на воздухѣ шлаки, притягивая влажность и углекислоту, сами собою распадаются въ порошокъ, но такъ какъ при этомъ % содержаніе $P_2O_5$ значительно понижается, заводчики не считаютъ это для себя удобнымъ и размалываютъ шлакъ, хотя нѣкоторые шлаки размалываются съ большимъ трудомъ, да къ тому же размолъ сопряженъ съ опасностью для здоровья и жизни рабочихъ, такъ какъ вдыхаемая пыль производитъ острую пневмонію.

При обливаніи кислотами свѣжаго шлака обыкновенно слышится запахъ сѣроводорода; отъ полежавшаго шлака запаха не слышно; очевидно CaS при лежаніи окисляется.

## Анализъ Томасова шлака.

При анализѣ обращаютъ особое вниманіе на тонкость размола и на количество лимоннорастворимой фосфорной кислоты.

Тонкость размола опредѣляется просѣиваніемъ 50 gr. шлака чрезъ сито № 100 (промежутки между отверстіями сита

= 0.168 mm., поперечникъ отверстій = 0.028 mm.) въ теченіе 15 минутъ.

Опредѣленіе лимоннорастворимой $P_2O_5$. 5 гр. шлака, просѣяннаго чрезъ сито съ отверстіями въ 2 mm. (на ситѣ остаются кусочки и шарики желѣза; если ихъ много, то количество ихъ нужно принять въ разсчетъ при опредѣленіи % $P_2O_5$ въ шлакѣ), пересыпаютъ въ полулитровую колбу, наполняютъ слабымъ растворомъ лимоннокислаго амміака*) при 17,5° Ц., и тотчасъ же подвергаютъ безпрерывному въ теченіе 30 минутъ вращенію въ особыхъ вращательныхъ аппаратахъ, которые производятъ въ теченіе минуты отъ 30 до 40 вращеній, послѣ чего тотчасъ же фильтруютъ чрезъ сухой складчатый фильтръ. Если фильтратъ вначалѣ начнетъ проходить мутнымъ, то его пропускаютъ еще разъ чрезъ тотъ же фильтръ.

Къ 50 куб. с. фильтрата въ стаканѣ прибавляютъ 100 к. с. молибденоваго аммонія**), стаканъ помѣщаютъ въ водяную ванну съ температурой 80—95°, чрезъ 10—15 минутъ вынимаютъ, даютъ охладиться до комнатной температуры, послѣ чего фильтруютъ и желтый осадокъ промываютъ 1% азотною кислотою. Затѣмъ осадокъ растворяютъ въ 100 куб. с. 2½% амміака безъ нагрѣванія и осаждаютъ по каплямъ при помѣшиваніи 15-ю куб. с. магнезіальной смѣси.

Чрезъ два часа осадокъ фосфорнокислой амміакъ-магнезіи отфильтровываютъ***), промываютъ 2% амміакомъ, высушиваютъ, прокаливаютъ и взвѣшиваютъ.

---

*) Растворъ этотъ по Вагнеру приготовляется нѣсколько иначе, чѣмъ для опредѣленія растворимой $P_2O_5$ въ суперфосфатахъ, именно: онъ долженъ содержать въ литрѣ ни болѣе ни менѣе какъ 150 gr. лимонной кислоты и 27,92 gr. амміака, т.-е. около 350 куб. с. амміака 8-процентнаго. Два объема этого раствора разводятся тремя объемами воды.

**) 150 gr. $(NH_4)_2MoO_4$ и 400 gr. $NH_4NO_3$ въ литрѣ, вливается въ 1 литръ азотной кислоты уд. в. 1.19 (=28.5% $HNO_3$). Послѣ 24-часового стоянія при 35° Ц. фильтруется.

***) При болѣе долгомъ стояніи къ осадку примѣшивается все болѣе и болѣе кремневой кислоты, особенно въ случаѣ малаго содержанія желѣза въ растворѣ, почему совѣтуютъ осаждать магнезіально-желѣзною смѣсью, которая по Вагнеру составляется изъ 500 куб. с. обыкновенной магнезіальной смѣси съ 500 куб. раствора 100 gr. лимонной кислоты въ 20% амміакѣ и 10 куб. сант. двадцатипроцентнаго раствора $FeCl_3$.



Можно и прямо осаждать $P_2O_5$ магнезіальною смѣсью безъ предварительнаго осажденія молибденовымъ аммоніемъ.

Вмѣсто лимоннокислаго амміака, на нѣмецкихъ испытательныхъ станціяхъ для опредѣленія лимонно-растворимой фосфорной кислоты примѣняютъ двухпроцентный растворъ лимонной кислоты, съ которой оперируютъ совершенно такъ же, какъ и съ лимоннокислымъ амміакомъ, при чемъ совѣтуютъ строго соблюдать условія: температуру (17,5° Ц.), продолжительность и способъ перемѣшиванія (вращеніе, а не взбалтываніе) и пр., иначе получаются несогласные результаты.

Чтобы всыпаемый въ колбу матеріалъ не прилипалъ къ стѣнкамъ, совѣтуютъ въ колбу предварительно влить 5 куб. с. алкоголя.

Такъ какъ при дѣйствіи лимонной кислоты выдѣляется много кремнекислоты, особенно изъ шлаковъ, богатыхъ кремнекислотой и бѣдныхъ желѣзомъ, при чемъ растворъ фильтруется съ большимъ трудомъ, то для устраненія примѣси кремнекислоты къ осадку фосфорнокислой амміакъ-магнезіи лимоннокислую вытяжку (100 куб. с.) предварительно выпариваютъ съ дымящеюся соляною кислотою (5 куб. с.) на водяной банѣ до полнаго удаленія запаха хлористаго водорода и до сиропообразной консистенціи. Этотъ остатокъ, еще горячій, смачиваютъ 2 куб. с. слабой соляной кислоты (уд. в. 1.12), перемѣшиваютъ и доводятъ растворъ до 100 куб. с. водою, изъ нихъ въ 50 куб. с. осаждаютъ фосфорную кислоту магнезіальною смѣсью.

Можно и прямо осаждать фосфорную кислоту (безъ выдѣленія кремневой) магнезіально-желѣзною смѣсью, въ количествѣ 50 куб. с. на 50 куб. с. лимоннокислой вытяжки (= 0.5 gr. шлака). Фильтровать послѣ 30-минутнаго быстраго перемѣшиванія во вращательной машинѣ.

Опредѣленіе общаго количества $P_2O_5$. 10 gr. просѣяннаго чрезъ сито въ 2 mm. шлака обработываютъ или царскою водкою, или сѣрною кислотою.

При обработкѣ царскою водкою навѣску помѣщаютъ въ полулитровую колбу, обливаютъ 80 куб. с. царской водки (3 объема крѣпкой соляной кислоты и 1 объемъ крѣпкой азотной), перемѣшиваютъ и на песчаной банѣ выпариваютъ до сиропообразной консистенціи. Къ остатку прибавляютъ нѣсколько соляной кислоты,

по охлажденіи дополняютъ водою до черты и фильтруютъ чрезъ сухой фильтръ.

Изъ 50 куб. с. фильтрата опредѣляютъ фосфорную кислоту или молибденовымъ методомъ послѣ удаленія соляной кислоты выпариваніемъ съ слабою азотною кислотою и послѣ отфильтрованія кремневой кислоты, или цитратнымъ методомъ, какъ при фосфоритахъ, или по Памбертону.

При опредѣленіи цитратнымъ методомъ результаты получаются выше, чѣмъ слѣдуетъ, такъ какъ къ осадку фосфорнокислой амміакъ-магнезіи примѣшивается нѣкоторое количество фосфорнокислой извести и кремнекислоты.

Для избѣжанія происходящей отъ этого ошибки наичаще Томасовъ шлакъ обработываютъ сѣрною кислотою, при чемъ большая часть извести остается въ осадкѣ въ видѣ гипса и значительно меньше попадаетъ ея въ осадокъ съ магнезіальною солью. Кромѣ того при этомъ способѣ кремнекислота выдѣляется полнѣе, получается въ болѣе плотномъ видѣ и промывается значительно быстрѣе и легче.

Обработку шлака сѣрною кислотою производятъ слѣдующимъ образомъ:

10 gr. просѣяннаго шлака въ колбѣ изъ стойкаго калійнаго стекла смачиваютъ небольшимъ количествомъ воды, хорошо перемѣшиваютъ; потомъ приливаютъ 50 куб. с. крѣпкой сѣрной кислоты. Хорошо перемѣшавши, нагрѣваютъ на песчаной или воздушной банѣ, или на сѣткѣ до начала выдѣленія бѣлыхъ паровъ. При нагрѣваніи на сѣткѣ разложеніе оканчивается въ $^1/_4$ часа. Послѣ охлажденія, разбавляютъ водою, доводятъ жидкость до $^1/_2$ литра, тщательно перемѣшиваютъ, даютъ часъ-два постоять въ покоѣ и фильтруютъ чрезъ сухой, складчатый фильтръ. Если фильтровать тотчасъ по разбавленіи, то чрезъ нѣкоторое время фильтрованная жидкость замутится отъ выдѣленія гипса.

Неудобство этого способа состоитъ въ томъ, что часть гипса очень плотно пристаетъ къ стѣнкамъ колбы и отдѣлить его стоитъ не мало труда; въ немъ можетъ остаться нѣкоторое количество фосфорной кислоты.

Фосфорная кислота опредѣляется изъ 50 куб. с. фильтрата тѣми же способами, при чемъ избытокъ свободной сѣрной кислоты не мѣшаетъ полнотѣ выдѣленія фосфорной кислоты молибденово-



амміачною солью; присутствующія же небольшія количества закиси желѣза окисляются или азотною кислотою молибденовой жидкости, или, еще лучше, прибавкою нѣсколькихъ куб. сант. крѣпкой азотной кислоты предъ нагрѣваніемъ шлака съ сѣрною кислотою.

Быстро и точно опредѣляется общее количество фосфорной кислоты въ шлакахъ по Памбертону, при чемъ рекомендуются нѣкоторыя измѣненія въ ходѣ опредѣленія. Точно такъ же берутъ 10 куб. с. раствора въ сѣрной кислотѣ или въ царской водкѣ. Нейтрализуютъ амміакомъ до образованія постояннаго осадка, прибавляютъ 10 куб. с. азотной кислоты уд. в. 1.4 и 15 куб. с. насыщеннаго раствора азотно-амміачной соли; доводятъ объемъ до 70 куб. с. Нагрѣваютъ до кипѣнія на сѣткѣ; снявши съ огня, прибавляютъ 5 куб. с. нейтральнаго раствора молибденово-амміачной соли и слегка перемѣшиваютъ палочкой; давши постоять одну минуту, снова прибавляютъ 10 куб. с. молибденоваго аммонія, перемѣшиваютъ и чрезъ 10 минутъ отстаиванія фильтруютъ, промываютъ и титруютъ, какъ при анализѣ костяной муки (стр. 24, II).

---

# II. Азотистыя удобренія.

## A. Чилійская селитра.

Изъ азотистыхъ удобреній, содержащихъ азотъ въ окисленномъ состояніи, самымъ важнымъ, наиболѣе часто употребляемымъ является чилійская селитра—азотнокислый натрій, $NaNO_3$. Продажная натровая селитра содержитъ всегда примѣси, такъ что количество азотнокислаго натрія въ ней понижается до 95—97%. Въ качествѣ нормальныхъ примѣсей въ ней находится $KNO_3$ (въ нѣкоторыхъ образцахъ до 9%), $NaCl$, $Na_2SO_4$, $NaJO_4$, $NaClO_4$, $Na_2CO_3$, $MgSO_4$, иногда соли тяжелыхъ металловъ и нѣкоторое количество нерастворимыхъ веществъ. Благодаря высокой цѣнѣ чилійской селитры, она часто фальсифицируется поваренной солью, глауберовой солью, и т. п.

Анализъ чилійской селитры обыкновенно сводится къ опредѣленію въ ней воды, нерастворимыхъ въ водѣ веществъ и азота.

Въ виду того, что уже $1^1/_2$ % $NaClO_4$ оказываютъ вредное вліяніе на растенія, слѣдовало бы производить еще опредѣленіе хлорнокислыхъ солей.

Для опредѣленія воды навѣску 1—2 gr. вещества, растертаго въ тонкій порошокъ, при отсутствіи органическихъ веществъ нагрѣваютъ очень осторожно на маленькомъ пламени въ платиновомъ тиглѣ до начала плавленія селитры. Какъ только селитра расплавится, тигель снимаютъ съ огня и, охладивъ въ экссиккаторѣ, взвѣшиваютъ. Потеря въ вѣсѣ даетъ количество воды.

Въ случаѣ присутствія въ селитрѣ органическихъ веществъ воду нужно опредѣлять высушиваніемъ навѣски при 130°C до постояннаго вѣса.

Для опредѣленія количества нерастворимыхъ веществъ 20 гр. мелко растертой соли растворяютъ въ горячей водѣ, нерастворившуюся часть отфильтровываютъ на высушенный до постояннаго вѣса при 100—110° и взвѣшенный фильтръ, промываютъ горячей водой, фильтръ съ осадкомъ вновь высушиваютъ до постояннаго вѣса при 110° и взвѣшиваютъ.

Такъ какъ нерастворимый въ водѣ остатокъ состоитъ не только изъ песка, глины и др. минеральныхъ веществъ, но содержитъ въ себѣ и органическія вещества, то для точнаго опредѣленія глины и песку фильтръ съ осадкомъ послѣ взвѣшиванія сжигаютъ и вновь взвѣшиваютъ остатокъ. Разность между первымъ опредѣленіемъ нерастворимыхъ веществъ и вторымъ укажетъ количество органическихъ примѣсей.

Фильтратъ собираютъ въ литровую колбу, доводятъ до черты дестиллированною водою, тщательно перемѣшиваютъ и берутъ порціи для отдѣльныхъ опредѣленій.

Опредѣленіе сѣрной кислоты: 200 куб. с. фильтрата, сгущеннаго выпариваніемъ до половины, подкисляютъ азотною кислотою и при кипяченіи осаждаютъ растворомъ азотнокислаго барія въ небольшомъ избыткѣ. Продержавъ на огнѣ еще 10—15 минутъ, даютъ осадку сѣрнокислаго барія отстояться въ тепломъ мѣстѣ не менѣе 12 часовъ (осадокъ образуется весьма медленно). Послѣ чего фильтруютъ и промываютъ кипящей водой, подкисленной азотною кислотою. Затѣмъ высушиваютъ, прокаливаютъ и взвѣшиваютъ. Такъ какъ изъ раствора азотнокислыхъ солей въ осадокъ



вмѣстѣ съ сѣрнокислымъ баріемъ переходитъ много азотнокислаго барія, то для очищенія осадокъ изъ тигля выбрасываютъ въ фарфоровую чашечку, обмываютъ туда же тигель, нѣсколько разъ выпариваютъ съ соляною кислотою почти досуха, разводятъ водою и вновь отфильтровываютъ, промываютъ, прокаливаютъ и взвѣшиваютъ. Умножая вѣсъ $BaSO_4$ на 0,343, узнаютъ количество сѣрной кислоты ($SO_3$).

Опредѣленіе хлора. 50—100 куб. с. раствора подкисляютъ азотною кислотою, нагрѣваютъ почти до кипѣнія и осаждаютъ растворомъ азотнокислаго серебра, взбалтываютъ столько времени, чтобы осадокъ собрался въ клочья и жидкость вполнѣ просвѣтлѣла. Затѣмъ фильтруютъ и промываютъ горячей водой съ азотною кислотою въ отсутствіе свѣта и пр., какъ при анализѣ почвъ. Или опредѣляютъ титрованіемъ по Фольгарду.

Известь и магнезія. Изъ 500 куб. с. раствора, сгущеннаго до возможно малаго объема, сначала щавелевоамміачною солью выдѣляютъ известь, а затѣмъ изъ фильтрата—магнезію фосфорноамміачнонатровою солью, какъ при анализѣ почвъ.

Опредѣленія натра [$Na_2O$] и кали ($K_2O$), въ случаѣ присутствія значительныхъ количествъ послѣдняго, наиболѣе точно производятся способами, описанными при анализѣ почвъ. Берется 100 куб. с. раствора. Косвенные методы—переводомъ въ сѣрнокислыя соли и пр., не точные сами по себѣ, совершенно непригодны въ присутствіи разныхъ примѣсей.

Опредѣленіе азотной кислоты ($N_2O_5$) наиболѣе быстро, просто и въ то же время точно производится переводомъ въ амміакъ дѣйствіемъ водорода въ моментъ выдѣленія:

$$HNO_3 + 4H_2 = 3H_2O + NH_3.$$

Изъ многихъ способовъ опредѣленія азотной кислоты этимъ путемъ предпочтенія заслуживаетъ способъ Ульша.

Въ колбочку, емкостію 250—300 куб. с. помѣщаютъ такое количество раствора, которое бы отвѣчало 0.25 gr. селитры (25 куб. с.), сюда же прибавляютъ 5 гр. порошковатаго желѣза (Ferrum hydrogenio reductum), совершенно чистаго, не содержащаго никакихъ азотистыхъ веществъ и несодержащаго большого количества окиси желѣза. (Можно брать и Ferrum pulveratum—тонкія желѣзныя опилки, но въ этомъ случаѣ реакція идетъ слишкомъ бурно). Затѣмъ приливаютъ въ калбу 10 куб. сант. чистой сѣрной кислоты

уд. в.=1.35 (45% или почти 1 объемъ безводной кислоты + 2 объема воды) и начинаютъ нагрѣвать такъ, чтобы жидкость чрезъ 5 минутъ пришла въ кипѣніе. Такъ какъ при бурномъ выдѣленіи водорода изъ колбочки неминуемо будутъ уноситься брызги жидкости, то, для удержанія ихъ, въ горло колбочки тотчасъ же по приливаніи кислоты вставляется посредствомъ пробки какой-либо каплеуловитель, напр. изображенный на рис. 1.

Рис. 1. Каплеуловитель.

Какъ только началось выдѣленіе газа, въ каплеуловитель чрезъ верхнее отверстіе вливаютъ 25—30 куб. сант. воды. Приборъ этотъ имѣетъ такой размѣръ, чтобы это количество воды не занимало болѣе $^2/_3$ объема всего сосуда и чтобы слой ея былъ около 8 сантиметровъ.

Когда жидкость въ колбѣ закипитъ (что узнается по особому шуму, производимому сгущающимися въ каплеуловителѣ пузырьками пара), отнимаютъ горѣлку и вода изъ верхняго сосуда переливается въ колбу. Вновь начинаютъ нагрѣвать и вновь вливаютъ воды въ каплеуловитель до прежняго уровня; наконецъ доводятъ жидкость до кипѣнія, кипятятъ 3 минуты. По окончаніи кипяченія даютъ водѣ вылиться въ колбу, еще разъ ополаскиваютъ насаженный вверху сосудъ водою (ок. 25 к. с.), пересыщаютъ кислоту ѣдкимъ натромъ (20 куб. сант. раствора ѣдкаго натра уд. вѣса=1.35=32%NaOH, почти 1 ч. сплавленнаго NaOH + 2 вѣс. ч. воды), не содержащимъ амміачныхъ и азотнокислыхъ солей. Тотчасъ по прибавленіи ѣдкаго натра колбу соединяютъ съ холодильникомъ и отгоняютъ амміакъ въ опредѣленный объемъ десятичной сѣрной кислоты. По количеству насыщенной амміакомъ кислоты узнаютъ количество образовавшагося изъ азотной кислоты амміака; умножая количество амміака на 3,1765, или количество азота на 3,857, узнаютъ количество азотнаго ангидрида во взятой части раствора.

При опредѣленіи азотной кислоты по этому способу въ смѣси должны отсутствовать амміачныя соли и азотистыя органическія вещества; или заключающійся въ нихъ азотъ долженъ быть опредѣленъ отдѣльно.

Весьма нерѣдко производятъ опредѣленіе азотной кислоты переводомъ ея въ окись азота (NO). Способовъ нѣсколько, они не



менѣе точны, какъ и переводомъ въ амміакъ, но всѣ они и болѣе сложны и болѣе хлопотливы, особенно въ неопытныхъ рукахъ. Изъ нихъ на первомъ мѣстѣ нужно поставить способъ Тиммана (для массовыхъ опредѣленій измѣненный Шлезингъ-Вагнеромъ и требующій особаго прибора), дающій возможность опредѣлять азотную кислоту въ присутствіи азотистыхъ органическихъ веществъ. По этому методу раскисленіе азотной кислоты производится хлористымъ желѣзомъ въ присутствіи соляной кислоты:

$$6FeCl_2 + 2NaNO_3 + 8HCl = 4H_2O + 2NaCl + 3Fe_2Cl_6 + 2NO.$$

Для опредѣленія берутъ колбу, лучше круглодонную, вмѣстимостью около 200 к. с. Рис. 2. Колба заткнута каучуковой проб-

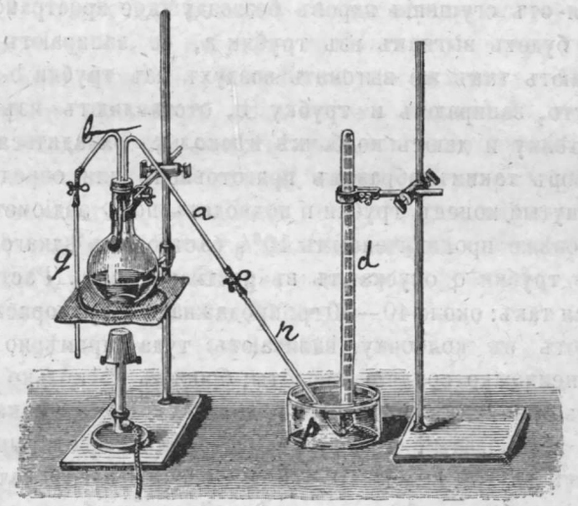



Рис. 2. Приборъ Тиммана для опредѣленія азотной кислоты.

кой съ двумя отверстіями, черезъ которыя пропущены стеклянныя согнутыя трубки a и b; a кончается сейчасъ подъ пробкой, b же болѣе длинна и на концѣ оттянута и отогнута кверху. На наружные концы трубокъ надѣваются каучуковыя трубки съ зажимами. Трубка a служитъ для перевода выдѣлившейся окиси азота въ эвдіометръ d для измѣренія, а трубка b для впуска внутрь колбы раствора $FeCl_2$ и HCl. Для того, чтобы удобнѣе было производить эти двѣ операціи, каучуковая трубка, надѣтая

на a, переходитъ въ стеклянную трубку n, загнутую кверху; трубка b оканчивается прямой стеклянной трубкой q.

Опытъ ведется такимъ образомъ. Внутрь колбы помѣщаютъ около 0,1 gr. селитры и наливаютъ воды (примѣрно 100 к. с.). Колбу затыкаютъ пробкой съ трубками; трубочку n погружаютъ въ стаканчикъ съ дестиллированной водою и, открывъ зажимъ, кипятятъ до полнаго изгнанія воздуха изъ прибора, что узнаютъ, опрокидывая надъ изогнутою трубкою пробирку, наполненную свѣже-прокипяченною водою; въ ней не должно быть появленія пузырьковъ газа. Или: быстро зажимаютъ пальцами каучуковую трубку; тогда, если воздухъ сполна выгнанъ и трубки наполнены только парами воды, чувствуется толчекъ отъ воды, устремившейся въ образовавшееся отъ сгущенія паровъ безвоздушное пространство. Когда воздухъ будетъ выгнанъ изъ трубки a, ее запираютъ зажимомъ и начинаютъ такъ же выгонять воздухъ изъ трубки b. Когда это достигнуто, запираютъ и трубку b, отставляютъ изъ-подъ прибора горѣлку и даютъ колбочкѣ нѣсколько охладиться.

Приборъ такимъ образомъ приготовленъ для опредѣленія. Теперь загнутый конецъ трубки n подводятъ подъ эвдіометръ, наполненный свѣже прокипяченнымъ 10% растворомъ ѣдкаго натра. Конецъ же трубки q опускаютъ въ растворъ $FeCl_2$. (Растворъ этотъ готовится такъ: около 40—50 гр. продажнаго полухлористаго желѣза помѣщаютъ въ колбочку, наливаютъ туда примѣрно 100 к. с. воды и немножко соляной кислоты; бросивъ нѣсколько желѣзныхъ стружекъ, кипятятъ подъ тягой до тѣхъ поръ, пока растворъ приметъ зеленоватый оттѣнокъ). Осторожно пріоткрывъ зажимъ, впускаютъ внутрь колбы 10—15 к. с. раствора, затѣмъ точно такъ же впускаютъ 10 к. с. крѣпкой соляной кислоты и еще 10—20 к. с. воды. Закрывъ зажимъ, начинаютъ осторожно подогрѣвать колбочку, все время обращая вниманіе на внѣшній видъ каучуковыхъ трубочекъ, которыя будутъ спавшимися вслѣдствіе того, что внутри образовано разрѣженное пространство. При подогрѣваніи начнетъ выдѣляться NO и пары воды, которые будутъ мало-по-малу наполнять внутренность колбочки, вслѣдствіе чего каучуки начнутъ расправляться. Какъ только каучуковыя трубочки замѣтно расправятся, сейчасъ же слѣдуетъ перевести зажимъ съ каучуковой трубки a на стеклянную, а каучуковую зажать пальцами. Время отъ времени



чуть-чуть отпуская пальцы, смотрятъ, куда идетъ жидкость, находящаяся въ трубкѣ n; если она подымается кверху, то въ колбѣ отрицательное давленіе, если же она опускается внизъ, то, значитъ, колба достаточно наполнена парами и окисью азота и тогда безъ всякаго колебанія можно снять пальцы съ каучуковой трубки и дать возможность окиси азота переходить въ эвдіометръ. Такъ какъ вмѣстѣ съ окисью азота (не поглощаемой ѣдкимъ натромъ) будутъ переходить пары HCl и воды, которые будутъ задерживаться холоднымъ растворомъ ѣдкой щелочи, то кипѣніе жидкости внутри колбы всегда сопровождается стукомъ загнутаго конца трубки n объ края эвдіометра, что можетъ повести къ тому, что или трубка n разобьется, или разобьется эвдіометръ. Поэтому для большей безопасности прибора на загнутый конецъ трубки n слѣдуетъ надѣвать каучуковую трубочку, которая служитъ какъ бы буфферомъ при ударахъ. Кипяченіе продолжаютъ до тѣхъ поръ, пока объемъ газовъ въ эвдіометрѣ въ теченіе нѣсколькихъ минутъ остается постояннымъ. Тогда эвдіометръ переносятъ въ большой высокій сосудъ съ водой, даютъ газу охладиться, измѣряютъ его объемъ, замѣчаютъ его температуру и барометрическое давленіе, затѣмъ найденный объемъ газа приводятъ къ 0° и 760 mm. давленія по формулѣ:

$$V^0 = \frac{V(B-f)}{(1+0{,}00367t)760}.$$

гдѣ $V^0$—искомый объемъ газа при 0° и 760 mm. давл.,

V—наблюденный объемъ,

B—атмосферное давленіе (высота барометра),

t—наблюденная температура,

f—упругость водяныхъ паровъ при наблюденной температурѣ.

1 куб. с. окиси азота при 0° и 760 mm. вѣситъ 0,001344 gr. и соотвѣтствуетъ 0,002417 gr. $N_2O_5$, или 0,003806 $NaNO_3$, или 0,000627 азота.

Открытіе хлорнокислыхъ и хлорноватокислыхъ солей. 100 гр. нечистой селитры растворяютъ въ $^1/_2$ литрѣ воды. Къ нѣкоторому объему раствора прибавляютъ свѣжеосажденной и вполнѣ промытой окиси серебра въ нѣкоторомъ избыткѣ, взбалтываютъ и отфильтровываютъ хлористое серебро и избытокъ окиси. Фильтратъ выпариваютъ досуха и прокали-

ваютъ сильно, при чемъ хлорновато и хлоркокислыя соли разлагаются съ образованіемъ хлористыхъ металловъ. Прокаленную массу растворяютъ въ водѣ, подкисляютъ азотною кислотою и пробуютъ азотнокислымъ серебромъ; въ случаѣ присутствія въ селитрѣ хлорноватыхъ и хлорнокислыхъ солей получится бѣлый, творожистый при взбалтываніи осадокъ.

Для опредѣленія хлора во всѣхъ трехъ видахъ опредѣляютъ въ отдѣльныхъ порціяхъ:

1) Хлоръ хлористыхъ металловъ (Na Cl) осажденіемъ растворомъ азотнокислаго серебра въ подкисленномъ азотною кислотою и нагрѣтомъ растворѣ, какъ при опредѣленіи хлора въ почвахъ (стр. 188). Хлоръ изъ $NaClO_3$ и $NaClO_4$ при этомъ неосаждается.

2) Общее количество хлора, какъ хлористыхъ металловъ, такъ хлорновато и хлорнокислыхъ солей. Для этого навѣску нечистой селитры въ большомъ платиновомъ или фарфоровомъ тиглѣ сплавляютъ съ чистою безводною содою или лучше—съ чистою ѣдкою известью. Сплавъ выщелачиваютъ водою, подкисляютъ азотною кислотою и осаждаютъ хлоръ азотнокислымъ серебромъ.

3) Хлоръ хлорноватокислыхъ солей ($NaClO_3$), вмѣстѣ съ хлоромъ хлористыхъ металловъ (Na Cl) опредѣляется кипяченіемъ навѣски (5 гр.) съ десятью граммами совершенно чистой, не содержащей хлора цинковой пыли и 150 куб. с. однопроцентной уксусной кислоты въ теченіе $^1/_2$ часа. Отфильтровавъ избытокъ цинковой пыли, въ жидкости опредѣляютъ хлоръ осажденіемъ ляписомъ.

1 вѣсовая часть хлора отвѣчаетъ 3-мъ вѣс. частямъ $NaClO_3$ и 3,45 вѣс. ч. $NaClO_4$.

Для открытія присутствующей иногда въ селитрѣ соли іодноватой кислоты, къ раствору селитры, подкисленному чистою азотною кислотою, прибавляютъ крахмальнаго клейстера и каплю раствора іодистаго калія. Въ присутствіи даже 0.01% іодноватой кислоты получается синее окрашиваніе. Синее окрашиваніе съ крахмаломъ получается и отъ сѣрнистой кислоты или сѣрнистаго водорода *при очень осторожномъ прибавленіи* ихъ; въ противномъ случаѣ выдѣливашійся іодъ избыткомъ этихъ реактивовъ переводится въ іодистоводородную кислоту и окрашиваніе исчезаетъ:

$$2\,HJO_3 + 5\,H_2S = J_2 + S_5 + 6\,H_2O.$$
$$J_2 + H_2S = S + 2\,HJ.$$



## Б. Искусственная селитра.

Кавендишемъ болѣе ста лѣтъ тому назадъ былъ доказанъ фактъ образованія окиси азота при прохожденіи электрическихъ искръ чрезъ воздухъ (напр. во время грозъ) и послѣдующее превращеніе окиси азота въ азотноватый ангридридъ, азотистую и азотную кислоты:

$$N + O = NO;\ 2NO + O_2 = N_2O_4$$
$$N_2O_4 + H_2O = HNO_2 + HNO_3.$$

Съ развитіемъ электротехники возникла мысль воспользоваться электричествомъ для полученія азотной кислоты и ея солей изъ элементовъ воздуха.

Хотя изслѣдованіями многихъ лицъ (Дьюръ и др.) было показано, что количества азотной кислоты, образующейся при прохожденіи электрическаго тока чрезъ воздухъ при разнообразныхъ условіяхъ, не велики, тѣмъ не менѣе въ 1902 году въ Америкѣ образовалась компанія для утилизаціи азота воздуха силою Ніагарскаго водопада. Воздухъ пропускался чрезъ цилиндръ съ вращающимся въ немъ барабаномъ. Между стѣнками барабана и цилиндра было множество неполныхъ контактовъ, между которыми при вращеніи барабана въ минуту получалось до 70 тысячъ короткихъ вольтовыхъ дугъ, въ соприкосновеніи съ которыми и происходило окисленіе азота. Выходившій изъ аппарата воздухъ содержалъ до 3% окисловъ азота, которые при пропусканіи чрезъ водную известь съ кислородомъ воздуха и давали известковую селитру. Но производство оказалось невыгоднымъ и заводъ закрылся.

Въ 1903 году Биркеленду и Эйде въ Норвегіи удалось добиться благопріятныхъ результатовъ. Опытами было установлено, что наибольшее количество окисловъ азота образуется при наиболѣе высокихъ температурахъ и при наиболѣе быстромъ удаленіи газовъ изъ накаленнаго пространства. Сообразно этимъ условіямъ электрическая печь Биркеленда и Эйде устроена такимъ образомъ, что въ пространствѣ, имѣющемъ видъ круга, помѣщены два электрода изъ мѣдныхъ, согнутыхъ дугами трубокъ, охлаждаемыхъ токомъ проходящей чрезъ нихъ воды.

Получающаяся между ними вольтова дуга подъ вліяніемъ двухъ

сильныхъ электромагнитовъ превращается въ огненный дискъ, діаметромъ до 2 метровъ съ температурой не менѣе 2500°, а можетъ быть выше 3—3½ тысячъ градусовъ. Чрезъ этотъ дискъ и прогоняется воздухъ, который быстро удаляется изъ печи по особой трубѣ. Выходящій изъ этой электрической печи воздухъ имѣетъ температуру 500—700° и содержитъ въ 1 литрѣ до 30 милиграммовъ окиси азота (т.-е. около 4.5% азота и кислорода превращается въ окись азота). Охлажденная до 50—60° смѣсь газовъ прогоняется затѣмъ въ башни, въ которыхъ окись азота превращается въ азотноватый ангидридъ, а съ водою—въ азотную и азотистую кислоты, которыя въ слѣдующихъ башняхъ поглощаются известковымъ молокомъ. Образующійся растворъ азотно и азотисто кальціевой солей упаривается теплотою выходящихъ изъ печи газовъ до 75—80% и выливается въ металлическія бочки, гдѣ и застываетъ въ твердую массу. Полученная такимъ образомъ селитра (съ 13% азота) продается на мѣстѣ около 1 р. 25 коп. за пудъ на наши деньги.

Производство оказалось на столько выгоднымъ, что изъ году въ годъ быстро возрастаетъ: въ 1903 году были построены двѣ печи на 25 и потомъ на 150 лошадиныхъ силъ; въ слѣдующемъ году былъ построенъ другой заводъ на 1000 силъ, въ 1905 еще новый заводъ на 2500 силъ, а въ 1907 году будетъ работать заводъ въ Notodden на водопадѣ Rjukan въ 30.000 силъ.

Какъ велико можетъ быть производство селитры можно судить потому, что заводъ, работавшій съ печью 2500 силъ, произвелъ азотной кислоты болѣе 44 тысячъ пудовъ въ годъ. [1])

## В. Кальцій-ціанъ-амидъ.

Въ самое послѣднее время выступаетъ на сцену новый удобрительный тукъ—*кальцій-ціанъ-амидъ*. Онъ представляетъ изъ себя ціанъ-амидъ, $CN—NH_2$, оба атома водора въ которомъ замѣнены кальціемъ: $CN—NCa = CaCN_2$[2]). Вещество это получается при пропусканіи азота чрезъ порошокъ карбида кальція, $CaC_2$, при температурѣ около 800° въ цилиндрической ретортѣ, при чемъ изъ карбида выдѣляется половина углерода, который замѣняется двумя атомами азота: $CaC_2 + N_2 = CaCN_2 + C$.

Реакція идетъ съ выдѣленіемъ тепла, почему не требуется нагрѣванія для поддержанія разъ начавшейся реакціи. Азотъ же получается изъ жидкаго воздуха. Воздухъ, превращенный въ жидкое состояніе (машиною Линде) и предоставленный самому себѣ, испаряется очень медленно, при чемъ ранѣе испаряется ниже кипящій азотъ (около—194°), а въ остаткѣ остается болѣе или менѣе чистый кислородъ, кипящій около—182°. Этою разницею въ температурахъ кипѣнія кислорода и азота давно уже воспользовались для полученія кислорода для техническихъ цѣлей: при болѣе сложномъ устройствѣ сгущающей машины Линде получался прямо болѣе или менѣе чистый жидкій кислородъ, азотъ же выпускался вонъ. Теперь нашли примѣненіе и для азота, именно—для полученія ціанъ-амида.

Предъ впусканіемъ въ реторту съ карбидомъ кальція такой азотъ, для освобожденія отъ остатка кислора, пропускается чрезъ накаленную трубку съ мѣдными стружками (кислородъ соединяется съ мѣдью).

Впервые кальцій-ціанъ-амидъ начали получать въ Италіи. Измельченный, онъ имѣетъ видъ чернаго порошка, неизмѣняющагося на воздухѣ (?), но медленно разлагающагося въ почвахъ на амміакъ и углекальціеву соль, при чемъ амміакъ подъ вліяніемъ нитрифицирующихъ организмовъ превращается въ азотную кислоту и селитру. Хотя прямыми опытами такое превращеніе въ амміакъ въ почвахъ недоказано, но оно весьма вѣроятно, такъ какъ кальцій-ціанъ-амидъ отщепляетъ весь азотъ въ видѣ амміака подъ дѣйствіемъ перегрѣтаго водяного пара, а въ остаткѣ остается углекислый кальцій:

$$CaCN_2 + 3H_2O = CaCO_3 + 2NH_3.$$

Опыты удобренія, произведенные Вагнеромъ въ Дармштадтѣ, Герлахомъ въ Позенѣ, Прянишниковымъ въ Моск. С.-Хоз. Институтѣ, какъ въ горшкахъ, такъ и на поляхъ, показали, что полезное дѣйствіе азота въ кальцій-ціанъ-амидѣ эквивалентно количеству азота въ амміачныхъ соляхъ. Опыты же Лениса въ Лейп-

[1]) См. ст. Каблукова въ Вѣстникѣ Сел. Хоз. № 2-й, за 1907 годъ.

[2]) Впрочемъ ему даютъ и другое строеніе, именно:
$N=C=N$, а въ такомъ случаѣ это будетъ производное карб-ди-
$\backslash Ca /$
имида, $HN=C=NH$.

цигѣ и Перроти въ Римѣ вполнѣ подтвердили предположеніе объ участіи нитрифицирующихъ организмовъ въ превращеніи и усвоеніи азота изъ кальцій-ціанъ-амида, такъ какъ полезное дѣйствіе его проявлялось вполнѣ опредѣленно на обыкновенныхъ богатыхъ перегноемъ почвахъ. На почвахъ же песчаныхъ стерилизованныхъ и кислыхъ болотныхъ, гдѣ не было нитрифицирующихъ организмовъ, дѣйствіе его оказалось очень слабымъ.

Наиболѣе выгодные результаты по Франку получаются при внесеніи 150—300 kilo на гектаръ (10—20 пуд. на десятину = отъ 2 до 4 пуд. азота).

Для предохраненія рабочихъ отъ вдыханія удобренія при разсѣвѣ и для болѣе равномѣрнаго распредѣленія въ почвѣ, предъ разсѣвомъ его смѣшиваютъ съ двойнымъ количествомъ сухой земли. Вносить дней за 8—14 до посѣва; а чтобы сѣмена немогли притти въ соприкосновеніе съ удобреніемъ, запахивать его на глубину 8—12 сант. (2—3 вершка).

Возникали опасенія, чтобы изъ ціанъ-амида не образовалось въ почвѣ диціанъ-диамида, а изъ него—весьма ѣдкій диціанъ-диамидинъ. Но оказалось, что такія превращенія возможны только при температурѣ 40—50°, чего въ почвахъ быть не можетъ.

Точно также при заблаговременномъ внесеніи удобренія не замѣчалось вреднаго вліянія на растительность ацетилена, выдѣляющагося водою изъ остатковъ карбида, и фосфористаго водорода—изъ присутствующаго нерѣдко фосфористаго кальція (если для приготовленія карбида примѣнялся известнякъ, содержавшій фосфорнокислый кальцій).

При анализѣ кальцій-ціанъ-амида наиболѣе важно опредѣленіе азота; его можно производить по Кьельдалю. Но сжиганіе углерода, выдѣлившагося изъ карбида, недостигается не только простымъ кипяченіемъ съ сѣрною кислотою съ прибавкою ртути или даже сѣрно-кислаго калія (до 20 гр. на 1 гр. удобренія въ присутствіи 20 куб. с. безводной сѣрной кислоты), но неудается и прибавкою морганцовокаліевой соли въ порошкѣ. Хотя не сожженный углеродъ (въ остаткѣ) точности опредѣленія азота и не мѣшаетъ, но такъ какъ конецъ окисленія ціанъ-амида невидѣнъ, то проще и несравненно легче производить окисленіе хромовымъ ангидридомъ и сѣрною кислотою. Въ обыкновенной колбочкѣ (200—300 куб. с.) навѣску удобренія облить разведенною сѣрною



кислотою 50 куб. с. (20 к. с. воды, 30 к. с. $H_2SO_4$) и понемножку прибавлять хромоваго ангидрада при легкомъ нагрѣваніи. Подконецъ прокипятить. Окисленіе оканчивается въ $^1/_4$ часа совершенно нацѣло: не остается и слѣдовъ угля, а по разбавленіи водою получается совершенно бѣлый осадокъ гипса. Изъ полученнаго раствора амміакъ отгоняется кипяченіемъ съ избыткомъ ѣдкаго натра въ титрованную сѣрную кислоту, какъ при опредѣленіи азота ко Кьельдалю.

## Г. Сѣрнокислый аммоній, $(NH_4)_2SO_4$.

Сѣрнокислый аммоній употребляется для удобренія или одинъ, или въ смѣси съ другими удобреніями: сѣрнокислымъ каліемъ и наичаще—съ суперфосфатомъ. Получается онъ наичаще, какъ побочный продуктъ, при добываніи свѣтильнаго газа изъ каменнаго угля,—изъ такъ-называемой „подсмольной“ воды и изъ воды, употребляемой для промывки газа. Воду эту насыщаютъ сѣрной кислотой, а потомъ выпариваютъ до кристаллизаціи. Получаемый такимъ образомъ сѣрнокислый аммоній очень нечистъ: содержитъ примѣсь смолистыхъ веществъ (отъ нихъ темный цвѣтъ и жирный видъ), пиридиновыхъ основаній (отъ нихъ непріятный запахъ), ціанистаго и роданистаго аммонія (отъ послѣдняго и слѣдовъ желѣза розоватый цвѣтъ) и многое другое. Всѣ эти вещества вредны для растеній и на нихъ должно быть обращаемо вниманіе при анализѣ. Гораздо чище соль получается, если амміачная вода подвергается перегонкѣ съ известью; перегонъ насыщается сѣрной кислотой и потомъ выпаривается. Перегонкой съ известью амміакъ, а изъ него сѣрнокислый аммоній, за границей получается изъ клоачныхъ жидкостей при ихъ очисткѣ.

При неосторожномъ насыщеніи сѣрной кислотой кислота можетъ оказаться въ избыткѣ и получится отчасти кислая соль: $NH_4\,HSO_4$. Такая соль тоже вредна для растеній.

Наконецъ, въ удобреніи могутъ быть или случайныя примѣси песку и т. п., или даже намѣренныя. Поэтому при анализѣ необходимо соль предварительно хорошо перемѣшать въ ступкѣ и брать большія навѣски для анализа, обычно не менѣе 10 гр. Навѣска растворяется въ водѣ и профильтровывается.

Если нерастворимый въ водѣ остатокъ содержитъ много черныхъ, углистыхъ веществъ, то его собираютъ на высушенный при 105—110° и взвѣшенный фильтръ. Послѣ промыванія сушатъ при той же температурѣ и взвѣшиваніемъ узнаютъ вѣсъ всего остатка. Затѣмъ прокаливаютъ и узнаютъ количество минеральныхъ примѣсей.

Если минеральный остатокъ великъ, то его изслѣдуютъ качественно и узнаютъ, что именно было примѣшено: песокъ, глина, гипсъ.

Растворъ 10 гр. вещества собирается въ литровую колбу, доводится водою до черты, тщательно перемѣшивается и идетъ на опредѣленія амміака, сѣрной кислоты и пр.

Для опредѣленія амміака берутъ свѣренной пипеткой 25 куб. с. раствора въ перегонную колбу, разбавляютъ примѣрно 200 куб. с. воды, прибавляютъ около 1 гр. свѣжепрокаленной магнезіи (несодержащей $CO_2$) и отгоняютъ ок. 100 куб. с. Перегонъ принимаютъ въ титрованную сѣрную кислоту (50 куб. $^1/_{10}$ нормальной) и дотитровываютъ ѣдкимъ баритомъ (см. опр. азота по Кьельдалю, стр. 288). По количеству израсходованной на насыщеніе амміака сѣрной кислоты разсчитываютъ содержаніе азота. Въ чистой соли его должно быть 21.21%, обыкновенно же его бываетъ около 20% и менѣе.

Если имѣется нормальная сѣрная кислота, то берутъ изслѣдуемаго раствора 100 куб. с., магнезіи до 3-хъ граммовъ и нормальной сѣрной кислоты 20 куб. с.

Амміакъ можно отгонять и съ ѣдкимъ натромъ. Точно такъ же можно опредѣлять азотъ азотометромъ Кнопа (см. стр. 363). Брать раствора по 10 куб. с.

Присутствіе роданистаго аммонія, $NH_4CNS$, узнается по красному окрашиванію отъ прибавленія двухъ-трехъ капель хлорнаго желѣза ($FeCl_3$) къ изслѣдуемому раствору, подкисленному нѣсколькими каплями соляной кислотой.

Количественно опредѣляется проще всего колориметрически по сравненію съ окраскою, получаемою въ растворѣ чистаго роданистаго аммонія отъ хлорнаго желѣза.

Оффманъ *) рекомендуетъ извлекать роданистый аммоній изъ

*) Biederm. Centralbl f. Agr—Ch. 1893. 22, 507.



5 гр. матеріала чистымъ спиртомъ въ теченіе часа и въ полученномъ растворѣ опредѣлять количество или колориметрически, или титрованіемъ азотнокислымъ серебромъ, или окисленіемъ остатка отъ выпариванія бромомъ и опредѣленіемъ количества образовавшейся сѣрной кислоты хлористымъ баріемъ. Количество родана $(CNS) = BaSO_4 \times 0{,}498$.

Открытіе ціана (малыхъ количествъ) въ присутствіи роданистыхъ соединеній затруднительно. Къ испытуемому раствору нужно прибавить солей закиси и окиси желѣза, затѣмъ ѣдкой щелочи, хорошенько взболтать, а потомъ прибавить соляной кислоты для растворенія гидратовъ окиси и закиси желѣза. Въ случаѣ присутствія ціанистыхъ соединеній получается зеленоватое окрашиваніе, плохо различимое при красноватомъ окрашиваніи отъ роданистаго желѣза. Но если оставить въ покоѣ на нѣкоторое время, то на днѣ соберется синеватый осадокъ берлинской лазури.

Если растворъ сѣрнокислаго аммонія имѣетъ сильно кислую реакцію, необходимо опредѣлить количество сѣрной кислоты осажденіемъ хлористымъ баріемъ (см. суперфосфатъ) и разсчетомъ опредѣлить количество кислой сѣрноамміачной соли. Въ чистой соли должно содержаться 60,6% сѣрной кислоты ($SO_3$). На одну вѣсовую часть найденнаго азота должно приходиться 2.857 сѣрнаго ангидрида.

Послѣднее опредѣленіе важно для рѣшенія вопроса о пригодности этого удобренія для той или другой почвы. Дѣло въ томъ, что почвами изъ сѣрнокислаго аммонія жадно поглощается амміакъ, сѣрная же кислота освобождается (см. поглотит. способность почвы, стр. 349). Если она не находитъ достаточнаго количества извести для насыщенія, или если не вымывается быстро водою, то можетъ оказаться гибельной для растеній. Поэтому не только кислый, но и средній сѣрнокислый аммоній слѣдуетъ съ осторожностью примѣнять для удобренія почвъ, содержащихъ мало углекислыхъ солей; для почвъ кислыхъ, торфяныхъ безъ одновременнаго внесенія извести онъ и совсѣмъ непригоденъ.

Что касается удобрительнаго дѣйствія сѣрнокислаго аммонія по сравненію съ селитрой (по содержанію азота 1 в. часть селитры = 1.55 в. частямъ сѣрноамміачной соли), то вообще онъ дѣйствуетъ медленнѣе и дѣйствіе его слабѣе потому, во 1-хъ, что азотъ амміачный поглощается почвами, переходитъ въ нихъ въ трудно-

растворимыя соли двойныя гуминовоизвестковыя, а частію и въ амидныя соединенія (см. азотистыя вещества почвы стр. 278), труднѣе доступныя растеніямъ. Во 2-хъ потому, что до поступленія въ растенія, если не весь, то большая часть его нитрифицируется. Хотя съ несомнѣнностью доказана (Мюнцемъ и др.,) способность растеній использовать и амміачный азотъ, но далеко не всѣми и не въ одинаковой степени. Во многихъ опытахъ сѣрнокислый аммоній оказывалъ дѣйствіе немного меньше, чѣмъ селитра, а въ нѣкоторыхъ случаяхъ даже превосходилъ ее. Послѣднее можно объяснить только вліяніемъ сѣрной кислоты и образующейся азотной на нерастворимыя вещества почвы, напр. на фосфорнокислыя и каліевыя соединенія.

Преимущество этого удобренія предъ селитрой заключается въ томъ, что амміакъ не вымывается изъ почвъ дождями и не можетъ быть потерянъ даромъ, почему амміачныя соли можно вносить заблаговременно и въ значительно большихъ количествахъ (до 12 пуд. на десятину). Только на почвахъ сильно известковыхъ и мергелистыхъ, обладающихъ слабою поглотительною способностью по отношенію къ амміаку, возможна его потеря въ видѣ углекислой соли, вслѣдствіе обмѣннаго разложенія съ углекальціевою солью. Поэтому на такихъ почвахъ класть сразу большое количество удобренія не слѣдуетъ (см. Прянишниковъ—Удобренія).

## Д. Навозъ.

Навозомъ называется смѣсь съ подстилкой изверженій домашнихъ животныхъ.

Въ каждомъ кормѣ содержатся вещества, усвояемыя и неусвояемыя животнымъ организмомъ. Послѣднія въ видѣ кала извергаются животнымъ. Въ видѣ мочи выдѣляются отбросы, образующіеся въ тканяхъ тѣла и въ крови. Принимается, что при нормальномъ кормленіи животнаго (если оно остановилось въ ростѣ, не откармливается, не носитъ плода и т. п.) изъ сухого вещества пищи около 50% теряется въ видѣ $CO_2$ и $H_2O$; остальное удаляется изъ тѣла животнаго въ видѣ твердыхъ и жидкихъ экскрементовъ. При этомъ особенно важнымъ обстоятельствомъ, дѣлающимъ навозъ самымъ цѣннымъ удобрительнымъ матеріаломъ,



является то, что всѣ минеральныя вещества, необходимыя для жизни растеній, не задерживаются организмомъ, точно такъ же и весь азотъ пищевыхъ веществъ снова появляется въ изверженияхъ.

По составу моча и калъ сильно различаются. Въ калѣ (I) и мочѣ (II) по Вольфу находится:

| | Лошадь. | | Корова | | Овцы. | | Свиньи. | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | I | II | I | II | I | II | I | II |
| Воды . . . . . | 75,7 | 90,1 | 83,8 | 93,8 | 65,5 | 87,2 | 82,0 | 96,7 |
| Сухого вещества . . | 24,3 | 9,9 | 16,2 | 6,2 | 34,5 | 12,8 | 18,0 | 3,3 |
| Азота . . . . . | 0,44 | 1,55 | 0,29 | 0,58 | 0,55 | 1,95 | 0,6 | 0,43 |
| Кали . . . . . | 0,35 | 1,5 | 0,1 | ,149 | 0,15 | 2,26 | 0,26 | 0,83 |
| Извести . . . . . | 0,15 | 0,45 | 0,34 | 0,01 | 0,46 | 0,16 | 0,09 | — |
| Магнезіи . . . . . | 0,12 | 0,24 | 0,13 | 0,04 | 0,15 | 0,34 | 0,1 | 0,08 |
| Фосфор. к-ты . . . | 0,35 | — | 0,17 | — | 0,31 | 0 ,01 | 0,41 | 0,07 |
| Сѣрной к-ты . . . | 0,06 | 0,06 | 0,04 | 0,13 | 0,14 | 0,3 | 0,04 | 0,08 |

Изъ этой же таблицы видно, что изверженія различны по своему составу для разныхъ животныхъ.

Существенное вліяніе, какъ на составъ кала и мочи, такъ и на распредѣленіе въ нихъ различныхъ веществъ, оказываютъ свойства корма: чѣмъ концентрированнѣе кормъ, тѣмъ относительно большее количество минеральныхъ веществъ выдѣляется съ мочой. При этомъ нужно отмѣтить, что большая часть извести и вся фосфорная кислота у травоядныхъ животныхъ выдѣляется въ твердыхъ извержениях.

Другой матеріалъ, изъ котораго составляется навозъ, — подстилка. Безъ подстилки животныя изверженія, какъ вещества, очень склонныя къ разложенію, пропадали бы для удобренія. Подстилка должна обладать способностью легко вбирать въ себя жидкія изверженія и тѣмъ самымъ хотя отчасти предохранять

ихъ отъ потери амміака, наиболѣе важной составной части навоза. Химическій составъ подстилки, съ точки зрѣнія цѣнности получаемаго при помощи ея навоза, также имѣетъ значеніе, ибо съ ней вносятся въ почву тѣ или иныя вещества. Напр., хотя солома бобовыхъ и злаковыхъ растеній по способности вбирать въ себя жидкія вещества почти одинакова, но такъ какъ солома бобовыхъ содержитъ до 20% азота, который цѣликомъ переходитъ въ навозъ и тѣмъ улучшаетъ его качество, то, если по мѣстнымъ условіямъ это возможно, слѣдуетъ на подстилку употреблять солому бобовыхъ.

Итакъ, химическій составъ навоза можетъ быть весьма различенъ, въ зависимости отъ рода животнаго, доставляющаго навозъ, отъ свойствъ корма и, наконецъ, также отъ подстилки. Но кромѣ этого, существенное вліяніе на его составъ оказываетъ способъ его сохраненія. При храненіи происходитъ цѣлый рядъ процессовъ, которые ведутъ къ потерѣ углерода и водорода (что, впрочемъ, не имѣетъ значенія), и азота въ видѣ углекислаго аммонія и даже въ видѣ свободнаго азота.

Непосредственно послѣ выдѣленія экскрементовъ начинается въ нихъ, подъ вліяніемъ фермента уразы, измѣненіе мочевины, являющейся главной составной частью мочи; при этомъ мочевина превращается въ углекислый аммоній по уравненію

$$CO\begin{matrix}\diagup NH_2\\ \diagdown NH_2\end{matrix} + 2H_2O = (NH_4)_2CO_8.$$

Такъ какъ углекислый аммоній летучъ и, кромѣ того, легко диссоціируетъ, то потеря азота легко объяснима.

Подобно мочевинѣ, и другія азотистыя вещества мочи способны распадаться съ образованіемъ углекислаго аммонія.

При дальнѣйшемъ сохраненіи навоза въ кучахъ, онъ испытываетъ цѣлый рядъ измѣненій; при этомъ внутри кучи, при отсутствіи воздуха, измѣненія эти одного характера, въ наружныхъ же слояхъ—другого. Такой различный характеръ измѣненій обусловливается жизнедѣятельностью различныхъ микроорганизмовъ: внутри кучи живутъ анаэробы (напр. бактеріи, микрококки), въ поверхностныхъ же слояхъ аэробы (напр. плѣсневые грибы). Въ результатѣ жизнедѣятельности этихъ организмовъ будетъ потеря органическаго вещества и азота, въ нѣкоторыхъ случаяхъ выдѣляющагося въ свободномъ видѣ. Впрочемъ, процессы измѣненія азотистыхъ составныхъ частей навоза, повидимому, очень сложны и во всякомъ случаѣ еще не вполнѣ выяснены.



## Анализъ навоза.

Такъ какъ навозъ состоитъ частью изъ твердаго вещества, частью изъ жидкаго, то слѣдуетъ обращать особенное вниманіе на то, чтобы взятая для анализа часть навоза дѣйствительно представляла изъ себя среднюю пробу. Для этого поступаютъ такъ. Кучу навоза дѣлятъ пополамъ сверху внизъ; одну половину отбрасываютъ, а изъ другой со стороны образовавшагося при раздѣленіи кучи разрѣза отрѣзаютъ слой сверху внизъ шириной около фута. Отдѣленную такимъ образомъ часть навоза тщательно перемѣшиваютъ. Эта часть является болѣе или менѣе средней пробой, но она еще слишкомъ велика, и ее неудобно сохранять. Поэтому отъ нея отдѣляютъ меньшую часть, стараясь по возможности сохранить средній составъ пробы, для чего перемѣшанный навозъ укладываютъ въ видѣ четырехугольной плоской кучи, разрѣзавъ которую по діагонали, берутъ съ образовавшейся вертикальной стороны пластъ съ верху до низу шириной 20—30 ст. Этотъ пластъ около 3—4 килограммовъ вѣсомъ, сохраняемый въ хорошо закупоренныхъ стеклянныхъ банкахъ, служитъ для анализа.

Обыкновенно производятъ анализъ отдѣльно растворимой въ водѣ части и нерастворимой. 1000 гр. приготовленной, какъ только-что описано, пробы обливаютъ въ большой стклянкѣ 3000 к. с. воды и, хорошо разболтавъ, оставляютъ на ночь. Отстоявшуюся жидкость сливаютъ черезъ полотно, а къ остатку вновь приливаютъ такое же количество воды и послѣ отстаиванія вновь сливаютъ. Затѣмъ нерастворившуюся часть также переносятъ на полотно и, давъ жидкости вполнѣ стечь, остатокъ высушиваютъ на воздухѣ. Такимъ образомъ изслѣдуемая проба раздѣляется на 2 части:

А—промывныя воды,

В—промытая подстилка и твердыя изверженія. Обѣ эти части взвѣшиваются.

Изслѣдованіе части В.

При изслѣдованіи нерастворимой части опять встрѣчается затрудненіе во взятіи средней пробы. Обыкновенно поступаютъ такъ.

Часть В, послѣ высушиванія при комнатной температурѣ и взвѣшиваніи, просѣивается черезъ сито; при этомъ твердыя изверженія проходятъ черезъ сито, а на ситѣ остается подстилка. Вновь взвѣшиваютъ, какъ подстилку, такъ и остатки твердыхъ изверженій. Затѣмъ подстилку приводятъ въ болѣе однородную массу, измельчая ее ножницами или сѣчкой. Къ произвольной части измельченной подстилки прибавляютъ такое количество отсѣянныхъ твердыхъ изверженій, чтобы отношеніе между этими частями было такое, какъ въ неотсѣянной части В. Хорошо перемѣшавши, получаютъ „среднюю пробу“.

Часть ея, гр. 5 — 10, сушатъ до постояннаго вѣса при 100 — 105°, всю остальную массу сушатъ при 60 — 70° и еще горячею измельчаютъ на мельницѣ. Полученный порошокъ тонкимъ слоемъ распредѣляютъ на бумагѣ и, прикрывши бумагой же, оставляютъ сутокъ на двое, чтобы масса пришла въ воздушно-сухое состояніе. Послѣ чего ее сохраняютъ въ банкахъ съ притертыми пробками.

Обыкновенно въ твердомъ остаткѣ В опредѣляютъ воду, азотъ, сѣру, золу и фосфоръ.

Вода опредѣляется высушиваніемъ при 100 — 105°, азотъ по Кьельдалю (навѣска 1 — 2 гр.) и зола (навѣска около 50 гр.) опредѣляется какъ при анализѣ кормовъ.

Въ золѣ иногда опредѣляютъ углекислоту, песокъ, кремнекислоту, окись желѣза, кальція, магнія, фосфорную кислоту и щелочи, какъ при анализѣ золы. Опредѣленіе сѣры и фосфора производится такимъ образомъ, что тѣмъ или инымъ способомъ разрушаютъ органическое вещество, заботясь при этомъ, чтобы опредѣляемые элементы не могли улетѣть. Этого легко достигнуть для фосфора, какъ описано на стр. 77—80 ч. I., а для сѣры поступаютъ такимъ образомъ. Въ серебряной чашкѣ расплавляютъ 6 — 8 ч. (около 30 гр.) ѣдкаго кали, къ которому прибавлено 2—3 капли воды и $^1/_2$ ч. селитры. Когда масса станетъ спокойно плавиться, къ ней прибавляютъ малыми порціями при постоянномъ помѣшиваніи 3 — 4 гр. вещества. Нагрѣваніе продолжаютъ до тѣхъ поръ, пока масса не сдѣлается совершенно бѣлой. При этой операціи фосфоръ и сѣра не только минеральныхъ веществъ, но



и органическихъ окисляется до сѣрной и фосфорной кислоты. Охлажденную массу растворяютъ въ водѣ, пересыщаютъ соляной при опредѣленіи сѣры, а при опредѣленіи фосфора—азотной кислотой, переносятъ растворъ съ осадкомъ (если послѣдній оказался) въ фарфоровую чашку, выпариваютъ досуха для отдѣленія отъ кремневой кислоты; послѣ выпариванія растворяютъ въ водѣ съ соляной (при опред. сѣры) или азотной (при опредѣленіи фосфора) кислотой, отфильтровываютъ отъ кремневой кислоты и въ фильтратѣ осаждаютъ сѣрную кислоту хлористымъ баріемъ (см. стр. 321). При опредѣленіи фосфорной кислоты, къ фильтрату отъ кремнекислоты прибавляютъ молибденокислаго аммонія и поступаютъ дальше, какъ на стр. 70.

Такъ какъ въ нерастворимой части навоза не бываетъ нормально никакихъ готовыхъ сѣрнокислыхъ солей, то полученная въ только-что описанномъ опытѣ сѣрная кисл. образовалась изъ сѣры органическаго вещества. Количество ея опредѣлится умноженіемъ вѣса $BaSO_4$ на О. 137.

Изслѣдованіе воднаго раствора А.

Въ водномъ растворѣ обыкновенно опредѣляютъ азотъ, сѣру, фосфоръ, сѣрную и фосфорную кислоты и хлоръ.

I. Азотъ въ водной жидкости можетъ быть въ видѣ очень различныхъ соединеній:

1) въ видѣ свободнаго амміака и летучихъ его соединеній (углекислый аммоній);

2) въ видѣ нелетучихъ амміачныхъ соединеній;

3) въ видѣ азотнокислыхъ солей;

4) въ видѣ органическихъ азотистыхъ соединеній.

1) Для опредѣленія количества свободнаго амміака и его летучихъ соединеній 300—600 гр. раствора перегоняютъ въ титрованную сѣрную кислоту. Отгоняютъ приблизительно $^1/_3$ взятой жидкости.

2) Остатокъ отъ опредѣленія 1) служитъ для опредѣленія 2-го Поступаютъ такъ: послѣ того какъ первая треть жидкости будетъ отогнана, перемѣняютъ пріемникъ; въ колбу, содержащую изслѣдуемое вещество, прибавляютъ 1—2 гр. свѣжепрокаленной магнезіи и вновь отгоняютъ въ другой пріемникъ съ титрованной сѣрной кислотой еще одну треть. (При дѣйствіи окиси магнія выдѣляется амміакъ изъ нелетучихъ амміачныхъ солей).

3) Для опредѣленія азотнокислыхъ солей 500 к. с. вытяжки кипятятъ долгое время съ известковымъ молокомъ для удаленія амміака и амміачныхъ солей. Отфильтровавъ отъ осадка, фильтратъ насыщаютъ углекислымъ газомъ, нагрѣваютъ до кипѣнія и вновь фильтруютъ. Фильтратъ выпариваютъ на водяной банѣ до малаго объема и опредѣляютъ азотную кислоту или по способу Тиммана, или Ульша (см. стр. 81—82).

4) Наконецъ для опредѣленія всего азота какъ органическаго и амміачнаго, такъ и окисленнаго, поступаютъ по Іодлбауэру или Ферстеру. Сущность способа Iodlbauer'a состоитъ въ томъ, что, для окисленія органическихъ веществъ и для перевода азотнокислыхъ солей въ амміачныя, прибавляется не сѣрная кислота только, а сѣрная кислота вмѣстѣ съ феноломъ (40 gr. фенола на 1 литръ безводной сѣрной кислоты = фенолъ-сѣрная кислота. Вмѣсто фенола берутъ иногда бензойную или салициловую кислоты по 75 gr. на 1 литръ сѣрной кислоты). Изслѣдуемое вещество (1 gr.) въ кьельдалевской колбѣ обливаютъ при охлажденіи 25 куб. с. фенолъ—сѣрной кислоты и осторожнымъ побалтываніемъ стараются смѣшать вещество съ кислотою, при чемъ дѣйствіемъ азотной кислоты, въ присутствіи большого количества сѣрной, образуется нитрофенолъ-сѣрная кислота. Затѣмъ чрезъ 5—6 минутъ маленькими порціями при охлажденіи и постоянномъ побалтываніи въ колбу прибавляютъ 2—3 gr. совершенно чистой, тщательно промытой водою, цинковой пыли и 2 — 3 капли ртути. Водородомъ, въ моментъ выдѣленія (отъ дѣйствія Zn на $H_2SO_4$) нитросульфокислота переходитъ въ амидокислоту. Послѣ этого начинаютъ смѣсь нагрѣвать, какъ обыкновенно: сначала осторожно, затѣмъ до кипяченія и кипятятъ до полнаго обезцвѣчиванія, при чемъ органическое вещество вполнѣ сгораетъ, а весь азотъ переводится въ сѣрно-амміачную соль. Ее, какъ обыкновенно, разлагаютъ избыткомъ ѣдкаго натра и амміакъ отгоняютъ въ титрованную сѣрную кислоту.

Тѣ же превращенія въ нитро и амидосоединенія происходятъ и въ случаѣ прибавки сульфобензойной илн сульфосалициловой кислоты; точно также по окончательномъ окисленіи весь азотъ какъ органическій, такъ и азотнокислыхъ солей оказывается въ видѣ сѣрно-амміачной соли.

При отгонкѣ амміака для разложенія амидортутныхъ соединеній



необходимо прибавлятъ или щепотку цинковой пыли, или сѣрнистаго калія (25 куб. с. раствора, содержащаго 40 gr. $K_2S$ въ 1 литрѣ).

Для точности опредѣленія азота по Іодлбауэру существенно важно, чтобы изслѣдуемый матеріалъ не былъ слишкомъ влаженъ.

По Ферстеру азотъ всѣхъ трехъ видовъ опредѣлять можно одновременно даже и въ водномъ растворѣ, для чего жидкость въ кьельдалевской колбочкѣ нужно предварительно выпарить съ 15 куб. с. сѣрной кислоты, содержащей въ растворѣ 6% фенола или салициловой кислоты. Для возстановленія нитросоединенія прибавляется сѣрноватистонатровая соль, а послѣ разложенія этой соли прибавляется еще 15 куб. с. крѣпкой сѣрной кислоты и кипятятъ до обезцвѣчиванія.

Неудобство примѣненія сульфосалициловой кислоты заключается въ томъ, что въ ней трудно растворяется селитра и азотнокислыя соли, черезъ что можетъ произойти ихъ потеря.

Опредѣливъ общее количество азота по Iodlbauer'у и зная изъ трехъ вышеописанныхъ опытовъ количество азота, приходящееся на амміачныя и азотнокислыя соли, можно по разности опредѣлить и количество азота органическихъ соединеній.

II. Для опредѣленія сѣрной кислоты къ навѣскѣ (около 200 гр.) приливаютъ соляной кислоты въ небольшомъ избыткѣ, нагрѣваютъ, если выдѣлился при этомъ осадокъ, фильтруютъ и осаждаютъ при кипяченіи сѣрную кислоту хлористымъ баріемъ. Прокаленный осадокъ $BaSO_4$ лучше обработать при кипяченіи соляной кислотой, высушить, вновь прокалить и взвѣсить.

III. Не истраченный при вышеуказанныхъ опредѣленіяхъ растворъ взвѣшивается и выпаривается досуха. Оставшійся послѣ выпариванія, остатокъ вновь взвѣшивается и идетъ для опредѣленія (въ отдѣльныхъ пробахъ) влажности, золы, углекислоты, общаго количества сѣры, фосфора и окисловъ разныхъ металловъ:

а) 2 — 3 гр. остатка высушиваютъ до постояннаго вѣса при 100—110° (потеря въ вѣсѣ — влажность); затѣмъ осторожно прокаливаютъ при полномъ доступѣ воздуха и взвѣшиваютъ (опредѣляется общее количество золы). Въ золѣ опредѣляютъ углекислоту. Вычтя найденное количество углекислоты изъ общаго количества золы, находятъ чистую золу. Въ томъ растворѣ, который получился при опредѣленіи $CO_2$ можно опредѣлить по общимъ методамъ $SiO_2$, $Fe_2O_3$, $CaO$, $MgO$ и щелочи.

b) Для опредѣленія углекислоты берется навѣска 2—3 гр.

c) Опредѣленіе сѣры, фосфора и хлора производится, какъ описано выше, сплавленіемъ съ KOH и $KNO_3$. Навѣска 2—3 гр.

## E. Животныя изверженія.

При изслѣдованіяхъ зоотехническихъ приходится часто имѣть дѣло не съ навозомъ (смѣсью твердыхъ и жидкихъ изверженій съ подстилкой), а отдѣльно съ мочой и отдѣльно съ твердыми изверженіями. Въ такихъ случаяхъ производится анализъ отдѣльно мочи и отдѣльно кала.

### a) Анализъ мочи.

1) Удѣльный вѣсъ мочи колеблется отъ 1,010 до 1,040 и опредѣляется при помощи спеціальныхъ ареометровъ (урометровъ) или, что точнѣе, вѣсами Вестфаля, или пикнометромъ. Опредѣленіе удѣльнаго вѣса слѣдуетъ производить при 15, 5° Ц. При употребленіи урометровъ, кромѣ того, необходимо снимать съ поверхности мочи пѣну пропускной бумагой.

2) Опредѣленіе сухого остатка. Простое выпариваніе досуха опредѣленнаго количества мочи не даетъ точныхъ цифръ для содержанія сухого остатка. Найденныя такимъ образомъ величины всегда бываютъ меньше дѣйствительныхъ, что зависитъ отъ улетучиванія углекислаго амміака, часто находящагося въ мочѣ. Поэтому высушиваніе нужно производить при такихъ условілхъ, чтобы улетучивающійся углекислый аммоній какъ-либо задерживался, и количество его можно было бы опредѣлить Для этого поступаютъ такъ. Въ фарфоровую лодочку, наполненную прокаленнымъ пескомъ или битымъ стекломъ (предварительно высушеннымъ при 100—110°) и взвѣшенную, наливаютъ 2—3 куб. сантиметра мочи (вѣсъ мочи узнается умноженіемъ объема на удѣльный вѣсъ). Лодочку вдвигаютъ въ трубку, заткнутую съ обоихъ концовъ пробками. Черезъ одну пробку проходитъ стеклянная трубка, соединенная съ хлоркальціевой трубкой, а другая соединяется съ стклянкой Дрекселя, содержащей титрованную сѣрную кислоту. Если теперь помѣстить трубку съ лодочкой въ



баню, нагрѣтую до 100°, Дрекслеровскую стклянку соединить съ аспираторомъ и протягивать воздухъ (лучше чистый водородъ), то послѣдній, осушившись въ трубкѣ съ хлористымъ кальціемъ, пройдетъ черезъ трубку, содержащую лодочку, и будетъ уносить пары воды и углекислаго аммонія. Послѣдній задержится титрованной сѣрной кислотой и количество его можно опредѣлить, если титрованную кислоту прокипятить для удаленія углекислаго газа и протитровать.

Высушиваніе длится 3—4 часа. Вѣсъ сухого остатка опредѣлится взвѣшиваніемъ лодочки, если къ ея вѣсу прибавить найденное количество углекислаго аммонія.

3) Опредѣленіе общаго количества азота производится по методу Кьельдаля, для чего 10 куб. сантиметровъ мочи обливаютъ 10 куб. сантиметрами крѣпкой сѣрной кислоты и, прибавивъ каплю ртути, нагрѣваютъ до полнаго обезцвѣчиванія. Дальше поступаютъ, какъ описано на стр. 291.

4) Для опредѣленія золы 50 куб. сантиметровъ выпариваютъ въ платиновой чашкѣ и затѣмъ осторожно обугливаютъ остатокъ. Если при этомъ получится трудно сгорающій уголь, то поступаютъ, какъ это указано при приготовленіи золы растеній.

5) Для опредѣленія амміака, находящагося въ мочѣ, берутъ 20 куб. сантиметровъ профильтрованной мочи, смѣшиваютъ ее съ известковымъ молокомъ на большомъ часовомъ стеклѣ, надъ стекломъ ставятъ на треножникѣ чашечку съ титрованной сѣрной кислотой, покрываютъ колпакомъ и оставляютъ на 48 часовъ. Подробности см. стр. 300. Очень удобно опредѣлять амміакъ въ мочѣ колориметрическимъ способомъ съ реактивомъ Несслера (см. анализъ воды). Опредѣленіе щелочей производится по общимъ методамъ (см. стр. 127 и слѣд.) въ золѣ, приготовленной изъ 50 куб. сантиметровъ мочи.

Для опредѣленія извести и магнезіи берутъ золу изъ 150 куб. сантиметровъ мочи и поступаютъ, какъ описано при золѣ (см. стр. 11 3, II).

Фосфорная кислота содержится въ мочѣ частью въ видѣ фосфорнокислыхъ щелочей и щелочныхъ земель, частью въ видѣ глицеринофосфорной кислоты $CH_2(OH)CH(OH)CH_2OPO(OH)_2$ и лецитина $CH_2(OOCR^1)CH(OOCR)CH_2OPO(OH)OCH_2CH_2N(CH_3)_3(OH)$ (R и $R^1$ углеводородные радикалы стеариновой, пальмитиновой или олеиновой кислотъ). Поэтому, если желательно

опредѣлить всю фосфорную кислоту, то выпаренную мочу (около 100—200 куб. сантиметровъ) сжигаютъ со смѣсью ѣкдаго кали и селитры и дальше поступаютъ, какъ указано на стр. 98, II. Или для расщепленія сложныхъ фосфорныхъ кислотъ мочу кипятятъ съ щелочью около $^1/_2$ часа, пересыщаютъ азотной кислотой и осаждаютъ молибденовокислымъ аммоніемъ.

Если желательно опредѣлить количество глицеринофосфорной кислоты и лецитина, поступаютъ такъ: около 1 литра мочи извлекаютъ эѳиромъ, эѳиръ выпариваютъ, а остатокъ кипятятъ съ ѣдкимъ баритомъ; по осажденіи избытка $Ba(OH)_2$ углекислотой, фильтруютъ, выпариваютъ досуха и остатокъ извлекаютъ спиртомъ. Невринъ, отщепившійся отъ лецитина, переходитъ въ растворъ, а въ остаткѣ глицеринофосфорный барій. Его растворяютъ въ водѣ, разлагаютъ кипяченіемъ съ соляной кислотой и въ растворѣ обычнымъ способомъ опредѣляютъ фосфорную кислоту.

Опредѣленіе общаго количества сѣрной кислоты, также какъ и фосфорной, сложно. Причина этого заключается въ томъ, что сѣрная кислота въ мочѣ находится какъ въ видѣ сѣрнокислыхъ щелочей („преформированная“ сѣрная кислота), такъ и въ видѣ эѳиросѣрныхъ кислотъ фенола, пирокатехина и др. Послѣднія соединенія даютъ растворимыя баріевыя соли, а первыя—$Ba\,SO_4$, не растворимый. Поэтому опредѣленіе общаго количества сѣры возможно только послѣ разрушенія вышеуказанныхъ сложныхъ соединеній, что лучше всего производится сплавленіемъ со смѣсью KOH и $KNO_3$.

Или опредѣленіе ведутъ такъ: мочу (около 200 куб. санти метровъ) сильно подкисляютъ уксусной кислотой и осаждаютъ хлористымъ баріемъ. По количеству образовавшагося $Ba\,SO_4$ судятъ о количествѣ „преформированной“ сѣрной кислоты. Другую порцію мочи (около 200 куб. сантиметровъ) продолжительное время кипятятъ съ соляной кислотой. При этомъ омыляются сложныя сѣрнокислыя соединенія и освобождается сѣрная кислота, количество которой опредѣляется по общимъ методамъ.

Опредѣленіе хлора производится или титрованіемъ, при чемъ прибавляютъ избытокъ раствора $AgNO_3$ и затѣмъ обратно титруютъ роданистымъ каліемъ въ присутствіи $Fe_2(SO_4)_3$ (Фольгардтъ), или вѣсовымъ путемъ.

Для опредѣленія мочевины предварительнымъ опытомъ узнаютъ,



какое количество фосфорновольфрамовой кислоты требуется для осажденія „экстрактивныхъ“ веществъ изъ 10 куб. сантиметровъ мочи. Для этого къ 10 куб. сантиметрамъ мочи прибавляютъ 1 куб. сантиметръ соляной кислоты и по каплямъ изъ бюретки подливаютъ фосфорновольфрамовую кислоту до тѣхъ поръ, пока въ отфильтрованной отъ осадка жидкости при новомъ прибавленіи реактива не будетъ больше образовываться никакой мути. Затѣмъ въ мѣрную колбу (500 или 1000 куб. сантиметровъ) помѣщаютъ 200 куб. сантиметровъ мочи, прибавляютъ 20 куб. сантиметровъ соляной кислоты удѣльнаго вѣса 1,124 и расчисленное количество фосфорновольфрамовой кислоты, добавляютъ до черты водой и оставляютъ стоять на 24 часа. Затѣмъ черезъ сухой фильтръ отфильтровываютъ 200 куб. сантиметровъ и нейтрализуютъ известковымъ молокомъ до яснощелочной реакціи, добавляютъ до 250—300 куб. сантиметровъ, вновь отфильтровываютъ черезъ сухой фильтръ 50 куб. сантиметровъ и, помѣстивъ фильтратъ въ колбу въ 100 куб. сантиметровъ, дополняютъ до черты крѣпкимъ (1000 гр. NaOH на 1500 воды) растворомъ ѣдкаго натра, оставляютъ стоять нѣсколько часовъ при комнатной температурѣ и затѣмъ въ азотометрѣ Кноппа (см. стр. 363, I ч.) разлагаютъ 10 куб. сант. раствора бромноватистокислымъ натріемъ (растворъ Кноппа). Растворъ бромновотистокислаго натрія долженъ быть разбавленнымъ (250 куб. сант. кнопповской жидкости разбавляютъ 220 куб. сант. воды при низкой температурѣ). При этомъ происходитъ реакція:

$$CO\begin{matrix}\diagup NH_2\\ \diagdown NH_2\end{matrix} + 3NaBrO = CO_2 + 3NaBr + 2H_2O + N_2$$

Приведя найденный объемъ азота къ $0^0$ и 760 mm. давленія, вычисляютъ количество мочевины, зная, что 1 куб. сант. азота отвѣчаетъ 0,0026876 гр. мочевины.

Для опредѣленія гиппуровой кислоты, $C_6H_5\,CO\,NH\,CH_2\,COOH$, 200—250 кубическ. сантиметровъ мочи выпариваютъ до малаго объема (50 куб. сант.), прибавляютъ крѣпкой соляной кислоты 5 куб. сант., свѣжепрокаленнаго гипса 50 гр., высушиваютъ досуха, превращаютъ высушенную массу въ порошокъ и извлекаютъ въ аппаратѣ Сокслета эѳиромъ. Эѳирный растворъ, если онъ мутенъ, фильтруютъ черезъ сухой фильтръ во взвѣшенную колбу, эѳиръ отгоняютъ, оставшуюся гиппуровую кислоту высушиваютъ и взвѣшиваютъ.

Реакція мочи опредѣляется лакмусовой бумажкой. Степень кислотности или щелочности должна быть опредѣлена по возможности тотчасъ же, какъ моча собрана. Для опредѣленія кислотности 50 куб. сант. мочи титруютъ ѣдкимъ натромъ (4 гр. Na OH въ 1 L); при этомъ пробуютъ ея реакцію возможно чаще лакмусовой бумажкой и кончаютъ титрованіе, когда синяя лакмусовая бумага едва краснѣетъ. Кислотность выражаютъ въ эквивалентныхъ количествахъ сѣрной или щавелевой кислоты.

Для опредѣленія щелочности къ опредѣленному объему мочи сразу прибавляютъ децинормальнаго раствора соляной кислоты (3,65 гр. HCl въ 1 L) до сильно кислой реакціи и обратно титруютъ, какъ указано выше, ѣдкой щелочью. Щелочность выражается въ эквивалентахъ Na OH или KOH.

### б) Твердыя изверженія.

Изслѣдованіе твердыхъ изверженій производится совершенно такъ, какъ и кормовыхъ веществъ, только порцію, въ которой предполагается сдѣлать опредѣленіе клѣтчатки, предварительно обрабатываютъ кипящимъ спиртомъ для удаленія смолообразныхъ веществъ желчи.

## Ж. Гуано.

Гуано настоящее есть вещество, образовавшееся въ теченіе вѣковъ по берегу Тихаго океана въ Южной Америкѣ и на близъ лежащихъ островахъ изъ изверженій морскихъ птицъ, а также ихъ труповъ, яицъ, перьевъ и т. п. Впослѣдствіи стали называть гуано скопленія изверженій летучихъ мышей, а затѣмъ и вещества, приготовляемыя изъ внутренностей и головокъ рыбъ, напр. при приготовленіи сардинокъ, или даже изъ цѣлыхъ рыбъ (мелкихъ) въ Англіи и Японіи и, наконецъ, изъ мяса китовъ и тюленей послѣ выварки изъ нихъ жира, и даже изъ мелкихъ ракообразныхъ (гранатовое гуано). Разумѣется, между всѣми этими сортами гуано мало сходнаго не только по происхожденію, но и по составу. Настоящее гуано, напр., Перуанское, состоитъ главнымъ образомъ изъ мочевой кислоты, $C_5H_4N_4O_3$, какъ главнаго веще-



ства мочи птицъ; изъ ея известковыхъ и амміачныхъ солей, а также изъ калійныхъ и амміачныхъ солей щавелевой кислоты, какъ одного изъ продуктовъ окисленія мочевой кислоты. Нахожденіе мочевой и щавелевой кислоты, а равно гуанина ($C_5H_5N_5O$), составляетъ главное отличіе настоящаго отъ другихъ видовъ гуано.

Такъ какъ морскія птицы питаются рыбами (проглатывая ихъ цѣликомъ), то въ ихъ изверженіяхъ и въ гуано оказывается много фосфорной кислоты.

Перуанское гуано, какъ образовавшееся въ очень сухомъ климатѣ, богато азотомъ (до 15%) и органическими веществами (до 52%), а потому можетъ быть разсматриваемо какъ преимущественно азотистое удобреніе. Фосфорной кислоты содержитъ до 12%. Но птичье гуано, образовавшееся въ другихъ мѣстахъ, вслѣдствіе большаго или меньшаго вымыванія дождями, органическихъ и азотистыхъ веществъ содержитъ все меньше и меньше, а состоитъ главнымъ образомъ изъ фосфорно-кислой извести, хотя нѣкоторые сорта сохраняютъ внѣшній видъ и даже запахъ настоящаго гуано. Вотъ примѣрный составъ нѣкоторыхъ видовъ птичьяго гуано въ %:

| | Вода. | Орган. вещест. | N | $P_2O_5$ | $K_2O$ | CaO | MgO |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Перуанское . . . . . | 15 | 50 | 12—15 | 10 | 3 | 12 | 2 |
| Баллестасъ . . . . . | 23 | 42 | 12 | 13 | 3 | 10 | 1 |
| Шабоэ . . . . . | 16 | 30 | 8 | 11 | 1 | 21 | 4.7 |
| Михельонъ . . . . . | 7 | 7 | 0.9 | 32 | 1.5 | 37 | 1.7 |
| Бакерское . . . . . | 11 | 7 | 0.5 | 35 | 0.1 | 40 | 1 5 |
| Мальденское . . . . . | 5 | 6 | слѣды | 36 | 0.2 | 47 | 1.5 |
| Кюрасао . . . . . | 1.5 | 0.5 | — | 34 | 0.4 | 51 | 1.3 |

Такимъ образомъ разные виды настоящаго гуано представляютъ много переходовъ отъ удобренія преимущественно азотистаго къ удобренію чисто фосфорнокислому.

Кромѣ указанныхъ веществъ, въ гуано всегда содержатся небольшія количества хлористыхъ и сѣрнокислыхъ солей, разнообразныя количества песка и глины.

Натуральное гуано въ продажѣ встрѣчается рѣдко; обыкновенно продается обработанное сѣрною кислотою, отъ чего около половины всего количества фосфорной кислоты оказывается растворимымъ въ водѣ.

При анализѣ гуано опредѣляютъ разныя формы азота, фосфорной кислоты, общее количество минеральныхъ веществъ, количество песка и глины, рѣже—кали, сѣрную кислоту и пр. Если же хотятъ убѣдиться въ натуральности, то дѣлаютъ пробы на мочевую кислоту и опредѣляютъ количество щавелевой кислоты: чѣмъ больше въ настоящемъ гуано азота, тѣмъ больше и щавелевой кислоты.

Для опредѣленія щавелевой кислоты 5 гр. гуано кипятятъ съ 20 гр. соды и 200 куб. с. воды, переливаютъ въ полулитровую колбу и по охлажденіи доводятъ до 500 куб. с.; перемѣшиваютъ и фильтруютъ чрезъ сухой складчатый фильтръ, берутъ 50 куб. фильтрата, сильно подкисляютъ уксусной кислотой и осаждаютъ щавелевую кислоту уксусно-кислымъ кальціемъ при кипяченіи. Съ осадкомъ поступаютъ какъ при опредѣленіи извести (стр. 108). Прокаленный остатокъ углекислой соли или окиси кальція нужно испытать, не содержитъ ли онъ гипса или фосфорно-кальціевой соли. Для этого его нужно растворить въ азотной кислотѣ и раздѣлить пополамъ; въ одной половинѣ опредѣлить сѣрную кислоту, въ другой фосфорную. Сдѣлавши надлежащія поправки, узнать количество извести. Умножая CaO на 1.6, узнаемъ количество $C_2H_2O_4$. Въ натуральномъ Перуанскомъ гуано ея бываетъ до 18%.

Мочевую кислоту обыкновенно не опредѣляютъ количественно, а довольствуются качественной реакціей, для чего 1—2 гр. гуано обливаютъ небольшимъ количествомъ слабой азотной кислоты и осторожно выпариваютъ досуха. Въ присутствіи мочевой кислоты получается желтая или желтокрасная масса, которая, при смачиваніи очень слабымъ растворомъ амміака, окрашивается въ яркій пурпурно-красный цвѣтъ (мурексидная реакція). Отъ прибавленія ѣдкой щелочи масса окрашивается въ красновато-синій цвѣтъ. Впрочемъ, по причинѣ красноватаго цвѣта самаго



гуано, въ рѣдкихъ только случаяхъ окрашиванія эти вполнѣ ясны. Поэтому лучше сначала извлечь мочевую кислоту кипяченіемъ съ ѣдкою щелочью (изъ 15—20 гр.), растворъ профильтровать горячимъ, фильтратъ подкислить соляною или сѣрною кислотою и оставить дня на два для кристаллизаціи. Съ выдѣлившейся мочевой кислотой и продѣлать описанныя реакціи.

При опредѣленіи азота или ограничиваются опредѣленіемъ только общаго количества (по Іодлбауэру или Ферстеру, стр. 100—101, навѣска 1 гр.), или опредѣляютъ еще отдѣльно азотъ амміачный и азотъ окисленный (азотнокислыхъ солей). Для этихъ опредѣленій отвѣшиваютъ 10 гр. тонко растертаго гуано, навлекаютъ водою, фильтруютъ и доводятъ до 1000 куб. с. 100 или 200 куб. с. раствора перегоняютъ съ свѣжепрокаленной магнезіей въ титрованную сѣрную кислоту, какъ на стр. 99.

Въ другихъ 100 куб. с. фильтрата опредѣляютъ азотную кислоту или по Тимману (стр. 83), или переводятъ въ амміакъ по Ульшу (стр. 81), но предварительно нужно прокипятить съ небольшимъ избыткомъ известковаго молока до полнаго удаленія амміака, а осадокъ известковыхъ солей, органическихъ веществъ и пр. отфильтровать и растворъ сгустить выпариваніемъ до небольшого объема (стр. 100).

Фосфорная кислота опредѣляется:
1) Общее количество—какъ при анализѣ костяной муки (стр. 21),
2) растворимая въ водѣ и
3) растворимая въ лимонной кислотѣ,—какъ при суперфосфатахъ (стр. 68—69).

Опредѣленіе кали, песка и глины. 2—5 гр. гуано прокаливаютъ осторожно въ платиновой чашкѣ при полномъ доступѣ воздуха для сжиганія органич. веществъ. Золу при кипяченіи обрабатываютъ соляной кислотой съ прибавкой азотной, отфильтровываютъ песокъ и глину; промывши ихъ, прокаливаютъ и взвѣшиваютъ. Изъ фильтрата осаждаютъ сѣрную кислоту хлористымъ баріемъ при кипяченіи, а потомъ, прибавивши нѣкоторое количество хлористаго желѣза, осаждаютъ фосфорную кислоту, известь, избытокъ прибавленныхъ желѣза и барія амміакомъ и углекислымъ аммоніемъ. По удаленіи амміачныхъ солей выпариваніемъ и прокаливаніемъ, кали опредѣляютъ въ видѣ хлороплатината, какъ при анализѣ почвы (стр. 129 и пр.).

Влажность опредѣляютъ высушиваніемъ при 100—110° 2 гр. гуано съ предосторожностями противъ потери амміака, указанными при анализѣ мочи.

Подобно настоящему гуано, анализируются и гуано искусственныя, а равно голубиный пометъ, а также разнаго рода пудреты, компосты, костяная, кровяная и роговая мука и пр.

Все это будутъ удобренія азотисто-фосфорно-кислыя, содержащія и кали.

| Въ круглыхъ числахъ: | Вода. | Орган. вещ. | N | $P_2O_5$ | $CaO$ | $K_2O$ | $MgO$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Голубиный пометъ сухой . | 10 | 60 | 4 - 5 | 4 | 3 | 2 | 1 |
| Рыбье гуано норвежское . | 10 | 56 | 9 | 14 | 16 | 0.3 | 0.9 |
| Китовое гуано . . . . . | 5.6 | 62 | 8 | 13 | 16 | — | 0.5 |
| Пудретъ . . . . . | 17 | 53 | 7.5 | 3 | 1.3 | 3 | 0.8 |
| Порошокъ изъ павшихъ животныхъ . . . . . | 6 | 57 | 6.5 | 14 | 18 | 0.3 | 0.4 |
| Мясная мука . . . . . | 28 | 56 | 6.7 | 6 | 7 | — | 0.3 |
| Кровяной порошокъ . . . | 13 | 78 | 12 | 1.2 | 0.8 | 0.7 | 0.3 |

## III. Калійныя удобренія.

Калій является не менѣе необходимымъ для развитія растеній элементомъ, чѣмъ фосфоръ. Въ то время какъ количество послѣдняго въ почвахъ обыкновенно бываетъ ничтожно, калій входитъ въ составъ весьма многихъ горныхъ породъ, и при этомъ иногда въ большомъ количествѣ. Такъ, въ гранитахъ количество его доходитъ до 4—6%. Но не изъ всѣхъ соединеній калій легко усвояется растеніями: въ то время какъ цеолиты легко отдаютъ свой



калій растеніямъ, калій полевого шпата почти не усвояемъ. Поэтому иногда, при большомъ сравнительно запасѣ калія въ почвѣ, растенія нуждаются въ калійныхъ удобреніяхъ.

Матеріаломъ для калійнаго удобренія служатъ: 1) зола различныхъ растеній, 2) залежи калійныхъ солей въ Стассфуртѣ и въ другихъ мѣстахъ.

### A. Зола.

При сожиганіи различныхъ веществъ растительнаго происхожденія всѣ минеральныя составныя части растеній остаются въ видѣ золы. Въ зависимости отъ исходнаго матеріала составъ золы различенъ. Въ то время какъ зола древесныхъ породъ содержитъ иногда значительныя количества какъ окиси калія, такъ и фосфорной кислоты, зола каменнаго угля очень бѣдна этими веществами. Слѣдующая таблица даетъ составъ нѣкоторыхъ сортовъ золы:

| | Каменный уголь. (Германія). | Береза. | Дубъ. | Сосна. | Ель. | Ржаная солома. | Пшеничн. солома. | Кизякъ. |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $K_2O$ | 0,123 | 13,3 | 8,6 | 6,9 | 3,2 | 19,6 | 11,3 | 11,3 |
| $CaO$ | 2,228 | 36,3 | 60,4 | 31,8 | 25,3 | 8,5 | 5,92 | 8,5 |
| $MgO$ | 0,724 | 5,4 | 4,0 | 9,3 | 3,2 | 1,4 | 2,42 | 2,3 |
| $P_2O_5$ | 0,058 | 7,1 | 4,9 | 2,0 | 2,4 | 4,7 | 6,37 | 4,8 |

Торфяная зола крайне разнообразна по составу. Содержаніе въ ней полезныхъ составныхъ частей колеблется такъ:

| | |
|---|---|
| $K_2O$ | 0,85—7,64% |
| $CaO$ | 5,8—45,7 |
| $MgO$ | 0—24,4 |
| $P_2O_5$ | 1,4—13% |

При этомъ можно отмѣтить, что чѣмъ бѣднѣе золой торфъ, тѣмъ зола его богаче окисью калія и фосфорной кислотой.

Въ золѣ калій находится обыкновенно въ видѣ углекислаго калія, что слѣдуетъ имѣть въ виду при внесеніи золы въ почву. Такъ какъ углекислыя щелочи способствуютъ заплыванію почвы и образованію корки, то лучшій эффектъ зола окажетъ на почвахъ кислыхъ торфяныхъ; если же она употребляется не для кислыхъ почвъ, то ее лучше запахивать за нѣсколько времени до посѣва.

При анализѣ золы, употребляемой въ качествѣ удобренія обыкновенно ограничиваются опредѣленіемъ кали, фосфорной кислоты и въ нѣкоторыхъ случаяхъ—сѣрнистыхъ соединеній, какъ вредныхъ для растеній.

Опредѣленіе *кали* производится такъ. Навѣску золы около 2—5 гр. обливаютъ въ стаканѣ, прикрытомъ часовымъ стекломъ (выпуклой стороной внутрь) водой и затѣмъ по каплямъ прибавляютъ соляной кислоты до тѣхъ поръ, пока не прекратится выдѣленіе угольной кислоты. Прибавивъ нѣкоторый избытокъ соляной кислоты и немного азотной, кипятятъ минутъ 15—20.

Затѣмъ обмывъ стекло горячей водой, нерастворимый остатокъ отфильтровываютъ, промываютъ, прокаливаютъ и взвѣшиваютъ.

Фильтратъ выпариваютъ въ фарфоровой чашкѣ досуха, остатокъ смачиваютъ соляной кислотой, вновь выпариваютъ и т. д. повторяютъ эту операцію 3—4 раза для полнаго выдѣленія кремневой кислоты.

Сухую массу смачиваютъ слабой соляной кислотой, обрабатываютъ водой и отфильтровываютъ кремневую кислоту. Затѣмъ осаждаютъ сѣрную кислоту при кипяченіи хлористымъ баріемъ и, не отфильтровывая отъ этого осадка, прибавляютъ при кипяченіи же избытокъ амміака и углекислаго аммонія. Давъ осадку отстояться въ тепломъ мѣстѣ, его отфильтровываютъ и промываютъ горячей водой.

Слѣдуетъ обращать вниманіе на цвѣтъ осадка отъ амміака и углекислаго аммонія: онъ долженъ имѣть буроватый цвѣтъ. Въ нѣкоторыхъ сортахъ золы бываетъ много фосфорной кислоты и обыкновенно очень мало желѣза; бѣлый или желтоватый цвѣтъ осадка указываетъ на недостатокъ желѣза для полнаго осажденія фосфорной кислоты; передъ осажденіемъ амміакомъ слѣдуетъ всегда прибавлять нѣсколько капель хлорнаго желѣза.



Фильтратъ отъ амміака и углекислаго амміака выпаривается, а остатокъ прокаливается для удаленія амміачныхъ солей. Затѣмъ удаляется магнезія щавелевой кислотой и опредѣляется кали въ видѣ хлороплатината, какъ при анализѣ почвъ (стр 131).

Скорые способы опредѣленія кали см. далѣе, при Стассфуртскихъ соляхъ.

Осадокъ, полученный отъ амміака и углекислаго аммонія, содержитъ всю фосфорную кислоту, содержавшуюся въ золѣ, вслѣдствіе чего онъ можетъ служить для опредѣленія $P_2O_5$. Для этого его при нагрѣваніи растворяютъ въ слабой азотной кислотѣ и осаждаютъ фосфорную кислоту 50—100 куб. с. молибденовокислаго аммонія и далѣе поступаютъ какъ при анализѣ почвъ (стр. 68).

Присутствіе сколько-нибудь замѣтныхъ количествъ сѣрнистыхъ металловъ (сѣрнистаго желѣза въ торфяной и каменно-угольной золѣ) узнается уже по запаху при обработкѣ золы соляною кислотою. Точнѣе открывается при помощи бумажки, смоченной уксуснокислымъ свинцомъ или азотнокислымъ серебромъ, или нитропруссиднымъ натріемъ (послѣ амміака). Бумажку вставляютъ въ горло колбочки, въ которой зола обливается кислотою. Количественное опредѣленіе основано на томъ, что сначала опредѣляютъ въ соляно-кисломъ растворѣ количество сѣрной кислоты. Затѣмъ другую навѣску (1—2 гр.) обливаютъ растворомъ $K_2CO_3$ и $KNO_3$ выпариваютъ, высушиваютъ и осторожно прокаливаютъ; при этомъ сѣрнистыя соединенія переходятъ въ сѣрнокислыя. Опредѣливъ теперь количество сѣры и вычтя величину, найденную при первомъ опредѣленіи, узнаемъ количество сѣрной кислоты, образовавшейся изъ сѣрнистыхъ соединеній. (Подробности см. почва, стр. 321).

## Б. Стассфуртскія соли.

Изъ солей, добываемыхъ въ Стассфуртѣ, въ качествѣ калійныхъ удобреній употребляются такъ-называемыя съемочныя соли,—именно слѣдующіе минералы: карналитъ ($KCl.MgCl_2.6H_2O$), содержащій около 9% $K_2O$ и каинитъ ($K_2SO_4.MgSO_4.MgCl_2, 6H_2O$) содержащій до 13% $K_2O$.

Опредѣленіе *калія* въ этихъ соляхъ, вслѣдствіе сравнительно

малаго числа подлежащихъ выдѣленію элементовъ, иногда производится по укороченному способу.

10 гр. соли кипятятъ въ теченіе $^1/_4$ часа съ 400 к. с. воды, по охлажденіи разбавляютъ до 500 к. с. и фильтруютъ (употребляя высушенный до постояннаго вѣса и взвѣшенный фильтръ, можно при этомъ опредѣлить нерастворимый остатокъ). 250 к. с. этого профильтрованнаго раствора помѣщаютъ въ мѣрную колбу въ 500 к. с. и, подкисливъ растворъ 10 к. с. соляной кислоты, прибавляютъ при кипяченіи хлористаго барія такое количество, которое необходимо для полнаго осажденія сѣрной кислоты; при этомъ слѣдуетъ избѣгать избытка хлористаго барія.

Удобно для этого поступать такъ: нагрѣвъ жидкость до кипѣнія, по каплямъ прибавляютъ растворъ хлористаго барія до тѣхъ поръ, пока каждая капля реактива начнетъ вызывать только муть. Затѣмъ, хорошо прокипятивъ, нѣкоторое время даютъ отстояться жидкости и вновь прибавляютъ одну-двѣ капли хлористаго барія. Если при этомъ не замѣтно появленія мути, то прибавляютъ сѣрной кислоты одну-двѣ капли и наблюдаютъ, появляется ли муть. Осажденіе нужно считать произведеннымъ правильно, когда отъ сѣрной кислоты появляется едва замѣтная муть.

Послѣ охлажденія, добавляютъ до черты и фильтруютъ. Берутъ 50 кубич. сант. фильтрата (отвѣчаетъ 0,5 гр. вещества) и выпариваютъ досуха въ фарфоровой чашкѣ. Остатокъ растворяютъ въ 10—15 кубическихъ сантиметрахъ воды, прибавляютъ сюда 10—20 к. с. раствора (1:20) хлорной платины и выпариваютъ до консистенціи сиропа. Охлажденную массу смачиваютъ небольшимъ количествомъ 80% спирта, тщательно растираютъ пестикомъ, прибавляютъ еще 50—60 к. с. 80% спирта и оставляютъ стоять 2—3 часа. Затѣмъ фильтруютъ черезъ асбестовый фильтръ (см. опр. сахара, стр. ) или черезъ тигель Гооша и промываютъ 80% спиртомъ до тѣхъ поръ, пока фильтратъ перестанетъ давать осадокъ или муть съ растворомъ азотнокислаго серебра въ слабой азотной кислотѣ.

Промытый хлороплатинатъ калія высушиваютъ при 110—120° и взвѣшиваютъ. Послѣ взвѣшиванія хлороплатинатъ калія растворяютъ, промывая фильтръ горячей водой.

Фильтръ, освобожденный отъ платината, высушиваютъ при 110—120° и вновь взвѣшиваютъ. Разность между первымъ и вторымъ взвѣшиваніемъ даетъ количество хлороплатината калія, умноживъ которое на 0,194, узнаемъ количество $K_2O$.



Неточность этого метода заключается, во-1-хъ, въ томъ, что хлороплатинатъ калія нѣсколько растворимъ въ 80% спиртѣ; во 2-хъ въ томъ, что при высушиваніи до 110°—120° не выдѣляется вся вода и уже начинается разложеніе хлорной платины, особенно въ мѣстахъ соприкосновенія съ фильтромъ.

Далѣе—для точности опредѣленія кали по этому способу требуется, чтобы хлорной платины было прибавлено количество, вполнѣ достаточное для образованія двойныхъ солей со всѣми находящимися въ растворѣ металлами ($MgCl_2$ и др.). А такъ какъ платина въ настоящее время стала непомѣрно дорога, то для быстраго опредѣленія калія можно рекомендовать способъ Мура (Mooge), при которомъ хлорной платины можно прибавлять не болѣе того, сколько требуется для образованія хлороплатината калія, $K_2PtCl_6$, т.е. на 1 вѣсовую часть KCl почти 3,5 вѣс. частей $PtCl_4.10$ aq. или такое количество раствора хлорной платины, въ которомъ бы содержалось 1,3 ч. металлической платины. При этомъ способѣ нѣтъ нужды въ выдѣленіи кремнекислоты, ни солей прочихъ металловъ.

Самое опредѣленіе калія по Муру производятъ такъ. Анализируемое вещество растворяютъ въ соляной кислотѣ и отфильтровываютъ отъ нерастворимаго остатка. Фильтратъ и промывныя воды сгущаютъ выпариваніемъ, прибавляютъ хлорной платины, выпариваютъ примѣрно до объема въ 5 куб. с. и выкристаллизовавшійся хлороплатинатъ калія обрабатываютъ 15—25 куб. с. раствора хлористаго водорода (8,51%) въ 90% алкоголѣ, размѣшивая стеклянной палочкой кристаллы хлороплатината. Затѣмъ осадокъ переносятъ въ тигель Hooch'a, на днѣ котораго находятся хорошо пригнанные кружки изъ бумаги или достаточной толщины слой мелкаго асбеста *), и промывается тою же жидкостью до полнаго удаленія желѣза, магнія и пр. Затѣмъ сѣрнокислыя соли и хлористый натрій, нерастворимые въ спиртѣ, отмываются отъ хлороплатината растворомъ 20% нашатыря, при чемъ для избѣ-

*) Чтобы кружки бумаги или асбестъ не всплывали, нужно или прикрыть ихъ фарфоровымъ дырчатымъ кружечкомъ, или производить фильтрованіе съ отсасываніемъ.

жанія взаимодѣйствія между нашатыремъ и хлороплатинатомъ калія (можетъ образоваться нерастворимый хлороплатинатъ аммонія, $2NH_4Cl.PtCl_4$) промывку продолжаютъ не болѣе 2—3 минутъ. Нашатырь отмываютъ 85% спиртомъ. Фильтрованіе и промывку производятъ съ разрѣженіемъ.

Хлороплатинатъ калія высушиваютъ при 105°.

Растворъ хлористаго водорода готовится пропусканіемъ чистаго и сухого газа въ охлаждаемый 90% спиртъ почти до насыщенія. Затѣмъ берутъ нѣкоторый опредѣленный объемъ раствора (10 к. с.), опредѣляютъ въ немъ содержаніе HCl титрованіемъ (индикаторъ—фенолъ-фталеинъ), затѣмъ разводятъ спиртомъ въ 90% до содержанія HCl въ 8,51%.

Г. Ивановъ, провѣрявшій способъ Мура *), получилъ результаты весьма хорошіе при содержаніи постороннихъ солей (NaCl, $FeCl_3$ и пр.), превышавшемъ въ 6—7 разъ количество KCl., равно и для различныхъ почвъ, а потому рекомендуетъ его настоятельно не только при анализѣ удобреній, но и при анализѣ почвъ, находя, что этимъ способомъ опредѣленіе калія требуетъ не болѣе 2—3 часовъ; кромѣ того при немъ не требуется платиновая посуда и пр.

Хлористоводороднаго спирта для промывки хлороплатината по опытамъ Г. Иванова требуется обыкновенно не болѣе 120—150 куб. с., раствора нашатыря для удаленія сульфатовъ и хлористаго натрія—75 до 90 куб. с., 85% спирта для удаленія нашатаря 80—90 куб. с.

Пробы на полноту промыванія производились: роданистымъ каліемъ при промывкѣ хлористоводороднымъ спиртомъ и Несслеровымъ реактивомъ на полноту удаленія нашатыря при промывкѣ спиртомъ.

Результатъ вообще нѣсколько выше, чѣмъ при обычномъ способѣ, что по мнѣнію Г. Иванова зависитъ отъ потерь калія при обычномъ способѣ, сопряженномъ съ многочисленными выпариваніями, прокаливаніями и промываніями.

Но возможно также, что болѣе высокіе результаты получаются отъ примѣси небольшихъ количествъ кремнекислоты и болѣе всего отъ примѣси гипса, отмыть который нашатыремъ въ теченіе

*) Ж. Оп. Агрономіи 1906 г.



2—3 минутъ едва ли возможно. Поэтому надежнѣе кремнекислоту и сѣрную кислоту выдѣлить предварительно обычными способами (первую выпариваніемъ, вторую хлористымъ баріемъ въ ничтожномъ избыткѣ).

Опредѣленіе воды въ этихъ минералахъ производится такъ. 10 гр. вещества нагрѣваютъ на маленькомъ пламени въ закрытомъ платиновомъ тиглѣ до темнокраснаго каленія въ теченіе 10 минутъ. Такъ какъ эти минералы содержатъ много хлористаго магнія, вещества при такомъ нагрѣваніи разлагающагося съ образованіемъ основныхъ солей и потерей соляной кислоты, то прокаливаемую пробу слѣдуетъ прикрыть слоемъ хорошо прокаленной извести, которая задержитъ теряющуюся соляную кислоту.

Опредѣленіе извести и магнезіи. 2 гр. вещества растворяютъ въ разбавленной соляной кислотѣ и, нагрѣвъ до кипѣнія, прибавляютъ амміака до сильно-щелочной реакціи. Отфильтровавъ осадокъ, если послѣдній образовался (Fe, Al), осаждаютъ известь щавелевокислымъ аммоніемъ. Черезъ 12 часовъ фильтруютъ, прокаливаютъ и взвѣшиваютъ (см. стр. 108).

Въ фильтратѣ отъ извести осаждаютъ магній фосфорнокислымъ натріемъ и амміакомъ (см. стр. 109). Хлоръ, сѣрная кислота (см. при анализѣ почвъ).

---

# IV. Известковыя удобренія.

## A. Известь, мергель, дефекаціонная грязь и пр.

Известь, какъ о томъ говорилось довольно подробно на стр. 117 и слѣд. 1-й части, безусловно необходима для всѣхъ растеній, но для большинства культурныхъ растеній въ значительно меньшихъ количествахъ, чѣмъ кали и фосфорная кислота. Только сравнительно немногія растенія, какъ мотыльковыя и особенно табакъ поглощаютъ извести больше, чѣмъ кали.

Въ почвахъ извести въ формахъ легко доступныхъ растеніямъ (въ видѣ углекислыхъ, сѣрнокислыхъ, азотнокислыхъ солей) часто бываютъ ничтожныя количества,—тысячныя доли процента, но

все же больше, чѣмъ кали и фосфорной кислоты. Но болѣе или менѣе подвижной,—вступающей въ реакціи обмѣна при дѣйствіи другихъ солей, растворяющійся даже въ слабыхъ кислотахъ и, слѣдовательно, болѣе или менѣе доступной растеніямъ въ большинствѣ почвъ бываютъ уже довольно значительныя количества, обыкновенно рѣдко менѣе $^1/_2\%$, а потому отъ недостатка извести растенія страдаютъ сравнительно рѣдко. Тѣмъ неменѣе внесеніе извести на всякихъ почти почвахъ производитъ весьма сильный эффектъ: стебель становится толще и тверже, листья крупнѣе и зеленѣе, все растеніе устойчивѣе не только противъ атмосферическихъ вліяній, но и противъ нападенія паразитныхъ грибовъ. Это объясняется косвеннымъ вліяніемъ извести на почву, именно: известь вступаетъ въ реакціи обмѣна съ нерастворимыми соединеніями почвы и не только такими, какъ цеолиты, но и такими, какъ полевые шпаты и другіе минералы, неподдающіеся дѣйствію крѣпкихъ кислотъ (Дитрихъ); освобождаетъ изъ нихъ необходимые растеніямъ элементы въ формахъ болѣе доступныхъ, чѣмъ они были прежде. Это ясно уже изъ того, что въ золѣ растеній увеличивается не только количество извести, но и кали, и даже фосфорной кислоты. Въ особенности сильно известкованіе отражается на мотыльковыхъ (кромѣ лупиновъ и сераделлы); очень отзывчивы и злаки. Въ общемъ урожаи поднимаются вдвоевтрое, иногда даже впятеро и притомъ не на одинъ, а на нѣсколько послѣдовательныхъ урожаевъ. Известкованіе, поэтому, весьма широко практикуется въ Западной Европѣ, особенно во Франціи. Само собою разумѣется, высвобожденіе питательныхъ веществъ изъ трудно-доступнаго растеніямъ запаса и сильное повышеніе урожаевъ возможно только на почвахъ, богатыхъ такимъ запасомъ: на почвахъ глинистыхъ, суглинистыхъ, черноземныхъ. На почвахъ бѣдныхъ (легкихъ, песчаныхъ) подъема урожаевъ или совсѣмъ не будетъ, или на одинъ - два урожая, послѣ чего, вслѣдствіе быстраго израсходованія запаса, урожаи становятся еще хуже, чѣмъ прежде.

На почвахъ сильно перегнойныхъ прибавка известковыхъ солей ускоряетъ еще разложеніе органическихъ веществъ, усиливаетъ нитрификацію, т.-е. способствуетъ переходу недѣятельнаго азота въ форму, усвояемую растеніями, при чемъ часть извести идетъ на насыщеніе образующейся азотной кислоты. Впрочемъ,



если вносится ѣдкая известь въ очень большихъ количествахъ, то первое время, вслѣдствіе щелочности среды, нитрификація можетъ на нѣкоторое время пріостановиться; но потомъ, послѣ превращенія въ углекислую соль, пойти усиленно.

Далѣе, необходимо прибавлять известь при удобреніи каинитомъ и карналитомъ для уничтоженія вреднаго вліянія отъ содержащихся въ нихъ растворимыхъ магнезіальныхъ солей—$MgSO_4$ и особенно $MgCl_2$.—Точно такъ же на легкихъ почвахъ слѣдуетъ прибавлять извести (ѣдкой или углекислой) при удобреніи суперфосфатомъ для уничтоженія кислотности.

Наиболѣе же важное и необходимое примѣненіе извести (ѣдкой и углекислой) на почвахъ кислыхъ и торфяныхъ для уничтоженія кислотности и вреднаго вліянія закисныхъ солей желѣза, которые быстро послѣ того переходятъ въ окись. На кислыхъ почвахъ вліяніе извести обыкновенно проявляется быстро и рѣзко не только повышеніемъ урожаевъ, но и рѣзкимъ измѣненіемъ характера растительности: на лугахъ осоки, пушица, бѣлоусъ, мхи и т. п. быстро замѣняются сладкими злаками и мотыльковыми.

Наконецъ, внесеніе извести весьма сильно можетъ вліять на физическія свойства почвы: тяжелыя, непропускающія воды и быстро заплывающія отъ дождей глинистыя и иловатыя почвы отъ извести дѣлаются болѣе рыхлыми и менѣе вязкими. Объясняется способностью извести свертывать и склеивать тонкія глинистыя и иловатыя частицы въ комочки, трудно размокающіе и трудно расплывающіеся отъ воды.

Такимъ образомъ, известковыя удобренія—по преимуществу удобренія косвенно дѣйствующія.

Въ зависимости отъ цѣли известкованія и свойствъ почвы вносятся эти удобренія въ различныхъ количествахъ, но во всякомъ случаѣ очень большихъ,—отъ 100 до 1000 пуд. на десятину и даже болѣе. Но лучше вносить меньше и чаще, при чемъ требуется осторожность при удобреніи ѣдкой известью, которая вносится вообще въ значительно меньшихъ количествахъ, чѣмъ углекислая.

Удобнѣе всего вносить известь въ видѣ гашеной извести, $Ca(OH)_2$, такъ какъ при гашеніи жженая известь ($CaO$) превращается въ легкій, нѣжный порошокъ, распредѣленіе котораго въ почвѣ наиболѣе легко и удобно и воздѣйствіе на почву наиболѣе

сильно. Но чтобы при гашеніи получился наиболѣе рыхлый сухой порошокъ, а не тѣсто, нужно прибавлять не болѣе 1 части воды на 2 вѣс. части жирной извести; для тощей, содержащей примѣсь глины и пр., и того менѣе. А такъ какъ размѣрить гашеніе довольно трудно, да и разсыпать порошокъ по полю непріятно вслѣдствіе ѣдкости его, то совѣтуютъ негашенную известь распредѣлять по полю небольшими кучками пуда по 2, засыпать землею и предоставить ей медленно погаситься влажностью воздуха и земли. Когда произойдетъ гашеніе, смѣшать лопатами съ землею, разбросать, по возможности, равномѣрно и тотчасъ же запахать,—что нужно производить въ сухое время,—во время паровой обработки; на лугахъ—раннею весною.

Чѣмъ меньше известь содержитъ примѣсей песка, глины и углекислой магнезіи, тѣмъ не только лучше она, но тѣмъ лучше гасится и даетъ наиболѣе рыхлый порошекъ. Известь съ содержаніемъ болѣе $10^0$ глины (тощая) или болѣе 10% $MgCO_3$ (доломитизированная) гасится труднѣе и даетъ зернистую массу; при содержаніи примѣсей 25—30% уже не гасится совсѣмъ и непригодна для удобренія.

Такъ какъ въ почвахъ известь довольно скоро превращается въ углекислую соль, то казалось бы, что вмѣсто жженой извести можно употреблять прямо известнякъ. Но известняки, кромѣ мѣла, очень плотны и превращеніе ихъ въ порошекъ очень затруднительно, а чѣмъ измельченіе менѣе совершенно, тѣмъ дѣйствіе слабѣе. Впрочемъ, на почвахъ рыхлыхъ песчаныхъ и торфянистыхъ мергель производитъ дѣйствіе не худшее извести. Мергель представляетъ известнякъ, богатый глиною (до 50% и болѣе). Благодаря способности глины быстро и сильно впитывать въ себя воду, а отчасти, благодаря содержанію углекислой закиси желѣза, мергеля, плотные тотчасъ по вынутіи изъ земли, при лежаніи на воздухѣ довольно быстро вывѣтриваются и разсыпаются въ порошекъ. Поэтому мергель вывозятъ въ поле въ кускахъ и разбрасываютъ вскорѣ послѣ уборки хлѣба, на будущій паръ, а запахиваютъ слѣдующимъ лѣтомъ. Разумѣется, мергеля на десятину нужно класть гораздо больше,—не менѣе 2—3 тысячъ пудовъ, при чемъ, на глинистыя почвы лучше класть мергель песчанистый, а на песчаныя—глинистый.

Кромѣ извести ѣдкой, углекислой и мергелей для удобренія употребляются известковые отбросы съ заводовъ и фабрикъ: съ свеклосахарныхъ заводовъ—известь, употреблявшаяся для очищенія сока, такъ-наз. дефекаціонная грязь, въ которой, кромѣ ѣдкой и углекислой извести, содержится нѣкоторое количество азотистыхъ органическихъ веществъ (до 1%N въ сухомъ состояніи), а также немного кали и фосфорной кислоты (до $1^1/_2$—2%).



Значительное количество азотистыхъ веществъ содержитъ известь съ кожевенныхъ заводовъ, употреблявшаяся для разрыхленія эпидермиса кожъ предъ удаленіемъ волосъ—„бученіе“. Эти удобренія могутъ имѣть значеніе только для хозяйствъ, близкихъ къ заводамъ, такъ какъ эти отбросы содержатъ много воды (до 40% и болѣе) и неудобны къ перевозкѣ.

Съ химическихъ заводовъ известь, употреблявшаяся для добыванія ѣдкой щелочи (кали или натра), можетъ быть примѣняема съ большою осторожностью на сильно кислыхъ почвахъ и задолго до посѣва. Точно такъ же и известь съ газовыхъ заводовъ, употреблявшаяся для очищенія газа, должна предварительно долгое время пролежать на воздухѣ для окисленія сѣрнистаго кальція, ціанистыхъ и роданистыхъ соединеній. Для удобренія наименѣе пригодна.

## Анализъ известняковъ, мергелей и т. п.

При анализѣ известняковъ и мергелей довольствуются обыкновенно опредѣленіями нерастворимаго остатка и углекислоты, а по ней разсчитываютъ содержаніе извести. Если же отъ слбой соляной кислоты безъ нагрѣванія известнякъ или мергель не вскипаютъ, или вскипаютъ очень слабо (доломитизированные, содержащіе много $MgCO_3$), то опредѣляютъ еще количество извести и магнезіи.

Сравнительно очень рѣдко опредѣляютъ содержаніе желѣза, щелочей, фосфорной и сѣрной кислотъ (гипса). Въ мергеляхъ, кромѣ того, отдѣльно опредѣляютъ въ нерастворимомъ остаткѣ количество песка и глины, и нерѣдко количество гидратной кремнекислоты (особенно съ техническою цѣлью,—для приготовленія цемента).

Для составленія средней пробы отъ нѣсколькихъ кусковъ из-

вестняка отбиваютъ по кусочку, измельчаютъ въ чугунной ступкѣ и просѣиваютъ.

Мергель, если онъ самъ не разсыпался въ порошокъ, измельчаютъ и приводятъ въ воздушно-сухое состояніе.

Заводскіе отбросы предварительно высушиваютъ при 50—60°, а потомъ приводятъ въ воздушно-сухое состояніе.

Для опредѣленія воды и нерастворимаго остатка грамма 2 — 3 порошка сушатъ при 105° и взвѣшиваютъ, а затѣмъ въ высокомъ стаканчикѣ, покрытомъ часовымъ стекломъ, обливаютъ водою и разлагаютъ соляною кислотою по каплямъ до полнаго прекращенія выдѣленія газа. Для избѣжанія сильнаго вспѣниванія прибавляютъ по каплямъ спирта или эѳира. По выдѣленіи углекислоты кипятятъ, прибавля подъ конецъ азотной кислоты. Нерастворимый остатокъ промываютъ, прокаливаютъ и взвѣшиваютъ; изъ фильтрата, послѣ выдѣленія кремнекислоты многократнымъ выпариваніемъ и слабымъ прокаливаніемъ на асбестовой пластинкѣ, выдѣляютъ желѣзо, глиноземъ и фосфорную кислоту не содержащимъ углекислоты амміакомъ (повторное осажденіе), а затѣмъ известь—щавелевоамміачною солью и магнезію—фосфорно-натровою солью, какъ при анализѣ почвъ (стр. 108 или какъ на стр. 63 II).

Для опредѣленія сѣрной, фосфорной кислотъ и щелочей, а равно для опредѣленія песка и глины берутъ навѣску до 100 гр., по отдѣленіи отъ нерастворимаго остатка и по выдѣленіи кремневой кислоты, растворъ доводятъ до опредѣленнаго объема (до 500 куб. с.) и въ отдѣльныхъ порціяхъ по 200 куб. с. опредѣляютъ фосфорную кислоту, а въ другой—сѣрную кислоту и щелочи, какъ при анализѣ почвъ.

При анализѣ мергелей нерастворимый остатокъ изъ 100 гр., промытый сначала кислотой, затѣмъ горячей водою съ $NH_4NO_3$, подвергаютъ отмучиванію для отдѣленія песка отъ глины. Болѣе точно опредѣляютъ глину разложеніемъ нерастворимаго остатка крѣпкою сѣрною кислотою при кипяченіи, какъ при почвахъ.

Опредѣленіе углекислоты производится вѣрнѣе всего вѣсовымъ путемъ, какъ въ почвѣ. Навѣска для известняка ок. 1 гр., для мергеля 2—3 гр. При массовыхъ анализахъ примѣняютъ приборъ Шейблера „кальциметръ“, по устройству весьма сходный съ азотометромъ (стр. 364, I). Разложеніе производятъ слабою



соляною кислотою, не болѣе 10% HCl, а въ присутствіи значительнаго количества $FeCO_3$,—слабою уксусною. Объемъ полученнаго углекислаго газа переводятъ на вѣсъ по особой таблицѣ.

Нѣкоторые мергеля, содержащіе мало песка, особо сильное дѣйствіе проявляютъ послѣ слабаго прокаливанія. Для изслѣдованія мергеля въ этомъ отношеніи 150 гр. мергеля прокаливаютъ въ муфельной печи при слабомъ краснокалильномъ жарѣ при доступѣ воздуха; охлажденный обливаютъ четвернымъ по вѣсу количествомъ воды, послѣ 48-часового взбалтыванія и отстаиванія сливаютъ и отфильтровываютъ опредѣленную по вѣсу часть раствора, въ которой опредѣляютъ щелочи. Другую порцію обожженнаго мергеля граммовъ въ 50—100 настаиваютъ при обыкновенной температурѣ съ тройнымъ количествомъ крѣпкой соляной кислоты и въ вытяжкѣ опредѣляютъ фосфорную кислоту, а при желаніи—и щелочи, какъ въ почвахъ.

## Анализъ жженой извести.

Хорошая известь долгое время сохраняется въ кускахъ, но все же съ поверхности измѣняется, притягивая воду и углекислоту. Поэтому, для изслѣдованія нужно взять нѣсколько кусковъ и болѣе рыхлую массу съ поверхности счистить ножемъ.

Для опредѣленія достоинства извести прежде всего нужно опредѣлить ея способность къ гашенію. Очищенный кусокъ извести, граммовъ 50 вѣсомъ, въ фарфоровой чашкѣ обливаютъ половиннымъ количествомъ тепловатой воды и накрываютъ часовымъ стекломъ. Известь жирная и непережженая гасится тотчасъ же, причемъ сильно пучится и разсыпается въ тонкій порошокъ. Тощая и пережженая гасится медленно или не гасится совсѣмъ; недожженая оставляетъ много кусочковъ. Если известь превратилась въ порошокъ, то, прибавивши 150 куб. с. воды, тщательнымъ перемѣшиваніемъ все превращаютъ въ однородную мазь. Если чашка со стекломъ были тарированы, то можно брать ложкой навѣски для разныхъ опредѣленій. Для быстраго опредѣленія ѣдкой извести берутъ около 20 граммовъ этой мази, при помощи воронки съ широкой трубкой перемѣщаютъ въ полулитровую колбу, смывая известь водою, даютъ нѣкоторое время постоять, чтобы дать возможность

погаситься неуспѣвшимъ погаситься частичкамъ извести, доводятъ до черты, тщательно перебалтываютъ, берутъ по 50 куб. с. и титруютъ нормальнымъ растворомъ соляной кислоты.

Особенно правильно титрованіе въ присутствіи фено-ацетолина (спиртовой растворъ) въ фарфоровой чашкѣ съ прибавкою нѣсколькихъ крупинокъ осажденной углекислой извести. Соляную кислоту при постоянномъ помѣшиваніи прибавляютъ до тѣхъ поръ, пока мѣсто жидкости, куда капаютъ капли соляной кислоты, окрасится въ желтый цвѣтъ, но тотчасъ же сдѣлается розовымъ. Если подождать двѣ - три секунды и прибавить еще 2 капли соляной кислоты, то жидкость должна пожелтѣть.

Для опредѣленія другихъ составныхъ частей нѣсколько очищенныхъ ножемъ кусковъ извести толкутъ быстро въ фарфоровой ступкѣ, просѣиваютъ чрезъ мелкое закрытое сито и порошекъ сохраняютъ въ стклянкѣ съ плотно пришлифованной пробкой.

Опредѣленіе воды: 1—2 гр. порошка въ платиновой лодочкѣ помѣщаютъ въ тугоплавкую трубку и сильно прокаливаютъ въ токѣ сухого воздуха; выдѣляющаяся вода улавливается во взвѣшенной трубочкѣ съ безводнымъ хлористымъ кальціемъ (въ видѣ мелкихъ пористыхъ кусочковъ). Такъ какъ прокаленный хлористый кальцій всегда содержитъ известь, то чрезъ трубочку нужно довольно долго пропускать очень медленный токъ сухого углекислаго газа, а потомъ сухого воздуха, до постоянства въ вѣсѣ; только послѣ этого трубочка пригодна къ опредѣленію воды.

Опредѣленіе углекислоты—какъ въ почвѣ вѣсовымъ путемъ (стр. 310). Навѣска 3—5 гр. порошка. Въ хорошо обожженой извести должны быть только слѣды, во всякомъ случаѣ не болѣе 1% $CO_2$.

## Б. Гипсъ.

Дѣйствіе гипса, какъ удобренія, до сихъ поръ не разъяснено вполнѣ точно. Несомнѣнно, что въ нѣкоторыхъ случаяхъ гипсъ дѣйствуетъ какъ прямое удобреніе, доставляя растеніямъ известь и сѣрную кислоту. Количество сѣрной кислоты въ почвахъ



почти всегда ничтожно,—всегда меньше, чѣмъ фосфорной кислоты, а для образованія бѣлковыхъ веществъ, которыми особенно богаты бобовыя растенія, требуется довольно много сѣры. Не удивительно, поэтому, что гипсъ особенно сильно повышаетъ урожаи мотыльковыхъ (на 1 пудъ гипса приростъ 4—5 иногда до 10 пудовъ клевера при удобреніи 15-ю—25-ю пудами на десятину).

Но въ противорѣчіи съ этимъ стоитъ тотъ фактъ, что на колосовые хлѣба гипсъ не оказываетъ никакого вліянія, хотя бѣлки для нихъ не менѣе важны, чѣмъ и для бобовыхъ. Во 2-хъ гипсъ оказываетъ особенно сильное вліяніе на развитіе вегетативныхъ органовъ, а не на развитіе плодовъ и сѣмянъ, а въ сѣменахъ-то преимущественно скопляются бѣлки. Поэтому гипсъ считаютъ удобреніемъ преимущественно косвеннодѣйствующимъ. Разлагать силикаты, какъ ѣдкая известь, гипсъ, конечно, не можетъ,—развѣ только въ тѣхъ случаяхъ, когда известь изъ гипса поглощается растеніемъ, а сѣрная кислота освобождается. Дѣйствіе гипса, вѣроятно, заключаются въ томъ, что онъ вступаетъ въ реакціи обмѣна съ нерастворимыми веществами почвъ, высвобождаетъ изъ нихъ и дѣлаетъ доступными растеніямъ необходимые имъ элементы: K, Mg и даже $P_2O_5$. Подтвержденіемъ тому могутъ служить старые опыты Буссенго. У него клеверъ извлекъ изъ гектара почвы килограммовъ:

| | безъ гипса. | | съ гипсомъ. | |
|---|---|---|---|---|
| | въ 1841 г. | въ 1842 г. | въ 1841 г. | въ 1842 г. |
| всего золы . . . . | 113 | 97 | 270 | 280 |
| извести . . . . . | 32.2 | — | 79 | 102 |
| MgO . . . . . | 8.6 | 7.4 | 18 | 28 |
| $K_2O$ . . . . . | 26.7 | 28.6 | 95.6 | 97.2 |
| $P_2O_5$ . . . . . | 11 | 7 | 24.2 | 22.9 |

А особенно сильно гипсъ вліяетъ на бобовыя потому, что большинство этихъ растеній обладаютъ весьма слабою способностью къ усвоенію трудно растворимыхъ соединеній (Поль-Вагнеръ).

На разложеніе органическихъ веществъ гипсъ вліянія не оказываетъ (Э. Вольфъ, Вольни), но весьма усиливаетъ нитрификацію; будто бы въ этомъ отношеніи въ 10 разъ сильнѣе $CaCO_3$ (Пишаръ).

Особенно благотворное дѣйствіе гипсъ оказываетъ на нѣкоторыхъ солонцахъ. Объясняется тѣмъ, что въ солонцахъ содержится нерѣдко $Na_2CO_3$, гибельно дѣйствующая на растенія и сильно уплотняющая почву. Съ гипсомъ образуется безвредныя $Na_2SO_4$ и $CaCO_3$. Съ хлористымъ натріемъ—$Na_2SO_4$ и быстро вымываемый $CaCl_2$.

Гипсъ слѣдуетъ прибавлять при удобреніи золою для уничтоженія щелочности отъ $K_2CO_3$ (поташъ).

Гипсъ употребляется на почвахъ, богатыхъ питательными элементами,—наичаще въ видѣ поверхностнаго удобренія,—разсыпается уже по развившимся растеніямъ и большею частью остается на листьяхъ, но смывается первыми же дождями. Но нерѣдко вносятъ его вмѣстѣ съ навозомъ: посыпаютъ гипсомъ навозъ для предохраненія отъ потери летучаго углекислаго амміака, такъ какъ вслѣдствіе обмѣна образуется $CaCO_3$ и $(NH_4)_2SO_4$.

Гипсъ для техническихъ примѣненій продается обыкновенно обожженый (алебастръ), но обжиганіе производится несильное, не выше 250°, при чемъ при правильно веденномъ обжиганіи выдѣляется только полтора пая воды изъ двухъ. При обжогѣ въ простыхъ печахъ, отъ сильнаго прокаливанія въ соприкосновеніи съ углемъ и дымомъ, часть гипса возстановляется въ сѣрнистый кальцій. Такой гипсъ при смачиваніи водою и кислотами пахнетъ сѣроводородомъ; предъ употребленіемъ ему слѣдуетъ полежать на воздухѣ.

Гипсъ получается и при различныхъ производствахъ, какъ побочный продуктъ, напр., при добываніи фосфора, при приготовленіи двойного суперфосфата (см. стр. 58. II); такой гипсъ содержитъ 2—5% $P_2O_5$. Далѣе—при добываніи амміака изъ сѣрно кислаго аммонія, при добываніи винной кислоты изъ виннаго камня и пр. Такой, химически полученный гипсъ, какъ наиболѣе тонко раздробленный (если не слежался), производитъ наиболѣе сильное дѣйствіе, но содержитъ значительно больше воды. Въ чистомъ гипсѣ $CaSO_4.2H_2O$, воды 20.9% ($CaO=32.6$, $SO_3=46.5\%$) въ обожженомъ—отъ 3 до 6%. Природный содержитъ глину, $CaCO_3$, песокъ, окись желѣза, иногда битуминозныя вещества и сѣру въ кусочкахъ (въ Симбирской губ. и др.).



## Анализъ гипса, гипс-фосфата и пр.

Опредѣляются вода, нерастворимый остатокъ (песокъ, глина), известь, сѣрная кислота, а также фосфорная кислота и углекислота въ случаѣ ихъ обнаруженія при качественныхъ пробахъ.

Вода опредѣляется слабымъ прокаливаніемъ 1—2 гр.; въ случаѣ присутствія $CaCO_3$—сушеніемъ около 200° до постояннаго вѣса.

Для опредѣленія нерастворимаго въ кислотахъ остатка, извести и сѣрной кислоты навѣску въ 3—5 гр. обрабатываютъ нѣсколько разъ слабой соляной кислотой при кипяченіи, нерастворимый остатокъ отфильтровываютъ, промываютъ горячей соляной кислотой и подъ конецъ водой, прокаливаютъ и взвѣшиваютъ. Фильтратъ собираютъ въ $^1/_4$ литровую колбу, доводятъ до черты и берутъ по 50 куб. с.

Известь, по удаленіи желѣза и глинозема амміакомъ, не содержащимъ $CO_2$, осаждаютъ щавелевоамміачною солью и опредѣляютъ въ видѣ CaO, какъ въ почвахъ стр. 108. Или опредѣляютъ въ видѣ $CaSO_4$, какъ на стр. 63.II.

Сѣрную кислоту осаждаютъ изъ 50 куб. с., растворомъ хлористаго барія, какъ на стр. 125.I.

Для опредѣленія фосфорной кислоты навѣску берутъ 10—20 гр., растворяютъ при кипяченіи въ царской водкѣ (50 куб. с.), не фильтруя сливаютъ въ колбу въ 250 куб. с., по охлажденіи и выдѣленіи части гипса доводятъ до черты, тщательно перебалтываютъ, фильтруютъ чрезъ складчатый сухой фильтръ и въ части прозрачнаго раствора (100—150 куб. с.) выдѣляютъ $P_2O_5$ молибденовымъ аммоніемъ, какъ на стр. 167. I.

Фосфорную кислоту водно- и лимонно-растворимую опредѣляютъ, какъ въ суперфосфатахъ.

# Кормовыя вещества.

## Общіе пріемы анализа кормовыхъ веществъ.

### Выборъ средней пробы.

Такъ какъ при анализѣ кормовыхъ веществъ и многихъ сельскохозяйственныхъ продуктовъ имѣютъ въ виду, на основаніи изслѣдованія части, судить о составѣ большой массы продукта, притомъ продукта, часто неоднороднаго, то необходимо тщательно озаботиться выборомъ средней пробы, т.-е. такой порціи продукта, которая по составу представляла бы средній составъ запаса. Выборъ средней пробы является дѣломъ иногда очень нелегкимъ, по причинѣ неоднородности продукта. Въ виду разнообразія могущихъ встрѣтиться случаевъ, трудно дать общія правила; поэтому приходится ограничиться указаніемъ на то, какъ слѣдуетъ поступать въ нѣкоторыхъ типичныхъ случаяхъ.

Если имѣютъ дѣло съ тѣлами, продуктами, сыпучими (сѣмена, мука), то выборъ средней пробы сравнительно не труденъ. Въ такомъ случаѣ слѣдуетъ изъ разныхъ частей запаса выбрать по пробѣ (опредѣленному объему) и, перемѣшавъ ихъ, взять изъ смѣси количество, достаточное для анализа. Если подлежащій для анализа продуктъ будетъ сѣно, солома, то рекомендуется обыкновенно въ такихъ случаяхъ брать части изъ разныхъ мѣстъ запаса горстями или другимъ способомъ, стараясь не потерять болѣе нѣжныхъ или мелкихъ частей (листочковъ, цвѣтковъ и пр.). Во избѣжаніе подобныхъ потерь, если подлежащее анализу количество растительнаго запаса не слишкомъ велико, то лучше предварительно разложить его нетолстымъ слоемъ и изъ разныхъ мѣстъ взять части горстями. Затѣмъ части эти тщательно перемѣшиваютъ и изъ смѣси берутъ уже нѣкоторое количество для



дальнѣйшихъ операцій. Въ случаѣ корнеплодовъ (свекловицы, моркови, картофеля), надо имѣть въ виду, что составъ (напр. сахаристость свеклы, крахмалистость картофеля) экземпляровъ различной крупности бываетъ не одинаковъ. Поэтому приходится или составлять смѣсь изъ экземпляровъ различной крупности, взятыхъ въ относительныхъ количествахъ, въ которыхъ они представлены въ запасѣ; или находятъ средній вѣсъ экземпляра, взвѣсивъ опредѣленное число ихъ и раздѣливъ вѣсъ на число экземпляровъ и затѣмъ отобравъ изъ запаса экземпляры, вѣсъ которыхъ подходитъ къ среднему, изъ нихъ отобрать количество вещества, нужное для изслѣдованія. Чтобы по возможности составить среднюю пробу изъ большаго числа экземпляровъ, разрѣзаютъ отдѣльные экземпляры вдоль по оси на двѣ части, затѣмъ каждую пополамъ и берутъ четверть каждаго экземпляра. Можно также вырѣзать пробы изъ каждаго экземпляра особыми инструментами [1]), т. н. пробниками.

Прежде другихъ операцій нужно освободить изслѣдуемый матеріалъ отъ случайныхъ примѣсей. Корни и клубни очищаютъ осторожно подъ водою, омываютъ струей дестиллированной воды и обтираютъ; листья и стебли, очистивъ кисточками, обтираютъ. Сѣмена, если они загрязнены, обливаютъ водою, держатъ нѣсколько минутъ, даютъ водѣ стечь на ситѣ, кладутъ на пропускную бумагу и высушиваютъ тряпочкою. Если же сѣмяна чисты, достаточно провѣять и отобрать случайныя примѣси.

### Высушиваніе и измельченіе.

Если не имѣютъ въ виду тотчасъ анализировать сырой матеріалъ, то для того, чтобы предохранить его отъ измѣненій и измельчить для приведенія въ удобный для анализа видъ, надобно его высушить. Иногда, впрочемъ, опредѣляютъ составъ и сырыхъ продуктовъ: анализируютъ, напримѣръ, сырую свекловицу, плоды, ягоды и др. части растеній. Въ тѣхъ случаяхъ, когда объектъ богатъ водою и желаютъ опредѣлить содержимое клѣточнаго сока, нерѣдко, измельчивъ вещество теркою, ножемъ или особою машинкою (смотри далѣе при измельченіи), прессуютъ, фильтру-

[1]) Въ видѣ металлическихъ трубочекъ съ заостреннымъ концомъ, или желобковъ съ заостренными краями и концомъ.

ютъ сокъ и пользуются имъ для анализа; или, перемѣшавъ тщательно полученную кашицу въ однородную массу, берутъ часть ея для изслѣдованія.

При работахъ съ сырыми матеріалами необходимо имѣть постоянно въ виду легкую ихъ измѣнчивость, зависящую главнымъ образомъ отъ двухъ обстоятельствъ. Во-первыхъ, въ сырыхъ продуктахъ быстро заводятся низшіе организмы: бактеріи, грибки; во вторыхъ, многія составныя части растеній способны измѣняться, окисляясь (почернѣніе свеклы, картофеля, яблокъ) или гидратируясь отъ находящихся въ нихъ неорганизованныхъ ферментовъ. Для устраненія вліянія микроорганизмовъ могутъ служить дезинфецирующія и анестезирующія вещества (напр. хлороформъ, толуолъ); для ослабленія дѣйствія неорганизованныхъ ферментовъ—низкая температура; спеціально для ослабленія дѣйствія оксидазъ (окислительныхъ ферментовъ)—устраненіе доступа воздуха (при фильтрованіи и сушеніи).

Гораздо удобнѣе для всѣхъ объектовъ, богатыхъ водою, привести ихъ высушиваніемъ въ такое состояніе, въ которомъ они долго могутъ сохраняться безъ измѣненій. Только немногія вещества: сѣмена растеній, зрѣлая солома злаковъ, прямо находятся обыкновенно въ такомъ состояніи, что могутъ сохраняться безъ дальнѣйшихъ измѣненій и подготовляться къ анализу измельченіемъ. Немногія другія, какъ напримѣръ сѣно, достаточно высушить на воздухѣ при обыкновенной лѣтней температурѣ, чтобы привести въ состояніе, годное къ сохраненію и дальнѣйшимъ операціямъ. Прочіе объекты требуютъ высушиванія при особыхъ условіяхъ. Обыкновенно для этого матеріалъ измельчаютъ: корнеплоды, какъ картофель, свекловицу, можно напр. нарѣзать ножемъ тонкими ломтиками и, нанизавъ эти ломтики на нитки или тонкія, чистыя лучинки, луженыя проволочки, или стеклянныя палочки, высушивать ихъ въ сушильномъ шкафу при температурѣ около 60°C [1]). Но надо имѣть въ виду при измель-

[1]) Полезно для того, чтобы лишить неорганизованные ферменты, присутствующіе въ высушиваемомъ веществѣ, способности измѣнять его, быстро нагрѣть изслѣдуемый объектъ въ сушильномъ шкафу до 80—90° и затѣмъ сушить при 60°, при сильной тягѣ, такъ какъ въ противномъ случаѣ богатые водою объекты какъ бы варятся, а сохнутъ плохо. Въ нашей лабораторіи мы съ удобствомъ пользуемся для высушиванія богатыхъ водой объ-



ченіи возможность потери сока и вмѣстѣ съ нимъ нѣкоторыхъ составныхъ частей; для устраненія этого, измельченіе нужно производить, напримѣръ, въ плоской фарфоровой чашкѣ и, высушивъ оставшійся въ чашкѣ сокъ, слѣдуетъ присоединить его къ общей массѣ. Особенно трудно поддаются высушиванію плоды, богатые сахаромъ и органическими кислотами.

Высушенный матеріалъ сохраняется въ стклянкахъ съ притертыми пробками. Такой высушенный матеріалъ можетъ, во-первыхъ, сохраняться неопредѣленное время безъ измѣненія, а во-вторыхъ, можетъ быть измельченъ. Такъ какъ результаты опредѣленія въ воздушно сухомъ веществѣ относятся обыкновенно къ сырому веществу, то приходится опредѣлять, сколько воды потеряло сырое вещество при переводѣ въ воздушно сухое состояніе, что производится такъ: высушиваютъ опредѣленную (обыкновенно—не большую) навѣску сырого матеріала и по высушиваніи (до воздушно сухого состоянія), снова опредѣляютъ вѣсъ его.

## Измельченіе.

Въ рѣдкихъ случаяхъ лишь, какъ указано выше, приходится анализировать и измельчать сырыя вещества, какъ напр. корнеплоды; для измельченія этихъ веществъ можно пользоваться обыкновенною теркою или лучше—особыми аппаратами, сущность устройства которыхъ заключается въ томъ, что вещества мельчатся движущеюся системою круглыхъ пилъ или шероховатою поверхностью. Существуютъ разнообразные типы подобныхъ аппаратовъ, рисунки которыхъ можно найти въ каталогахъ химическихъ принадлежностей заграничныхъ фирмъ. См. напр. каталогъ за 1904 г. Гугерсгофа № 4214—4217. За неимѣніемъ особыхъ приборовъ, можно пользоваться машинкой для котлетъ.

Изъ мельницъ можно рекомендовать Эксцельзіоръ рис. 3, а также другихъ типовъ, см. кат. Гугерсгофа 1904 г. № 1728 и далѣе. Обыкновенно измельченію подвергается высушенное уже вещество.

ектовъ большими душниками, доставляющими притокъ сухого нагрѣтаго воздуха, развѣшивая на нитяхъ, прикрѣпленныхъ къ деревяннымъ рамкамъ, изрѣзанные на тонкіе ломтики, богатые водой объекты: плоды, корнеплоды. Надо полагать, что удобными окажутся въ этихъ видахъ небольшія сушилки для высушиванія плодовъ.

Цѣль измельченія двоякая. Во-первыхъ, только въ такомъ видѣ взятое вещество дастъ при анализѣ результатъ, выражающій средній составъ средней пробы. Во-вторыхъ, многія опредѣленія требуютъ извлеченія составныхъ частей растворителями, а для этого измельченіе очень существенно.

Для измельченія небольшихъ количествъ изслѣдуемыхъ веществъ (напр. сѣмянъ, жмыховъ) можетъ служить обыкновенная фарфоровая ступка. Особенно удачно часто происходитъ измельченіе, если измельчать нагрѣтое вещество; особенно это относится къ деревянистымъ частямъ растеній и крахмалистымъ сѣмянамъ. Наоборотъ, сладкіе плоды слѣдуетъ мельчить послѣ высушиванія и охлажденія.

Рис. 3. Мельница экцельсіоръ.

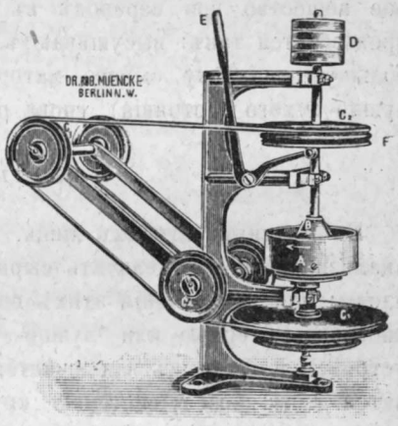



Рис. 4. Терка Дрефса, для мелкаго измельченія.

Трудно весьма измельчаются сѣмена, богатыя жиромъ. Въ такомъ случаѣ, приходится ихъ, грубо измельчивъ, предварительно обработать для удаленія жира растворителемъ, напр. петролейнымъ эѳиромъ или обыкновеннымъ эѳиромъ, затѣмъ уже измельчать окончательно. При измельченіи большихъ количествъ пользуются разнообразными мельницами, а окончательно измельчаютъ иногда даже на дрефсовской теркѣ. Рис. 4.

При анализѣ сѣна, соломы, высушенныхъ растеній, прежде чѣмъ пользоваться мельницами, нарѣзаютъ матеріалъ обыкновенными или особыми ножницами на кусочки, длиною 2—3 центи-



метра. Относительно желательной и необходимой степени измельченія, мнѣнія расходятся. Обыкновенно, если вещество проходитъ черезъ сито въ $^1/_2$ миллиметра и даже одинъ миллиметръ, то измельченіе можно считать очень совершеннымъ, при травянистыхъ продуктахъ трудно достигаемымъ. Для нѣкоторыхъ опредѣленій, напр. крахмала въ сѣмянахъ, особенно важно для успѣшнаго дѣйствія діастаза совершенное измельченіе; въ такихъ случаяхъ измельченный продуктъ просѣивается черезъ частую шелковую тафту. Послѣ измельченія вещество просѣивается, а то, что остается на ситѣ, снова подвергается измельченію, до тѣхъ поръ пока это удается; наконецъ, не поддающійся дальнѣйшему измельченію остатокъ равномѣрно перемѣшиваютъ съ общей массой. Затѣмъ измельченное вещество раскладывается тонкимъ слоемъ на листѣ бумаги въ помѣщеніи лабораторіи для того, чтобы вещество пришло въ воздушно сухое состояніе, на двое сутокъ и болѣе, и затѣмъ хранится въ стклянкахъ съ притертыми пробками.

## Опредѣленіе гигроскопической воды.

Приведенныя вышеуказанными способами въ воздушно сухое состояніе изслѣдуемыя вещества содержатъ въ себѣ все еще большее или меньшее количество гигроскопической воды. Это количество различно для различныхъ веществъ и бываетъ иногда весьма значительно, напр. въ высушенномъ на воздухѣ крахмалѣ содержится отъ 15 до 20% $H_2O$. Содержаніе гигроскопической влажности для одного и того же вещества измѣняется также съ обстоятельствами высушиванія при лежаніи на воздухѣ, изъ которыхъ главныя суть температура воздуха и содержаніе въ немъ влажности. Для того, чтобы относить результатъ анализа къ опредѣленному состоянію вещества, приходится дѣлать всегда опредѣленіе гигроскопической влажности. Пріемъ, которымъ это достигается, по существу очень простъ и совершенно одинаковъ съ тѣми, которые употребляются вообще при количественномъ анализѣ. Онъ заключается въ высушиваніи при повышенной, постоянной въ воздушной или водяной банѣ температурѣ, обыкновенно около 100—105° С., навѣски вещества (2—7 gr.) *) до постоян-

*) Въ большинствѣ случаевъ даже отъ 1-го до 2-хъ граммовъ.

наго вѣса въ тиглѣ, на часовомъ стеклѣ или въ особой легкой стекляночкѣ, которую можно закрывать пришлифованною стеклянною пробкою. Рис. 5 Такимъ образомъ можно производить опредѣленіе влажности во многихъ продуктахъ: сѣменахъ злаковъ, сушеныхъ травахъ и проч. Но особенности сельско-хозяйственныхъ продуктовъ, заключающіяся въ томъ, что многіе изъ нихъ трудно теряютъ воду и при повышенной температурѣ, легко подвергаются окисляющему дѣйствію кислорода воздуха, вносятъ въ это простое по существу опредѣленіе различныя усложненія. Усложненія эти сводятся къ двумъ пріемамъ: 1) высушиваніе производятъ въ пространствѣ съ разрѣженнымъ воздухомъ, что даетъ возможность

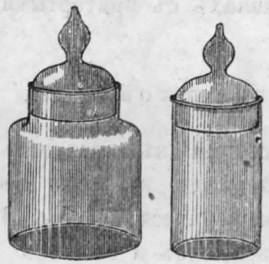


Рис. 5. Стаканчики для высушиванія.

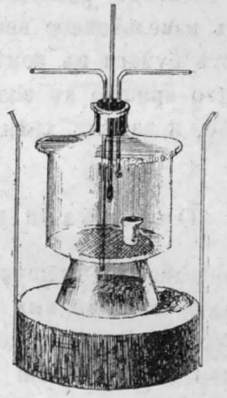


Рис. 6. Приборъ для сушенія съ разрѣшеніемъ въ индиферентномъ газѣ.

производить высушиваніе болѣе быстро и при низшей температурѣ; 2) для устраненія окисляющаго дѣйствія кислорода воздуха, пользуются атмосферой индифферентнаго газа (свѣтильнаго газа, водорода). Для этого предложены различные аппараты, болѣе или менѣе сложные. Опытъ показалъ, что можно пользоваться для той и другой цѣли слѣдующими, сравнительно простыми, приборами.

1) Берутъ стеклянный экссикаторъ съ пришлифованной крышкой, въ которой имѣется отверстіе. Рис. 6 Крышка закрывается каучуковой пробкой съ тремя отверстіями, изъ которыхъ въ одно вставляется термометръ, въ другое—трубочка, согнутая подъ прямымъ угломъ, конецъ которой, обращенный внутрь экссикатора, оттянутъ



въ узкое отверстіе и загнутъ кверху; въ третье—стеклянная трубочка b, доходящая почти до дна экссикатора; въ экссикаторъ вкладывается кружокъ изъ металлической сѣтки или изъ алюминія съ отверстіемъ въ центрѣ для прохожденія трубочки, доходящей до дна. Трубочка эта служитъ для проведенія высушеннаго пропусканіемъ черезъ осушительные приборы газа, водорода, если высушиваніе хотятъ производить въ струѣ его, или $CO_2$. Весь приборъ помѣщается въ цилиндрическую коробку изъ асбестоваго картона съ двойнымъ дномъ; на второмъ днѣ изъ асбестовой пластины и помѣщается стеклянный экссикаторъ; коробка подогрѣвается снизу лампочкой. Если хотятъ пользоваться аппаратомъ для высушиванія въ разрѣженномъ пространствѣ, правую трубочку соединяютъ съ водянымъ насосомъ, а лѣвую трубочку зажимаютъ зажимомъ, надѣвъ на конецъ ея каучукъ.—

Другой приборъ состоитъ изъ водяной или воздушной бани, въ которую вставляются широкія стеклян. трубки (3—5 м/м. шир., 30 длины); концы трубокъ закрыты при помощи каучуковыхъ пробокъ, въ которыя вставлены стеклянныя трубочки, съ одного конца загнутая такъ, какъ въ предыдущемъ приборѣ трубочка; этимъ концомъ соединяютъ трубочку съ воздушнымъ насосомъ, а съ другого конца приводится понемногу сухой газъ (водородъ), проходящій предварительно черезъ стклянку съ $H_2SO_4$. Регулируя притокъ газа винтовымъ зажимомъ, можно поддерживать въ приборѣ довольно значительное разрѣженіе. Вещество помѣщается въ трубку въ лодочкахъ (платиновыхъ, фарфоровыхъ или алюминіевыхъ).

---

Для опредѣленія кормового достоинства довольствуются обыкновенно слѣдующими важнѣйшими опредѣленіями: воды, золы, нечистаго жира (или веществъ, переходящихъ при извлеченіи въ эѳирную вытяжку), сырой клѣтчатки, (т.-е. суммы веществъ, остающихся при обработкѣ кормового вещества реактивами, разведенными кислотами, щелочами, спиртомъ и эѳиромъ), сырого протеина (или общаго количества бѣлковыхъ веществъ), вычисляемаго по общему содержанію азота, пользуясь среднимъ содержаніемъ азота бѣлковыхъ веществъ. Къ этимъ опредѣленіямъ присоединяютъ обыкновенно еще опредѣленіе безазотистыхъ экстрактивныхъ веществъ, въ которыя входятъ (иногда главнымъ образомъ) и крахмалъ, и растворимые углеводы.

Несмотря на то, что въ послѣднее время съ подвигающейся впередъ разработкой важнѣйшихъ классовъ органическихъ соединеній углеводовъ, азотистыхъ веществъ и жировъ, начинаютъ все яснѣе и яснѣе сознаваться недостатки этой схемы, по которой включаются часто въ одну группу вещества, химически весьма разнородныя; однако эти опредѣленія и теперь еще почти исключительно производятся при опредѣленіи кормового достоинства и лишь при болѣе подробныхъ анализахъ пополняются другими, которыя имѣютъ въ виду доставить болѣе подробное представленіе о составѣ изслѣдуемыхъ продуктовъ. Въ виду этого и мы изложимъ прежде всего опредѣленіе золы, жира, сырой клѣтчатки и общаго количества азота, обращая вниманіе каждый разъ на то, что входитъ въ эти аналитическія группы, и на тѣ неточности, съ которыми сопряжены эти опредѣленія. Далѣе мы разсмотримъ опредѣленіе растворимыхъ углеводовъ, крахмала и пентозановъ изъ безазотистыхъ веществъ, азота бѣлковъ и амидосоединеній—изъ соединеній азотистыхъ.

## Озоленіе, опредѣленіе количества золы и анализъ ея.

Въ различныхъ растеніяхъ и продуктахъ изъ нихъ полученныхъ содержится обыкновенно, рядомъ съ органическими, большее или меньшее количество минеральныхъ составныхъ частей, которыя по сжиганіи органической части остаются въ видѣ золы. Это количество золы бываетъ бо́льшимъ или меньшимъ не только въ зависимости отъ природы изслѣдуемаго растенія, но измѣняется и для одного и того же растенія въ зависимости отъ части растенія. Кромѣ того, одна и та же часть растенія можетъ содержать различное количество золы въ зависимости отъ количества зольныхъ составныхъ частей въ почвѣ и другихъ условій культуры.

Въ сѣмянахъ злаковъ содержатся обыкновенно такія количества золы: въ сѣмянахъ ржи и пшеницы около 2%, овса 3,3%, ячменя около 2,5% и прочее. (смотри König l. c.). Относительно вліянія на количество золы природы растеній и ихъ частей замѣчено вообще, что травы даютъ болѣе золы, чѣмъ кустарники, кустарники болѣе, чѣмъ деревья. Въ листьяхъ деревьевъ золы болѣе, чѣмъ въ корѣ и вѣтвяхъ, а въ древесинѣ—менѣе всего.



Вопросъ о важной роли для жизни растенія той или другой зольной составной части относится къ физіологіи растеній и окончательно еще не выясненъ, поэтому будетъ оставленъ нами безъ разсмотрѣнія; [1]) но нужно сказать нѣсколько словъ о той формѣ, въ которой находились минеральныя части въ растеніи до озоленія. Вообще въ составъ золы растеній входятъ обыкновенно всегда: кали, натръ, известь, магнезія, окись желѣза, фосфорная кислота, сѣрная кислота, хлоръ, кремневая кислота, довольно часто также борная кислота, небольшія количества глинозема, марганца и мѣди. Рѣже встрѣчаются другіе элементы: Li, I, Br, Rb, Zn.

Будучи сходною въ качественномъ отношеніи, зола различныхъ растеній довольно рѣзко отличается въ количественномъ отношеніи, какъ увидимъ далѣе. Основанія, щелочи и щелочныя земли, входятъ обыкновенно въ видѣ солей съ минеральными или органическими кислотами въ составъ клѣточнаго сока: такъ калій въ видѣ азотнокислаго или хлористаго, щавелекислаго, винно-кислаго и т. д.; кальцій—въ видѣ гипса, щавелекислаго, яблочно-кислаго и т. д. Что касается такихъ элементовъ, какъ фосфоръ, кремній, сѣра, то они лишь отчасти входятъ въ видѣ солей въ составъ клѣточнаго сока, а отчасти и иногда главнымъ образомъ, находятся въ тѣсной связи съ органическимъ веществомъ въ видѣ органоминеральныхъ соединеній. Въ такомъ видѣ находятся фосфоръ и сѣра, входящіе въ составъ бѣлковыхъ веществъ; фосфоръ въ лецитинѣ и хлорофиллѣ, весьма распространенныхъ въ растеніяхъ; сѣра въ разныхъ сѣрнистыхъ соединеніяхъ, изъ которыхъ можно указать на горчичныя масла крестоцвѣтныхъ и сѣрнистые эѳиры луковичныхъ и крестоцвѣтныхъ. Возможно, что при ближайшемъ изслѣдованіи сѣрнистыя и фосфористыя органическія соединенія растеній окажутся гораздо болѣе многочисленными и разнообразными, чѣмъ представляется теперь. Есть указанія на то, что часть кремневой и борной кислотъ находится въ растеніяхъ въ видѣ соединеній съ органическимъ веществомъ, обладающихъ характеромъ сложныхъ эѳировъ. Отличительною особенностью этихъ соединеній служитъ то, что элементы, вступившіе въ связь съ органическимъ веществомъ, утрачиваютъ способность проявлять свойства, которыя для нихъ характерны; какъ примѣръ

1) Отчасти онъ разсмотрѣнъ въ анализѣ почвы.

можно указать на нерастворимость въ разведенныхъ кислотахъ фосфорной кислоты и извести, входящихъ въ составъ сѣмянъ.

Въ какомъ бы, впрочемъ, видѣ не находились минеральныя части въ изслѣдуемомъ веществѣ, во всякомъ случаѣ при озоленіи, вслѣдствіе окисленія, при накаливаніи, кислородомъ воздуха и взаимодѣйствія минеральныхъ частей между собою и съ углемъ (вообще органическимъ веществомъ), минеральная часть претерпѣваетъ разнообразныя измѣненія, а вслѣдствіе улетучиванія могутъ даже произойти потери.

## Общіе пріемы озоленія.

Озоленіе слѣдуетъ вести такъ, чтобы съ одной стороны оно было полнымъ, т.-е., чтобы остались только минеральныя части, а уголь совершенно сгорѣлъ; съ другой же стороны, чтобы по возможности избѣжать потерь и образованія нерастворимыхъ въ соляной кислотѣ силикатовъ. Та и другая цѣль достигаются, если озоленіе вести вначалѣ при возможно низкой температурѣ. Этимъ избѣгается то неблагопріятное для полнаго озоленія обстоятельство, что части золы, способныя легко плавиться, облекаютъ неозоленное еще вещество и препятствуютъ окончательному озоленію. Кромѣ того, при этомъ потери, вслѣдствіе улетучиванія, бываютъ наименьшими; теряться же могутъ съ одной стороны щелочи въ видѣ хлористыхъ металловъ, летучихъ при высокихъ температурахъ, съ другой—фосфоръ и сѣра. Чтобы понять ближе, какъ это можетъ происходить, разсмотримъ судьбу главнѣйшихъ составныхъ частей золы при прокаливаніи органическаго вещества. Металлы щелочей и кальцій будутъ находиться въ золѣ въ видѣ углекислыхъ солей. Эти послѣднія образуются не только отъ прокаливанія солей органическихъ кислотъ, но и отъ дѣйствія кислыхъ органическихъ продуктовъ на хлористые металлы съ потерей соляной кислоты и отъ взаимодѣйствія азотнокислыхъ солей съ углемъ. Фосфоръ и сѣра органическихъ соединеній переходятъ при прокаливаніи въ присутствіи кислорода и основаній въ соли фосфорной и сѣрной кислоты. Но при прокаливаніи съ углемъ, особенно въ присутствіи $SiO_2$, часть фосфора можетъ возстановиться до свободнаго фосфора, который можетъ улетучиться; подобнымъ-же образомъ часть сѣры можетъ утратиться въ видѣ $SO_2$. Сравнительные опыты показываютъ, что при простомъ прокаливаніи сѣры и фосфора въ органическихъ веществахъ находятъ часто гораздо менѣе по сравненію съ тѣмъ количествомъ, которое въ дѣйствительности есть и которое находится, если органическое вещество разрушить, именно, при условіяхъ устраняющихъ возможность потери. На этихъ пріемахъ остановимся далѣе нѣсколько подробнѣе.



## Озоленіе безъ примѣси постороннихъ веществъ.

Если хотятъ опредѣлить количество золы, то берутъ обыкновенно навѣску вещества 3—5 gr. и нагрѣваютъ сперва весьма осторожно въ прикрытомъ тиглѣ или прикрытой платиновой чашкѣ. Въ первый періодъ нагрѣванія происходитъ сухая перегонка,—выдѣляются газы и верхнія части внутренней стѣнки тигля и крышки внутри покрываются продуктами сухой перегонки. Такое медленное нагрѣваніе ведутъ довольно продолжительное время. По окончаніи выдѣленія паровъ и газовъ тигель пріоткрываютъ; затѣмъ, когда сухая перегонка и выдѣленіе газовъ ослабѣетъ, жаръ усиливаютъ постепенно, но не до краснаго каленія. Такимъ путемъ часто удается достигнуть полнаго озоленія и получить остатокъ, не содержащій угля, почти бѣлаго, слегка сѣроватаго или зеленоватаго (отъ марганца) цвѣта. Насколько легко удается достигнуть полнаго озоленія только-что описаннымъ простѣйшимъ путемъ, зависитъ между прочимъ отъ состава золы. Можно отличить три типа золы: зола травъ и деревьевъ состоитъ главнымъ образомъ изъ углекислыхъ солей щелочей и щелочныхъ земель. Зола сѣмянъ состоитъ главнымъ образомъ изъ фосфорнокислыхъ щелочей и магнезіи и, наконецъ, зола соломы злаковъ состоитъ главнымъ образомъ изъ кремнекислоты, щелочей и другихъ основаній. Такъ какъ изъ упомянутыхъ составныхъ частей золы при умѣренномъ нагрѣваніи плавятся только лишь фосфорнокислыя соли, то, употребляя описанный выше пріемъ слабаго медленнаго и постепеннаго нагрѣванія, удается обыкновенно безъ особыхъ затрудненій добиться полнаго озоленія кормовыхъ травъ, дерева, свекловицы и пр. Если бы все-таки сгораніе частичекъ угля про-

исходило очень медленно, то его можно ускорить, смочивъ остатокъ водой, или спиртомъ и, по осторожномъ выпариваніи *), снова прокаливъ.

Если же озоленіе описаннымъ путемъ идетъ черезчуръ медленно, какъ это бываетъ, когда зола богата фосфорнокислыми или кремнекислыми солями, т.-е. при опредѣленіи золы въ сѣменахъ и соломѣ злаковъ, то можно его ускорить. Для этой цѣли остатокъ, содержащій уголь, смываютъ на маленькій фильтръ, промываютъ водою, остатокъ на фильтрѣ сжигаютъ и прокаливаютъ вмѣстѣ съ фильтромъ въ платиновомъ тиглѣ добѣла; растворъ выпариваютъ въ томъ же тиглѣ *) и, высушивъ, слабо прокаливаютъ и взвѣшиваютъ.

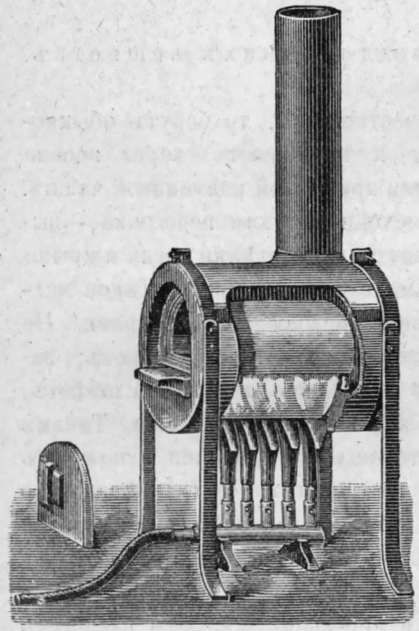


Рис. 7. Муфельная печь газовая.

Если желаютъ приготовить значительное количество золы для ея анализа, то поступаютъ подобно описанному съ тою лишь разницей, что для озоленія употребляютъ большіе сосуды: большую платиновую чашку или плоское платиновое блюдце. Озоленіе значительныхъ количествъ вещества съ удобствомъ можно производить въ муфелѣ съ соблюденіемъ указанныхъ предосторожностей, нагрѣвая муфель въ муфельной печи, накаливаемой газомъ или углями. Рис. 7.

### Приготовленіе золы прокаливаніемъ съ прибавленіемъ основаній и окислителя для устраненія потери фосфора и сѣры.

Въ виду описанной выше возможности потери соединенныхъ съ органическимъ веществомъ сѣры и фосфора, когда желаютъ точно

*) На водяной банѣ.



опредѣлить общее количество этихъ элементовъ, поступаютъ однимъ изъ слѣдующихъ способовъ.

Въ серебряной чашкѣ сплавляютъ 6 gr. химически-чистаго ѣдкаго кали и 3 gr. чистой селитры при возможно низкой температурѣ, прибавивъ немного (капель 7—8) воды. Когда масса начнетъ спокойно плавиться, въ горячую смѣсь вносятъ малыми порціями, при помощи платиновой ложечки, (или отсыпая вещество изъ трубочки и опредѣляя вѣсъ взятаго вещества по разности вѣсовъ), хорошо измельченное вещество, каждый разъ перемѣшивая смѣсь серебрянымъ шпателемъ; всего вносятъ вещества не болѣе 4 гр. Когда вся масса сплавилась со щелочью, нагрѣваютъ нѣсколько сильнѣе до тѣхъ поръ, пока масса побѣлѣетъ. По охлажденіи массу растворяютъ въ разбавленной соляной кислотѣ, выпариваютъ досуха для удаленія кремневой кислоты, растворяютъ въ водѣ, подкисленной соляной кислотой, доводятъ до опредѣленнаго объема и берутъ опредѣленныя части для опредѣленія сѣрной кислоты и для опредѣленія фосфорной кислоты. (см. удобренія).

Наконецъ фосфоръ предложено опредѣлять въ послѣднее время, производя окисленіе органическаго вещества, нагрѣваніемъ его съ крѣпкою сѣрною кислотою, подливая по каплямъ азотную кислоту, — въ тѣхъ же условіяхъ, въ которыхъ опредѣляютъ азотъ по Кьельдалю. Способъ этотъ разработанъ Меркеромъ. При этомъ фосфоръ весь переходитъ въ фосфорную кислоту, которая и опредѣляется по молибденовому способу, или цитратному способу. Пріемъ этотъ заслуживаетъ вниманія, въ виду возможности при его помощи избѣгать потерь фосфора, но требуетъ большого вниманія при выполненіи и соблюденія особыхъ предосторожностей.

У насъ, въ лабораторіи пр. Прянишникова, были произведены И. С. Шуловымъ сравнительные опыты опредѣленія фосфорной кислоты разными способами и между прочимъ по способу Maerker'a. Такъ какъ у Меркера способъ описанъ кратко, то заимствуемъ болѣе подробное описаніе изъ работы И. С. Шулова. Навѣску муки въ 10 gr. помѣщаютъ въ двѣ кьельдалевскія колбы большого размѣра и обливаютъ сразу 70 cc. крѣпкой сѣрной кислоты, хорошо смѣшиваютъ съ мукой и, когда послѣдняя вся почернѣла, очень осторожно начинаютъ нагрѣвать колбу на слабомъ огнѣ: это единственный критическій моментъ, т. к. жидкость сильно пѣнится и, если нагрѣваніе продолжать, выливается. Приходится время отъ

времени горѣлку отнимать, чтобы охладить жидкость. Но разъ только кислота закипѣла, кипѣніе продолжается совершенно гладко даже на сильномъ огнѣ. Прибавляя изрѣдка въ кипящую жидкость изъ маленькой пипетки каплями $HNO_3$ (у. в. 1,3), или лучше—бросая кусочки кристаллика селитры, сожиганіе можно окончить черезъ 4 часа, при чемъ получается безцвѣтный растворъ. Этотъ растворъ, по охлажденіи, выливается въ фарфоровую чашку, разводится, примѣрно до 300 к. ц , водой и нагрѣвается на песчаной банѣ до прекращенія выдѣленія бурыхъ окисловъ азота. Профильтрованный растворъ (для удаленія $SiO_2$) служитъ затѣмъ по частямъ для опредѣленій $P_2O_5$.

### Опредѣленіе отдѣльныхъ составныхъ частей золы.

Количество минеральнаго остатка, полученнаго прокаливаніемъ органическаго вещества безъ всякой примѣси въ тиглѣ на горѣлкѣ, или въ лодочкѣ, въ струѣ кислорода, называется количествомъ сырой золы. Эта сырая зола не представляетъ собою только тѣ минеральныя части, которыя входили въ составъ первоначальнаго вещества, но заключаетъ нѣчто бо̀льшее, чѣмъ и отличается отъ чистой золы. Во-первыхъ въ ней находится углекислота, которая образовалась различными путями изъ органическихъ веществъ; затѣмъ частички несгорѣвшаго угля, облеченныя зольными частями и, наконецъ, частички песку, которыя могли быть примѣшанными къ первоначальному веществу. Чистой золой называется разность между вѣсомъ сырой золы и находящихся въ ней углекислоты, песка и угля. Опредѣленіе чистой золы сводится поэтому къ нахожденію содержанія въ золѣ $CO_2$, которая опредѣляется въ части золы (1 gr.) обыкновенными пріемами анализа,—и къ опредѣленію угля и песку, которое дѣлается такъ.

Для опредѣленія песка и угля 3—4 гр. золы обливаютъ въ стаканчикѣ водою, прибавляютъ осторожно азотной и соляной кислоты, послѣ чего нагрѣваютъ до кипѣнія и кипятятъ нѣкоторое время. Переведя содержимое стаканчика въ фарфоровую чашку смываніемъ стаканчика водою, выпариваютъ на водяной банѣ все досуха и, переведя обычнымъ путемъ кремнекислоту въ нерастворимое состояніе, обрабатываютъ остатокъ въ чашкѣ водою съ примѣсью соляной кислоты, отфильтровываютъ на взвѣшенный въ сухомъ состояніи (высуш. до 110°) фильтръ; оставшееся на фильтрѣ промываютъ водою, высушиваютъ фильтръ снова при 110° и взвѣшиваютъ. Содержимое фильтра послѣ этого снимаютъ съ него, помѣщаютъ въ платиновую чашку и кипятятъ съ крѣпкимъ растворомъ соды, къ которому прибавленъ растворъ ѣдкаго (нѣсколько капель) натра. Это кипяченіе съ содой имѣетъ цѣлью перевести въ растворъ аморфную кремневую кислоту, которая входила въ составъ золы и перешла въ нерастворимое состояніе при обработкѣ соляной кислотой. Кипяченіе съ содой повторяютъ нѣсколько разъ. Затѣмъ растворъ отфильтровываютъ на высушенный при 110° С и взвѣшенный фильтръ, промываютъ водою, высушиваютъ и взвѣшиваютъ. Находятъ вѣсъ песку + уголь. Если фильтръ вмѣстѣ съ остаткомъ сжечь, то уголь сгоритъ; останется песокъ, вѣсъ котораго можно опредѣлить. Кремнекислоту, растворившуюся въ содѣ, можно также опредѣлить, если растворъ разложить соляной кислотою и выпариваніемъ перевести въ нерастворимое состояніе, затѣмъ отфильтровать и опредѣлить обычнымъ путемъ.



Для опредѣленія остальныхъ составныхъ частей золы: K, Na, Mg, Ca, Fe, Al, Mn, $SO_3$, $P_2O_5$ служитъ кислый фильтратъ, полученный послѣ обработки сырой золы смѣсью азотной и соляной кислоты. Фильтратъ этотъ доводится обыкновенно до опредѣленнаго объема и изъ него берутся порціи для опредѣленія различныхъ соединеній, какъ при анализѣ солянокислой вытяжки почвы.

### Опредѣленіе сырого жира.

Въ составъ различныхъ сельско-хозяйственныхъ растеній, служащихъ кормовыми или питательными веществами, входитъ большее или меньшее количество жировъ, или маселъ, представляющихъ глицериды жирныхъ кислотъ, какъ предѣльныхъ, такъ и непредѣльныхъ. Наиболѣе распространенными въ растеніяхъ являются такъ же, какъ и въ животныхъ, глицериды олеиновой, пальмитиновой, стеариновой и болѣе непредѣльныхъ кислотъ съ 18 атомами углерода,—льняной и др. Содержаніе жира въ растительныхъ кормовыхъ веществахъ обыкновенно не велико, 0,3—5%, и колеб-

лется обыкновенно въ предѣлахъ 1—2%. Только въ маслянистыхъ сѣменахъ, служащихъ для добыванія растительныхъ маселъ, содержится значительное количество жировъ, 30—70%. Изъ злаковъ особенно богаты жирами овесъ и кукуруза (5—6%), изъ бобовыхъ—лупины (4—14%) и соя (14—18%).

Жиры растительные бываютъ то твердые, то жидкіе, — въ зависимости отъ входящихъ въ составъ ихъ, въ видѣ глицеридовъ, кислотъ; то бываютъ безцвѣтны, то окрашены, чаще всего въ желтоватый, красноватый или зеленоватый цвѣта. Какъ и жиры животнаго происхожденія, жиры растеній нерастворимы въ водѣ, но легко растворяются въ обыкновенномъ эѳирѣ, сѣрнистомъ углеродѣ и петролейномъ эѳирѣ, т.-е. низшихъ порціяхъ нефти, состоящихъ изъ углеводородовъ кипящихъ при 40—70° С. Этимъ свойствомъ жировъ пользуются при опредѣленіи ихъ количества. Въ отличіе отъ животныхъ жировъ, которые въ свѣжемъ состояніи почти не содержатъ свободныхъ жирныхъ кислотъ, въ растительныхъ жирахъ содержаніе свободныхъ жирныхъ кислотъ значительно, особенно въ незрѣлыхъ сѣменахъ. Количество свободныхъ жирныхъ кислотъ быстро возрастаетъ со временемъ при храненіи сѣмянъ, особенно собранныхъ незрѣлыми, и при храненіи маселъ. Въ такихъ случаяхъ содержаніе свободныхъ кислотъ въ жирѣ можетъ подняться до нѣсколькихъ процентовъ и даже нѣсколькихъ десятковъ процентовъ. Особенно много свободныхъ жирныхъ кислотъ въ нѣсколько испортившихся жмыхахъ: здѣсь содержаніе свободныхъ жирныхъ кислотъ иногда возрастаетъ до такой степени, что $^2/_3$ и болѣе жира (кунжутныхъ, сезамовыхъ или маковыхъ) жмыховъ состоятъ изъ свободныхъ кислотъ. Мало свободныхъ кислотъ содержится обыкновенно въ маслѣ хлопчатника. Изъ этихъ указаній видно, что во многихъ случаяхъ значительная масса растительнаго жира состоитъ изъ свободныхъ жирныхъ кислотъ, что указываетъ на желательность во многихъ случаяхъ опредѣленія въ эѳирной вытяжкѣ свободныхъ кислотъ.

Кромѣ собственно жировъ и жирныхъ кислотъ, въ составъ эѳирной или петролейно-эѳирной вытяжки могутъ входить, и обыкновенно входятъ, разныя другія соединенія. Ближе всего по характеру къ жирамъ стоятъ изъ этихъ соединеній вещества воскообразныя; подъ ними мы разумѣемъ сложные



эѳиры одноатомныхъ высшихъ спиртовъ и кислотъ; по своимъ химическимъ свойствамъ, именно по способности къ омыленію, воска близки къ жирамъ.

Далѣе, кромѣ омыляемой части (жиры и воска) и свободныхъ жирныхъ кислотъ, въ составъ эѳирной вытяжки могутъ входить представители различныхъ другихъ классовъ, растворимые отчасти въ эѳирѣ. Изъ этихъ составныхъ частей, близкихъ къ жирамъ, можно еще указать прежде всего на лецитинъ,—сложное соединеніе, образованное глицериномъ, жирными кислотами, фосфорной кислотой и холиномъ. По характеру своему, по содержанію глицерина и жирныхъ кислотъ лецитинъ приближается къ жирамъ. Характернымъ для лецитина является содержаніе фосфора, которое довольно близко для лецитиновъ разныхъ растеній. Отсюда является возможность, опредѣляя въ сыромъ жирѣ количество фосфора, какъ описано при анализѣ золы, найти количество лецитина въ жирѣ. Въ разныхъ жирахъ количество лецитина различно (отъ слѣдовъ до нѣсколькихъ десятковъ процентовъ). Особенно много лецитина въ жирѣ бобовыхъ: вики, бобовъ, лупиновъ, — отъ 21—27% всего жира. Такъ какъ не весь лецитинъ переходитъ въ эѳирную вытяжку, то въ послѣднее время предлагается пополнять изслѣдованіе кормовыхъ веществъ отдѣльнымъ опредѣленіемъ лецитина.

Кромѣ вышеупомянутыхъ соединеній, въ составъ веществъ эѳирной вытяжки входятъ различныя красящія вещества, изъ которыхъ хлорофилу принадлежитъ первое мѣсто по общему распространенію. Эѳирныя вытяжки сѣна, иголъ хвойныхъ постоянно бываютъ окрашены въ темно-зеленый цвѣтъ хлорофиломъ.

Кромѣ упомянутыхъ выше составныхъ частей, въ составъ веществъ эѳирной вытяжки входятъ обыкновенно еще другія вещества, принадлежащія къ самымъ разнообразнымъ классамъ органическихъ соединеній: углеводороды, алкоголи, альдегиды, кетоны, сѣрнистыя соединенія, органическія кислоты; кромѣ того—смолы и даже въ небольшихъ количествахъ алкалоиды. Качественный составъ эѳирной вытяжки лишь въ немногихъ случаяхъ былъ обслѣдованъ подробно.

Изъ углеводородовъ въ растеніяхъ довольно распространенъ, хотя въ небольшихъ количествахъ, каротинъ (въ моркови и др.), которому, вслѣдствіе уже его распространенности, слѣдуетъ при-

писать видную, хотя и не выясненную роль въ физіологіи растительной клѣтки. Изъ другихъ свойствъ каротина обращаетъ на себя вниманіе то, что онъ окрашенъ, что между углеводородами бываетъ весьма рѣдко.

Изъ другихъ углеводородовъ въ растеніяхъ довольно распространены терпены, входящіе въ составъ эѳирныхъ маселъ. Терпены ($C_{10}H_{16}$) сопровождаются въ эѳирныхъ маслахъ обыкновенно веществами алкогольнаго, альдегиднаго или эѳирнаго характера. Эѳирными маслами особенно богаты цвѣты и плоды, рѣже—стебли и листья, еще рѣже—корни различныхъ растеній. Особенно богаты эѳирными маслами семейства губоцвѣтныхъ, зонтичныхъ и крестоцвѣтныхъ. Эѳирныя масла крестоцвѣтныхъ содержатъ сѣрнистыя соединенія. Эѳирныя масла переходятъ также большею частью въ эѳирную вытяжку. Отъ жирныхъ маселъ отличаются летучестью съ водянымъ паромъ, чѣмъ можно воспользоваться для раздѣленія этихъ группъ.

Соединенія группы алкоголей преимущественно сложныхъ въ свободномъ состояніи довольно распространены въ растеніяхъ. Изъ веществъ этой группы особенно распространенъ фитостеринъ и изофитостеринъ, $C_{26}H_{44}O$,—соединенія, весьма сходныя съ распространеннымъ въ животномъ царствѣ холестериномъ. Это твердыя кристаллическія вещества, растворимыя въ эѳирѣ, плавящіеся первый при 132—134°, второй при 137—138°. Встрѣчаются и другія соединенія, сходныя по характеру съ только что упомянутыми.

Сдѣланныя указанія на составъ веществъ эѳирной вытяжки не имѣютъ въ виду исчерпать могущее здѣсь встрѣтиться разнообразіе, но все же они указываютъ, что кромѣ собственно жировъ, въ составъ сырого жира входятъ весьма разнообразныя соединенія. Насколько значительную роль по количеству въ составѣ веществъ эѳирной вытяжки играютъ вещества неомыляемыя т. е. все остальное, за исключеніемъ жира и свободныхъ жирныхъ кислотъ,—видно изъ того, что въ „сыромъ жирѣ“ сѣна до 31% неомыляемыхъ составныхъ частей, въ жирѣ ячменя—34%, въ жирѣ картофеля и свеклы около 11%. Въ виду этого, особенно при опредѣленіи „сыраго жира“ въ объектахъ неизслѣдованныхъ, полезно бываетъ, вмѣстѣ съ опредѣленіемъ количества жира, составить качественными или даже количественными опредѣленіями понятіе о ближайшихъ составныхъ частяхъ эѳирной вытяжки.



Итакъ, сущность опредѣленія жира (масла) сводится къ тому, что вещество обрабатываютъ органическими растворителями: эѳиромъ, петролейнымъ эѳиромъ и др. до полнаго извлеченія жира; растворитель удаляютъ отгонкою и остатокъ взвѣшиваютъ: количество остатка даетъ содержаніе „нечистаго жира“, или веществъ эѳирной вытяжки во взятой навѣскѣ вещества. Изъ упомянутыхъ растворителей чаще другихъ употребляется обыкновенный эѳиръ. Для того, чтобы эѳиръ извлекалъ по возможности меньше постороннихъ примѣсей, онъ долженъ быть чистымъ (не содержать примѣси спирта) и сухимъ. Вытяжка, получаемая при помощи петролейнаго эѳира, содержитъ обыкновенно менѣе постороннихъ веществъ, чѣмъ обыкновенная эѳирная; но пользуются обыкновенно послѣднимъ въ виду его доступности, легкой очищаемости, большей летучести (кип. 36° С) и еще потому, что большинство опредѣленій нечистаго жира сдѣлано при помощи простого эѳира. Въ подробностяхъ способы опредѣленія жира, а особенно употребляемые для этого аппараты, бываютъ разнообразны. Впрочемъ пріемы эти можно раздѣлить на два главныхъ; изъ нихъ одинъ—м е т о д ъ н а с т а и в а н і я не требуетъ никакихъ особыхъ аппаратовъ, но зато продолжительнѣе; другой—м е т о д и ч е с к о е и з в л е ч е н і е, или перколяція, надежнѣе, скорѣе, но требуетъ особыхъ приборовъ. По какому бы изъ этихъ способовъ не опредѣлялся жиръ, вещество должно быть тщательно измельчено[1]) и высушено; послѣднее необходимо потому, что изъ влажнаго вещества эѳиръ извлечетъ болѣе постороннихъ жиру примѣсей (растительныхъ кислотъ и пр.), чѣмъ изъ сухаго. Обыкновенно при анализѣ травяныхъ кормовъ ихъ высушиваютъ часа 3 при 100—105° С. въ обыкновенной воздушной банѣ.

При веществахъ, богатыхъ высыхающими маслами (льняное, маковое сѣмя и соотвѣтствующіе жмыхи и пр.), для устраненія окисленія жировъ рекомендуется высушивать въ атмосферѣ индифферентнаго газа (см. отдѣлъ высушиваніе). Если вещество богато сахаромъ, то нужно сахаръ предварительно удалить обработкой холодной водой и опредѣлять жиръ въ высушенномъ остаткѣ.

[1]) Для измельченія веществъ и сѣмянъ маслянистыхъ употребляются особыя мельничики (Рис. 8), изъ которыхъ измельченное вещество падаетъ прямо во взвѣшенный патронъ и въ немъ потомъ взвѣшивается.

## Опредѣленіе жира экстрагированіемъ въ аппаратѣ Сокслета.

Хотя приборовъ для извлеченія жира описано много, но мы опишемъ только опредѣленіе въ аппаратѣ Сокслета, какъ наиболѣе употребительное. Вещество отвѣшивается обыкновенно въ бумажномъ патронѣ, который во время отвѣшиванія ставится въ обыкновенный стаканчикъ. Такія гильзы, или патроны, имѣются теперь въ продажѣ готовыми. При маслянистыхъ сѣменахъ, ихъ сперва отвѣшиваютъ, затѣмъ осторожно раздавливаютъ въ фарфоровой ступочкѣ, избѣгая потерь отъ разлетанія, пересыпаютъ или пере-

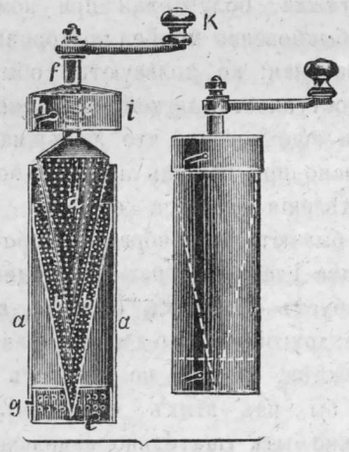



Рис. 8. Мельница Лемана къ аппарату Сокслета.

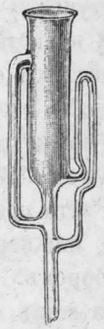


Рис. 9. Экстракторъ Сокслета.

кладываютъ массу въ патронъ, обтираютъ затѣмъ ступку и пестикъ кусочкомъ чистой пропускной бумаги, которую кладутъ также въ патронъ и обмываютъ ступку и пестикъ эѳиромъ. Навѣска обыкновенно берется отъ 5 до 10 гр. При веществахъ, очень богатыхъ жиромъ, можно брать и меньше, 2—3 гр. Послѣ отвѣшиванія, вещество въ патронѣ просушивается, какъ указано выше, часа 3 въ сушильномъ шкафу при 100—105° С. лучше — въ атмосферѣ индифферентнаго газа, и затѣмъ помѣщается въ приборъ для извлеченія жира — экстракторъ. Приборъ состоитъ, какъ видно на рисункѣ, изъ двухъ стеклянныхъ трубокъ, служащихъ продолженіемъ одна другой и раздѣленныхъ стекляннымъ дномъ. Верхняя широкая трубка и служитъ для помѣщенія патрона съ веществомъ.



Верхняя, широкая, часть прибора соединяется съ нижней посредствомъ трубочекъ: болѣе широкой и узкой—сифонной (какъ это видно на рисункѣ). Помѣстивъ патронъ съ веществомъ въ широкую трубку экстракціоннаго аппарата, закрываютъ его сверху кускомъ чистой обезжиренной ваты; нижнюю трубку экстрактора соединяютъ посредствомъ обыкновенной пробки [1]) съ сухой, взвѣшенной предварительно, колбочкой, вмѣстимостью около 100 с. (иногда и болѣе) въ которую наливаютъ до $^2/_3$ сухого чистаго эѳира. Въ верхнюю трубку аппарата Сокслета вставляютъ на пробкѣ холодильникъ, который въ верхней части соединяютъ иногда съ трубочкой съ хлористымъ кальціемъ для устраненія возможности доступа влажности къ эѳиру, и, подставивъ подъ колбочку съ эѳиромъ водяную баню, нагрѣваютъ послѣднюю на маломъ пламени (до 45—50° С). Собранный аппаратъ имѣетъ видъ указанный на рисункѣ. При массовыхъ опредѣленіяхъ жира нѣсколько (6 и болѣе) аппаратовъ соединяются различнымъ образомъ въ одинъ приборъ вмѣстѣ. Одинъ изъ такихъ приборовъ изображенъ на рисункѣ.

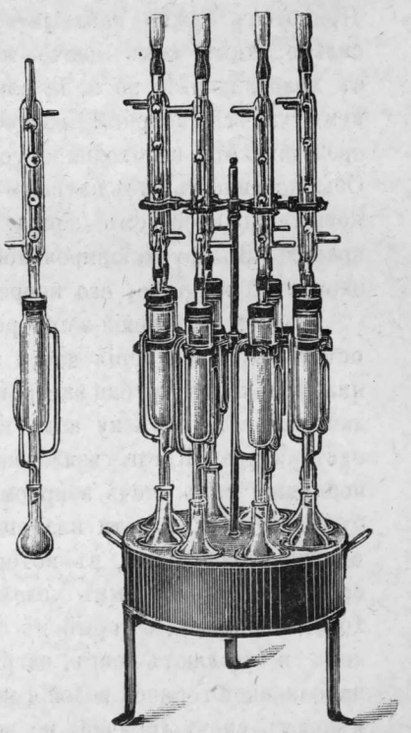


Рис. 10. Собранные приборы для извлеченія жира.

Дѣйствіе аппарата состоитъ въ слѣдующемъ. Пары эѳира изъ

---

[1]) Въ виду содержанія въ пробкѣ растворимыхъ въ эѳирѣ примѣсей при точныхъ анализахъ слѣдуетъ употреблять исключительно приборы съ пришлифованными стеклянными частями.

колбы поднимаются по широкой трубкѣ вверхъ до холодильника, откуда, сгустившись въ жидкость, эѳиръ стекаетъ въ пространство, гдѣ помѣщается патронъ, наполняетъ и окружаетъ патронъ, и растворяетъ содержащійся въ веществѣ жиръ. Какъ только уровень эѳира поднимется немного выше колѣна сифонной трубочки, эѳирный растворъ, заключающій уже часть жира, стечетъ въ колбу. Послѣ этого снова начинается испареніе эѳира, омываніе патрона свѣжимъ эѳиромъ и стеканіе раствора въ колбу: такимъ образомъ вещество подвергается методическому извлеченію эѳиромъ. При этомъ нужно наблюдать, чтобы эѳиръ кипѣлъ не слишкомъ сильно, такъ какъ иначе пары эѳира не успѣваютъ сгущаться въ холодильникѣ; но и не слишкомъ слабо, такъ какъ въ послѣднемъ случаѣ эѳирный растворъ не сливается періодически, что представляетъ необходимое условіе правильнаго дѣйствія аппарата. Обыкновенно въ часъ патронъ успѣваетъ разъ 10—20 наполниться новымъ количествомъ эѳира. Для извлеченія жира требуется при правильномъ функціонированіи аппарата обыкновенно 4—6 часовъ, иногда 10 и болѣе, его непрерывнаго дѣйствія.

Конецъ извлеченія жира рекомендуется узнавать по отсутствію остатка отъ испаренія части эѳирнаго раствора, стекающаго изъ нижняго конца трубки экстракціоннаго аппарата, при чемъ необходимо загасить горѣлку подъ водяной баней и разнять колбочку отъ экстрактора. Когда извлеченіе признаютъ оконченнымъ, даютъ послѣдній разъ стечь эѳирному раствору изъ экстрактора въ колбу (избѣгать близости пламени!), колбочку затыкаютъ пробкой съ однимъ отверстіемъ, въ которое вставлена стеклянная трубочка, согнутая подъ острымъ угломъ; эта трубочка соединяется съ холодильникомъ, который въ свою очередь соединенъ съ пріемникомъ, и отгоняютъ эѳиръ, нагрѣвая колбу при помощи водяной бани, наполненной горячей водой (ок. 50° С). Воду, когда остынетъ, замѣняютъ снова горячей, но не нагрѣваютъ водяной бани горѣлкой во избѣжаніе воспламененія эѳира *). Ни въ какомъ случаѣ также не слѣдуетъ соединять конца холодильника съ пріемникомъ наглухо при помощи пробки.

Когда эѳиръ отогнанъ, то удаленіе послѣднихъ слѣдовъ

*) Въ продажѣ имѣются, впрочемъ, для нагрѣванія и отгонки эѳира спеціальныя водяныя бани, въ которыхъ горѣлка окружается со всѣхъ сторонъ мѣдной сѣткой, что уменьшаетъ возможность воспламененія эѳира. Рис. 11.



его, во избѣжаніе поглощенія кислорода, нужно произвести нагрѣваніемъ въ струѣ индеферентнаго газа, для чего въ колбочку вставляется пробка съ двумя отверстіями и съ двумя трубочками, согнутыми подъ прямымъ угломъ. Одна изъ нихъ оканчивается непосредственно подъ пробкой; другая, болѣе длинная, устанавливается такъ, чтобы почти доходила до поверхности оставшейся въ колбѣ жидкости. Колбочку помѣщаютъ въ кипящую водяную баню и пропускаютъ струю сухого водорода такъ, чтобы онъ входилъ черезъ длинную трубку.

Водородъ пропускаютъ до тѣхъ поръ, пока онъ не перестанетъ пахнуть эѳиромъ. Вмѣсто водорода пропускаютъ иногда токъ углекислоты; въ тѣхъ же случаяхъ, когда располагаютъ приборами для высушиванія въ разрѣженной атмосферѣ индифферентнаго газа, рекомендуется остатокъ послѣ отгонки эѳира высушивать при 100 въ атмосферѣ индифферентнаго газа. Если высушиваніе производилось пропусканіемъ водорода, то, давъ колбочкѣ по охлажденіи постоять открытой для удаленія водорода, ее взвѣшиваютъ.

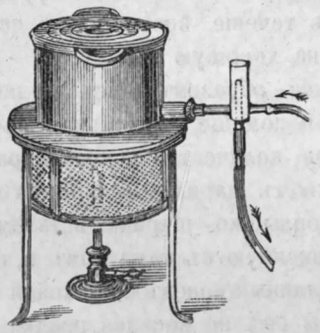


Рис. 11. Баня съ предохранительной сѣткой.

Рис. 12.

Чтобы убѣдиться въ полномъ удаленіи эѳира, пропусканіе водорода при нагрѣваніи колбы въ водяной банѣ и взвѣшиваніе необходимо повторить. Вѣсъ остатка, получившагося въ колбочкѣ послѣ описанныхъ операцій, представляетъ количество нечистаго жира, приходящееся на взятую навѣску вещества; пересчитывая на 100, находятъ процентное содержаніе нечистаго жира.

### b. Методъ настаиванія.

Стеклянный цилиндръ, вмѣстимостью въ 50—100 или болѣе

куб. цент. съ хорошей обыкновенной пробкой взвѣшивается сперва пустымъ, затѣмъ вмѣстѣ съ веществомъ, измельченнымъ и высушеннымъ. Навѣску вещества берутъ обыкновенно отъ 5 до 10 gr. Количество взятаго вещества опредѣляютъ по разности между вѣсомъ пустого цилиндра и цилиндра съ веществомъ. Затѣмъ въ цилиндръ наливаютъ эѳира такъ, чтобы уровень его не доходилъ до пробки на дюймъ и болѣе съ цѣлью удобнаго взбалтыванія. Цилиндръ плотно закрываютъ пробкой и, не взвѣшивая, оставляютъ на восемь дней, въ теченіе которыхъ взбалтываютъ содержимое цилиндра возможно чаще, придерживая въ то же время пробку. Черезъ 8 дней цилиндръ снова взмѣшиваютъ со всѣмъ содержимымъ и по разности между этимъ (3-мъ) взвѣшиваніемъ и вѣсомъ цилиндра съ веществомъ находятъ вѣсъ взятаго эѳира.

| | | |
|---|---|---|
| 3-е взвѣшиваніе | цилиндръ + вещество + эѳиръ . . . . . | A |
| 2-е | цилиндръ + вещество . . . . . | B |
| | вѣсъ эѳира . . . . . | A—B. |

Ранѣе, т.-е. тотчасъ по прилитіи эѳира къ веществу, цилиндръ не взвѣшиваютъ потому, что въ теченіе восьми дней часть его могла бы испариться, несмотря на хорошую пробку.

Опредѣливъ указаннымъ выше образомъ вѣсъ цилиндра съ веществомъ, берутъ изъ него при помощи пипетки или шариковой воронки съ краномъ произвольное количество эѳирнаго раствора. При отбираніи раствора посредствомъ шариковой воронки съ краномъ поступаютъ такъ. Въ горлышко шарика вставляютъ на пробкѣ стеклянную трубку, соединенную съ каучукомъ, и, открывъ кранъ, погружаютъ длинный стеклянный конецъ шариковой воронки въ эѳирный растворъ такъ, чтобы онъ не касался осадка (смотр. рисунокъ 12), и осторожно втягиваютъ черезъ каучукъ эѳирнаго раствора; когда его набралось въ шарикѣ достаточно, кранъ закрываютъ и осторожно переносятъ растворъ въ сухую, предварительно взвѣшенную колбочку (вмѣст. 50—100 к. с.), вѣсъ которой заранѣе опредѣленъ, а цилиндръ, изъ котораго взяли растворъ, снова закрываютъ пробкой и взвѣшиваютъ (4-е взвѣшиваніе). Спустивъ изъ шариковой воронки растворъ въ колбочку, воронку ополаскиваютъ эѳиромъ, который сливаютъ въ ту же колбочку. Эѳиръ изъ колбочки отгоняютъ и остатокъ высушиваютъ, какъ описано выше при экстракціонномъ способѣ. Разность между 3-мъ и 4-мъ взвѣшиваніемъ цилиндра дастъ количество эѳирнаго раствора, отобраннаго нами изъ цилиндра, а разность между этимъ вѣсомъ и вѣсомъ остатка въ колбочкѣ послѣ отгонки эѳира дастъ количество эѳира, въ отобранной части эѳирнаго раствора: въ немъ и было растворено найденное нами количество нечистаго жира. Зная же все количество взятаго для извлеченія эѳира, простымъ расчетомъ найдемъ вѣсъ нечистаго жира во всей навѣскѣ. Пусть вѣсъ взятаго эѳирнаго раствора будетъ C, а вѣсъ оставшагося нечистаго жира a, тогда C—a будетъ количество эѳира, въ которомъ было растворено a = жира; все количество жира, содержавшееся во взятой навѣскѣ найдемъ изъ пропорціи

$$x : a = A - B : C - a, \text{ или } x = \frac{(A-B).a}{C-a}$$

## О составѣ клѣточныхъ стѣнокъ и объ опредѣленіи клѣтчатки.



Клѣточныя стѣнки растеній состоятъ всегда главнымъ образомъ изъ клѣтчатки, т.-е. сложныхъ ангидридовъ углеводовъ общей формулы $(C_6H_{10}O_5)n$, при томъ въ нѣкоторыхъ, правда исключительныхъ, случаяхъ представляютъ собою почти чистую, типическую клѣтчатку $(C_6H_{10}O_5)n$—ангидридъ декстрозы, или виноградная сахара. Этотъ типичный представитель группы клѣтчатокъ отличается особою прочностью по отношенію къ гидратирующему дѣйствію слабыхъ кислотъ и щелочей, а также по отношенію къ окислителямъ и къ дѣйствію галогеновъ. Чистая клѣтчатка при дѣйствіи соляной кислоты даетъ очень мало фурфурола. При дѣйствіи окислителей ($HNO_3$ и нѣкоторыхъ другихъ) клѣтчатка, мало измѣняясь во внѣшнихъ свойствахъ, переходитъ въ оксицеллюлезу, по составу отвѣчающую формулѣ $C_{18}H_{26}O_{16}$ (вмѣсто $C_{18}H_{36}O_{18}$). Оксицеллюлеза даетъ гораздо болѣе фурфурола, чѣмъ первоначальная клѣтчатка (4—8% фурфурола отъ вѣса оксицеллюлезы). По реакціямъ оксицеллюлеза приближается къ гемицеллюлезамъ и пектиновымъ веществамъ: она растворяется въ разведенныхъ щелочахъ. Типичную клѣтчатку представляетъ хлопчатобумажная вата, волокна льна, конопли и нѣкоторыхъ другихъ растеній. Изъ

свойствъ типичной клѣтчатки, вообще трудно поддающейся дѣйствію химическихъ реагентовъ, слѣдуетъ замѣтить способность ея растворяться въ реактивѣ Швейцера,—амміачномъ растворѣ окиси мѣди, изъ котораго она выдѣляется при нейтрализованіи соляной кислотой или даже при прибавленіи къ раствору алкоголя.

Но теоретически можно ожидать, что въ группѣ клѣтчатокъ, т.-е. сложныхъ, аморфныхъ ангидридовъ глюкозъ, входящихъ въ составъ клѣточныхъ стѣнокъ, могутъ встрѣтиться ангидриды другихъ шести-атомныхъ глюкозъ: маннозы, галактозы и ангидриды глюкозъ пяти-атомныхъ: арабинозы, ксилозы, называемые пентозанами. Мыслимы кромѣ того случаи образованія сложныхъ ангидридовъ смѣшаннаго характера, т.-е. такихъ, въ составъ частицы которыхъ будутъ входить различныя глюкозы. Эти случаи въ ряду образованія клѣтчатокъ изъ глюкозъ напоминаютъ въ болѣе усложненномъ видѣ извѣстные случаи образованія углеводовъ второй группы (біозъ) изъ двухъ различныхъ глюкозъ напр. тростниковаго сахара изъ d- глюкозы и фруктозы. Изслѣдованія новѣйшаго времени показываютъ дѣйствительно, что въ составъ клѣточныхъ стѣнокъ растеній входятъ иногда ангидриды другихъ глюкозъ, играющіе въ этомъ случаѣ,—въ построеніи клѣточныхъ стѣнокъ ту же роль, какъ настоящая клѣтчатка въ другихъ случаяхъ. Клѣтчатка каменнаго орѣха даетъ при гидролизѣ маннозу. Чаще всего въ составѣ клѣточныхъ стѣнокъ, на ряду съ типичной клѣтчаткой, прочной и дающей при окончательномъ гидролизѣ виноградный сахаръ, встрѣчаются гораздо менѣе прочные ангидриды другихъ глюкозъ. Эти послѣдніе, въ отличіе отъ настоящей клѣтчатки, способны растворяться при обработкѣ 2—4% растворами кислотъ (сѣрной, соляной) или 5% растворами щелочей; ихъ называютъ гемицеллюлезами. Въ стѣнкахъ клѣточекъ эти различные ангидриды могутъ быть тѣсно связаны между собою въ одинъ сложный комплексъ, разрушаемый только при обработкѣ реактивами.

Но лишь стѣнки молодыхъ клѣточекъ состоятъ изъ чистой, болѣе или менѣе, целлюлезы или гемицеллюлезъ, образованныхъ, вѣроятно на счетъ углеводовъ болѣе простыхъ. Съ возрастомъ въ клѣточныхъ стѣнкахъ начинаются различные процессы, слѣдствіемъ которыхъ является то, что составъ клѣточныхъ стѣнокъ еще болѣе усложняется. Изъ этихъ процессовъ можно прежде всего отмѣтить процессъ одревеснѣнія. Стѣнки одревеснѣлыхъ клѣтокъ содержатъ, кромѣ целлюлезъ и гемицеллюлезъ, еще такъ называемыя инкрустирующія вещества *)—лигнинъ, или лигнонъ. Лигнинъ, или лигнонъ, въ точности вообще не изслѣдованъ; извѣстно объ немъ то, что въ составъ его входитъ комплексъ, дающій при дѣйствіи галогеновъ производныя ароматическаго ряда (хлорхиноны). По составу лигнинъ отличается большимъ, по сравненію съ клѣтчаткой, содержаніемъ углерода (55—62% С.), а также тѣмъ, что содержитъ метоксильныя группы ($OCH_3$). Дѣйствію реактивовъ, окислительныхъ смѣсей и щелочей поддается гораздо легче, чѣмъ клѣтчатка, что и можетъ служить для раздѣленія лигнина отъ клѣтчатки. Нѣкоторые изслѣдователи и называютъ лигноцеллюлезами сложные комплексы, входящіе въ составъ одревеснѣлыхъ клѣтокъ дерева и стеблей (соломы) злаковъ, эспарцета и проч. Въ составъ этой древесины входитъ, такимъ образомъ, 1) настоящая клѣтчатка, близкая по свойствамъ къ оксицеллюлезамъ, 2) гемицеллюлезы, или растительныя гумми, которыя могутъ быть извлечены обработкою щелочами и даютъ при гидролизѣ пяти-атомныя глюкозы и 3) комплексъ, дающій начало ароматическимъ соединеніямъ,—лигнонъ.



Кромѣ одревеснѣнія, клѣточныя стѣнки способны измѣняться и въ другихъ направленіяхъ и эти измѣненія нужно имѣть въ виду при составленіи понятія о сложномъ характерѣ стѣнокъ растительныхъ клѣтокъ. Такъ, иногда оболочки растительныхъ клѣточекъ ослизняются или вступаютъ въ соединеніе съ пектиновыми веществами. Эти двѣ группы соединеній: растительныя слизи и пектиновыя вещества, довольно близки между собою и недостаточно полно еще изучены. По составу слизи ближе къ клѣтчаткѣ и такъ же, какъ она, обладаютъ нейтральнымъ характеромъ; пектиновыя вещества содержатъ, повидимому, нѣсколько болѣе кислорода и обладаютъ, по крайней мѣрѣ нѣкоторыя, кислотнымъ характеромъ,—заключаютъ карбоксильную группу, какъ и нѣкоторыя камеди. При гидролизѣ распадаются на углеводъ съ шестью или пятью атомами углерода, чаще всего—галактозу или декстрозу, а изъ пентозъ—арабинозу. Изъ пектиновыхъ веществъ и

*) Часто вообще различныя вещества, входящія въ составъ стѣнокъ одревеснѣлыхъ клѣтокъ, обозначаютъ общимъ названіемъ инкрустирующихъ веществъ.

камедей, рядомъ съ углеводомъ, получается еще кислота, близкая къ углеводамъ.

Пектиновыя вещества, частью въ соединеніи съ клѣтчаткой, частью въ клѣточномъ сокѣ, очень распространены въ растительномъ царствѣ: въ корнеплодахъ — моркови, свекловицѣ, брюквѣ; плодахъ — яблокахъ, грушахъ, сливахъ; въ ягодахъ и сокѣ однодольныхъ — сахарномъ тростникѣ, эспарцетѣ и друг. Одни изъ пектиновыхъ веществъ нейтральны, напр., пектинъ; другіе обладаютъ кислымъ характеромъ, напр., пектиновая кислота. Какъ нейтральныя, такъ и кислыя пектиновыя вещества способны существовать въ растворимомъ, студнеобразномъ и нерастворимомъ состояніи. Оба ряда тѣсно связаны взаимными переходами. Интересно весьма, что растворимыя пектиновыя вещества способны переходить въ студенистыя и нерастворимыя при дѣйствіи неорганизованнаго фермента (пектаза), очень распространеннаго въ растеніяхъ. Для проявленія свертывающаго дѣйствія пектаза необходимо присутствіе извести и отсутствіе значительныхъ количествъ кислотъ.

Свойства типичной клѣтчатки и нѣкоторыхъ другихъ составныхъ частей клѣточныхъ стѣнокъ можно представить такой табличкой:



| | Содерж. С. | Отношеніе къ реактивамъ. | Характерн. особенности. |
|---|---|---|---|
| Типичная клѣтчатка | 44% | Трудно поддается дѣйствію кислотъ, щелочей и окислителей. | Растворяется въ реактивѣ Швейцера и осаждается изъ него кислотами и алкоголемъ. |
| Гемицеллюлезы | | Растворяются въ разведенныхъ кислотахъ и щелочахъ болѣе или менѣе легко; граница отъ типичной клѣтчатки съ одной, отъ крахмала съ другой не рѣзкая. | Часто представляютъ производныя пяти-атомныхъ углеводовъ; даютъ фурфуролъ. Иногда же являются полимерами гексозъ. |
| Инкрустирующія вещества: | | | |
| Лигнинъ. | 55% | Дѣйствію разведенныхъ кислотъ противустоитъ; окислителями разрушается. | Обнаруживаетъ характерныя реакціи окрашиванія; содержитъ метоксильныя группы $OCH_3$. |
| Кутинъ. | 73% | Проченъ по отношенію къ кислотамъ и окислителямъ; омыляется щелочами. | Нерастворимъ въ амміачномъ растворѣ окиси мѣди. |

Другое, часто встрѣчающееся измѣненіе клѣточной стѣнки есть превращеніе ея въ пробковую ткань или въ кутикулу. Проб-

ковая ткань, типичнымъ представителемъ которой можетъ служить обыкновенная пробка (особаго пробковаго дуба), участвуетъ въ образованіи коры деревьевъ, а кутикула образуетъ внѣшнюю кожицу листьевъ, плодовъ (напр. яблокъ) и клубней (картофеля). Въ составъ пробки и кутикулы входятъ вещества, болѣе богатыя углеродомъ, чѣмъ клѣтчатка: кислоты и вещества, близкія къ жирамъ и воскамъ, частью кристаллическія, частью аморфныя. При обработкѣ эѳиромъ часть вещества пробки растворяется, а другая остается неизмѣнною. Какъ пробка, такъ и кутикула отличаются большою прочностью по отношенію къ химическимъ реагентамъ, особенно кислотамъ; щелочами же при нагрѣваніи измѣняются, при чемъ получаются, между прочимъ, соли особыхъ кислотъ: это отношеніе сближаетъ ихъ съ жирами и восками. Кромѣ того въ пробкѣ и кутикулѣ находится небольшое количество клѣтчатки, которая тѣсно связана съ только что упомянутыми соединеніями.

Наконецъ, слѣдуетъ имѣть въ виду, что съ возрастомъ оболочка клѣточекъ обогащается отлагающимися въ ней минеральными соединеніями, изъ которыхъ можно особенно указать на известь и кремне-кислоту *).

Изъ всего, что сказано выше о веществахъ, входящихъ въ составъ клѣточныхъ стѣнокъ, какъ ни коротокъ и общъ этотъ очеркъ, можно сдѣлать опредѣленный выводъ, что составъ клѣточныхъ стѣнокъ очень сложенъ и представляетъ смѣсь разнообразныхъ веществъ. Съ этимъ приходится считаться при примѣненіи аналитическихъ пріемовъ, имѣющихъ въ виду опредѣленіе клѣтчатки, или общее—трудно растворимаго остатка, остающагося въ результатѣ обработки растительныхъ продуктовъ разнообразными реактивами. Методовъ опредѣленія клѣтчатки предложено много **), но среди нихъ нѣтъ ни одного, вполнѣ безупречнаго. Мы изложимъ два: опредѣленіе „нечистой“ клѣтчатки по Геннебергу и Штоману, и опредѣленіе клѣтчатки по Ф. Шульце. Нѣкоторыя причины, почему мы останавливаемся на этихъ двухъ методахъ, будутъ приведены далѣе.

*) Въ грибахъ клѣточныя стѣнки состоятъ изъ вещества, богатаго азотомъ, близкаго къ хитину, т. н. грибной клѣтчатки.

**) Геннеберга и Штомана, Шульце, Миллера, Ланге, Гоффмейстера, Габріеля, Hönig'а, Кенига, Кросса и Бевана и другихъ.



## Опредѣленіе «нечистой» клѣтчатки (древесины) по Геннебергу и Штоману.

Принципъ опредѣленія состоитъ въ томъ, что кормовое вещество подвергается обработкѣ растворителями, при чемъ получается неподдающійся дѣйствію растворителей остатокъ, называемый древесиной. Въ описываемомъ способѣ вещество обрабатывается послѣдовательно слабой сѣрной кислотой и ѣдкимъ кали. Сѣрная кислота превращаетъ (гидратаціей) нерастворимые углеводы (крахмалъ) въ растворимые (глюкозы), переводитъ въ растворъ амидныя соединенія, амины и алкалоиды, извлекаетъ часть минеральныхъ веществъ и вообще все способное раствориться въ подкисленной водѣ.

Ѣдкое кали переведитъ въ растворъ бѣлковыя вещества, отчасти извлекаетъ инкрустирующія вещества и удаляетъ жиръ, обмыливая и эмульсируя его. Само собой разумѣется, что оба эти реактива растворяютъ и все растворимое въ водѣ: растворимые углеводы, глюкозиды, органическія кислоты и проч. Остатокъ, послѣ промывки водой, промывается спиртомъ, эѳиромъ, которые удаляютъ вещества, растворимыя въ этихъ растворителяхъ, высушивается и взвѣшивается. Частности опредѣленія бываютъ различны, равно какъ и употребляемые приборы. Дальнѣйшее описаніе соотвѣтствуютъ тому видоизмѣненію, въ которомъ способъ этотъ примѣняется издавна въ нашей лабораторіи.

Около 3 gr. измельченнаго вещества *) обливаютъ въ стаканѣ 200 куб. с. сѣрной кислоты, крѣпостью въ 1,25% **), доводятъ до кипѣнія и кипятятъ въ теченіе получаса, поставивъ на металлическую сѣтку и подогрѣвая горѣлкой. При этомъ надо заботиться, чтобы жидкость не выбросилась изъ стакана и, если осадокъ наклоненъ осѣдать на дно стакана, то необходимо жидкость перемѣшивать тонкой стеклянной палочкой. Чтобы концентрація сѣрной кислоты не измѣнялась отъ выкипанія воды, на уровнѣ кислоты снаружи стакана приклеиваютъ полоску бумаги

*) При веществахъ, богатыхъ жиромъ, предварительно освобожденнаго отъ жира извлеченіемъ эѳиромъ.

*) Такая кислота содержитъ 25 gr. безводной $H_2SO_4$ на 1975 gr. воды.

и, по мѣрѣ выкипанія, приливаютъ горячей воды до полоски. По окончаніи кипяченія стаканъ снимаютъ съ огня, даютъ осадку отсѣсть и фильтруютъ жидкость при помощи сифона, нижній конецъ котораго закрытъ кружкомъ войлока*), какъ это изображено на рисункѣ 13, наблюдая, чтобы войлокъ не прикасался къ осадку. Воздухъ въ конической колбѣ слабо (до 5—10 mm.) разрѣжается водянымъ насосомъ. Если фильтрованіе затрудняется, вслѣдствіе засоренія войлока, надо попытаться промыть фильтръ струей воды изъ промывалки, держа его надъ стаканомъ. Если и это не помогаетъ, слѣдуетъ перемѣнить войлокъ. Послѣ этого наливаютъ въ стаканъ горячей воды (около 200 к. ц.), перемѣшавъ и давъ отстояться, снова отсасываютъ. Промываніе горячей водой повторяютъ два раза.

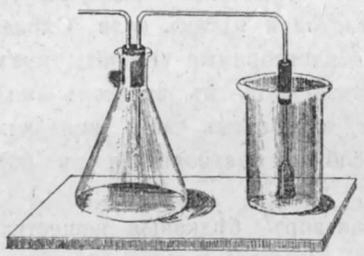


Рис. 13. Фильтрованіе чрезъ войлочный пыжъ.

Затѣмъ обливаютъ вещество въ стаканѣ 200 куб. с. раствора ѣдкаго кали 1,25%, нагрѣваютъ до кипѣнія и кипятятъ полчаса, добавляя горячей воды взамѣнъ испарившейся. Затѣмъ раствору даютъ совершенно охладиться, отфильтровываютъ его черезъ тотъ же войлочный фильтръ и промываютъ, какъ описано выше, два раза горячей водой. Затѣмъ, обливъ осадокъ водой и прибавивъ капли двѣ разведенной соляной кислоты, смываютъ осадокъ водой на фильтръ изъ шведской пропускной бумаги, вѣсъ котораго въ сухомъ состояніи ранѣе опредѣленъ. На фильтрѣ осадокъ промывается послѣдовательно: раза по два горячей водою, спиртомъ **) и эоиромъ; фильтръ съ осадкомъ высушивается до постояннаго вѣса при 100—105° С. Въ виду гигроскопичности

*) Для этой цѣли употребляется толстый фортепіанный войлокъ. Изъ него высѣчкой (употребляемой для приготовленія ружейныхъ пыжей) вырубаютъ кружечки, которые должны плотно входить въ расширенный конецъ трубки для фильтрованія, при чемъ обращенная наружу поверхность войлока должна быть въ уровень съ краями трубки.

**) Вообще спиртомъ и эоиромъ слѣдуетъ промывать до тѣхъ поръ, пока фильтратъ будетъ получаться безцвѣтнымъ.



клѣтчатки фильтръ съ осадкомъ надо взвѣшивать или въ тонкостѣнной стекляночкѣ съ притертою пробкой, или между хорошо притертыми часовыми стеклами. Найдя такимъ путемъ вѣсъ фильтра и нечистой клѣтчатки, можно найти вѣсъ этой послѣдней, вычитая найденный ранѣе вѣсъ сухого фильтра. Изъ приведенныхъ ранѣе свойствъ отдѣльныхъ группъ веществъ, которыя, подъ общимъ названіемъ инкрустирующихъ веществъ, вмѣстѣ съ клѣтчаткой входятъ въ составъ клѣточныхъ стѣнокъ, можно заключить, что „нечистая клѣтчатка“, опредѣляемая по Геннебергу, не представляетъ однороднаго вещества. Можно сказать только, что получающійся при этомъ продуктъ содержитъ почти всю клѣтчатку, входившую въ изслѣдуемое вещество. Кромѣ клѣтчатки содержится въ этомъ остаткѣ часть инкрустирующихъ веществъ: лигнина, пробковой, кутикулярной тканей и гемицеллюлезъ.

О присутствіи инкрустирующихъ веществъ можно заключить по темноватому, обыкновенно, цвѣту ея (или, по крайней мѣрѣ, нѣкоторыхъ частей ея); потому, что она даетъ реакціи на лигнинъ (напр., фіолетовое окрашиваніе съ флороглюциномъ и соляной кислотой); и, наконецъ, потому, что содержаніе въ ней углерода гораздо больше, а водорода меньше того, которое отвѣчаетъ формулѣ клѣтчатки $(C_6H_{10}O_5)n$.

На присутствіе гемицеллюлезъ указываетъ то, что при дѣйствіи на нечистую клѣтчатку соляной кислоты образуется фурфуролъ.

Кромѣ того, въ „нечистой клѣтчаткѣ“ остаются еще бѣлковыя вещества и зольныя части въ измѣнчивыхъ количествахъ: въ клѣтчаткѣ злаковъ 2—3% бѣлковъ, въ клѣтчаткѣ клевера 3—5%, а въ клѣтчаткѣ изъ твердыхъ изверженій животныхъ до 10%. На содержаніе бѣлковъ и золы можно ввести поправку. Если въ одной части клѣтчатки опредѣлить обычнымъ способомъ золу, въ другой азотъ по Кьельдалю и, умноживъ количество азота на 6.25, вычесть найденное, такимъ образомъ, количество бѣлковъ и золы изъ вѣса нечистой клѣтчатки, то найдемъ вѣсъ клѣтчатки, свободной отъ золы и бѣлковъ.

Изъ приведенныхъ выше данныхъ о сложномъ составѣ нечистой клѣтчатки ясно, что вѣсъ ея болѣе вѣса чистой клѣтчатки, содержавшейся въ изслѣдуемомъ объектѣ, и менѣе вѣса вещества,

входившаго въ составъ клѣточныхъ стѣнокъ [1]). Подъ именемъ „нечистой клѣтчатки“, мы, по выраженію Шульце, должны разумѣть ничто иное, какъ остатокъ отъ клѣточныхъ стѣнокъ, послѣ обработки указанными выше реактивами.

Несмотря, однако, на условность и нѣкоторую шаткость основанія съ химической точки зрѣнія, описанный методъ часто примѣняется при изслѣдованіи растительныхъ и кормовыхъ веществъ. Причину этого слѣдуетъ искать въ отсутствіи удобныхъ, точныхъ и строго научныхъ методовъ опредѣленія веществъ клѣточныхъ стѣнокъ; 2) въ простотѣ описаннаго метода и 3) въ томъ, что при помощи его группу безазотистыхъ составныхъ частей можно разбить на двѣ части: трудно поддающуюся дѣйствію реактивовъ „нечистую клѣтчатку“ и легко измѣняемую реактивами группу экстрактивныхъ безазотистыхъ веществъ, въ которую, вмѣстѣ съ растворимыми углеводами, крахмаломъ и др., входятъ весьма многочисленныя и разнообразныя безазотистыя вещества растеній.

### Опредѣленіе клѣтчатки по Ф. Шульце.

Изъ многочисленныхъ способовъ опредѣленія клѣтчатки, способъ Шульце заслуживаетъ вниманія, какъ потому, что при этомъ способѣ чистая клѣтчатка почти не разрушается, такъ и потому, что получающійся продуктъ свободенъ отъ инкрустирующихъ веществъ ароматическаго характера (лигнина), но содержитъ гемицеллюлезы. Неудобство метода—его продолжительность.

1 часть вещества (обыкновенно около 3 граммовъ) обливается въ банкѣ съ притертой пробкой 12-ю частями азотной кислоты у. в. 1,15; къ смѣси прибавляется 0,8 gr. бертоллетовой соли и все это оставляется стоять 14 дней при температурѣ не выше 15° С. По истеченіи этого времени смѣсь разбавляется водой, которая сливается черезъ фильтръ, остатокъ промывается сперва холодной, потомъ горячей водой; затѣмъ осадокъ настаивается при 60° С. съ разведеннымъ амміакомъ (50 сс. 12% амміака на

[1]) Какую часть вещества клѣточныхъ стѣнокъ представляетъ „нечистая клѣтчатка“, можно видѣть изъ данныхъ Шульце, который нашелъ, что для Lupinus angustifolius, пшеничныхъ отрубей и стебля Molinia coerulea нечистая клѣтчатка (безъ бѣлковъ) составляетъ 6—31% вещества клѣточныхъ стѣнокъ.



1 литръ воды), переносится на фильтръ, гдѣ промывается сперва тѣмъ же разведеннымъ амміакомъ до полученія безцвѣтнаго фильтрата, а потомъ водою, спиртомъ и эѳиромъ (раза по два), высушивается при 100—105° до постояннаго вѣса и взвѣшивается. Разумѣется, что фильтръ, на который собирается осадокъ, предварительно долженъ быть высушенъ и взвѣшенъ.

### Опредѣленіе крахмала и растворимыхъ углеводовъ.

Обыкновенно, особенно при прежнихъ анализахъ растительныхъ продуктовъ, довольствовались опредѣленіемъ воды, золы, нечистаго жира, нечистой клѣтчатки и нечистаго бѣлка [1]). Недостающее до 100 объединялось въ группу безазотистыхъ экстрактивныхъ веществъ. Количество, приходящееся на эту группу, иногда бываетъ очень значительно: въ сѣмянахъ злаковъ 65—80%, бобовыхъ 55—70%. Группа безазотистыхъ экстрактивныхъ веществъ включаетъ въ себя вещества въ высшей степени разнообразныя: стоитъ только вспомнить какое множество органическихъ соединеній встрѣчается въ растеніяхъ [2]). Преобладающее значеніе въ обыкновенныхъ растеніяхъ по количеству среди веществъ этой группы принадлежитъ углеводамъ: именно крахмалу, легко растворимымъ составнымъ частямъ клѣточной стѣнки, гемицеллюлезамъ, камедямъ, пектиновымъ веществамъ, разнообразнымъ растворимымъ углеводамъ I, II и даже третьей группы. Далѣе сюда же входятъ безазотистые глюкозиды, дубильныя вещества, органическія кислоты и весьма многія другія соединенія.

Такъ какъ разнообразныя группы веществъ, объединяемыхъ подъ именемъ безазотистыхъ экстрактивныхъ веществъ, далеко неодинаковы между собою, то весьма желательно болѣе подробное и прямое (не изъ разности) опредѣленіе относящихся сюда соединеній. Пока сдѣлать это во всей желаемой полнотѣ и строгости нельзя, но существуютъ методы опредѣленія крахмала $(C_6H_{10}O_5)n$,

[1]) Значеніе этого послѣдняго см. въ отдѣлѣ опредѣленіе азотистыхъ соединеній.

[2]) Интересующимся этой стороной дѣла укажемъ на книги Husemann и новую и полную Biochemie der Pflanzen Czapek. 1905 и 1906 г. 2 томъ.

растворимыхъ углеводовъ и пентозановъ $(C_5H_8O_4)n$, т.-е. сложныхъ ангидридовъ пентаглюкозъ, входящихъ обыкновенно въ составъ клѣточныхъ стѣнокъ и дающихъ при дѣйствіи соляной кислоты фурфуролъ.

Методы количественнаго опредѣленія крахмала довольно многочисленны и основанія ихъ разнообразны. Большинство наиболѣе употребительныхъ по существу сводятся къ переведенію крахмала въ глюкозу и количественному опредѣленію этой послѣдней: $(C_6H_{10}O_5)n + nH_2O = nC_6H_{12}O_6$. Хотя, какъ извѣстно, крахмалъ, можетъ быть сполна переведенъ въ глюкозу нагрѣваніемъ съ разведенными минеральными ($HNO_3$, HCl, $H_2SO_4$) или органическими кислотами (щавелевой, салициловой), однако, этимъ путемъ можно опредѣлять крахмалъ только въ объектахъ, богатыхъ крахмаломъ и не заключающихъ замѣтныхъ количествъ другихъ веществъ, способныхъ при нагрѣваніи съ кислотами переходить въ глюкозы. Но, если въ изслѣдуемомъ веществѣ содержатся пентозаны, или, общѣе, гемицеллюлезы, то опредѣлять крахмалъ, нагрѣвая изслѣдуемое вещество непосредственно съ кислотами, нельзя, такъ какъ, опредѣляя такимъ путемъ крахмалъ, не только получаютъ количество крахмала и растворимыхъ углеводовъ болѣе истиннаго, но часто находятъ крахмалъ тамъ, гдѣ обычными реакціями его обнаружить не удается. Это обусловливается тѣмъ, что разведенными кислотами гидратируются и переводятся въ растворъ въ видѣ глюкозъ другіе нерастворимые углеводы, напр., входившіе въ составъ клѣточныхъ стѣнокъ гемицеллюлезы и особенно—пентозаны.

Это обстоятельство заставляетъ при изслѣдованіи растительныхъ объектовъ, заключающихъ гемицеллюлезы, перевести крахмалъ въ растворъ при условіяхъ, когда гемицеллюлезы, по возможности, не измѣняются, отфильтровать и нагрѣвать съ кислотами только растворъ. Наиболѣе удовлетворительные результаты получаются, если для переведенія крахмала въ растворъ прибѣгаютъ къ обработкѣ нагрѣтаго съ водою, для превращенія крахмала въ клейстеръ, вещества діастазомъ, а затѣмъ, отфильтровавъ растворъ, подвергаютъ его нагрѣванію съ кислотой для переведенія мальтозы, $C_{12}H_{22}O_{11}$, и декстрина въ глюкозу.



## Опредѣленіе крахмала дѣйствіемъ діастаза.

При опредѣленіи крахмала надо обращать особое вниманіе на совершенное измельченіе вещества. Особенно важное значеніе для вѣрности результата имѣетъ совершенное измельченіе для веществъ относительно бѣдныхъ крахмаломъ и богатыхъ клѣточными стѣнками, такъ какъ въ этихъ случаяхъ дѣйствіе діастаза встрѣчаетъ особое затрудненіе. При опредѣленіи крахмала въ сѣменахъ или картофельной мукѣ надо имѣть въ виду неодинаковую легкость, съ которой діастазъ дѣйствуетъ на различные виды крахмала [1]), а также на то, что дѣйствію діастаза сильно препятствуетъ жиръ. Поэтому, при опредѣленіи крахмала въ объектахъ, содержащихъ сколько-нибудь значительное количество жира, лучше удалять жиръ извлеченіемъ обыкновеннымъ или петролейнымъ эѳиромъ или брать навѣску, служившую для опредѣленія жира. Въ мукѣ изъ зеренъ злаковъ, картофельной, гороховой можно опредѣлять крахмалъ безъ предварительнаго обезжириванія.

Навѣску слѣдуетъ брать такую, чтобы въ ней было около 2 гр. крахмала. Поэтому, при анализѣ картофельной или другой муки можно брать около 3 граммовъ. При бѣдныхъ крахмаломъ объектахъ навѣску приходится увеличивать до 20 и болѣе граммовъ (солома, травянистые корма).

Первая операція—это переведеніе крахмала въ клейстеръ. При анализѣ продуктовъ, богатыхъ крахмаломъ, и эта простая операція требуетъ соблюденія нѣкоторыхъ предосторожностей. Помѣстивъ навѣску въ колбу такъ, чтобы вещества не осталось въ горлышкѣ колбы, обливаютъ и взбалтываютъ съ небольшимъ количествомъ холодной воды (10—15 к. ц. при небольшихъ навѣскахъ); затѣмъ приливаютъ въ колбу около 100—150 к. ц. кипящей воды, стараясь достичь равномѣрнаго распредѣленія сильнымъ перемѣшиваніемъ. Затѣмъ нагрѣваютъ колбу въ кипящей водяной банѣ въ теченіе часа, чтобы перевести крахмалъ въ клейстеръ. При этомъ надобно заботиться, чтобы крахмалъ не пригорѣлъ къ стѣнкамъ, чтобы не образовалось комьевъ и чтобы не осталось крахмала въ горлышкѣ колбы. Для этого надо наблюдать за тѣмъ, чтобы во время нагрѣванія колба не при-

[1]) Легче всѣхъ подвергается дѣйствію діастаза крахмалъ картофельный, труднѣе пшеничный или рисовый.

касалась ко дну водяной бани, чтобы содержимое время отъ времени перемѣшивалось и чтобы оставшаяся въ горлышкѣ при отсыпаніи часть вещества была переведена въ колбу смываніемъ водою.

Дѣйствіе діастаза. Послѣ окончанія нагрѣванія, колбѣ даютъ охладиться до 55° и прибавляютъ 3—5 капель глицериноваго раствора ячменнаго діастаза (приготовленіе смотри въ приложеніи) или немного (съ кончика перочиннаго ножа) сухаго [1]) осажденнаго діастаза. Охлаждать колбу передъ внесеніемъ діастаза необходимо, такъ какъ повышеніе температуры ослабляетъ діастазъ, а затѣмъ (если оно переходитъ за извѣстные предѣлы) и совершенно лишаетъ его способности дѣйствовать на крахмалъ [2]). Затѣмъ, помѣстивъ въ жидкое содержимое колбы термометръ, нагрѣваютъ на водяной банѣ при температурѣ (внутри колбы) 55—65° С. около часа или болѣе—до полнаго переведенія крахмала въ мальтозу и декстринъ. Въ полнотѣ превращенія убѣждаются, приливая къ небольшой пробѣ раствора и осадка [3]) (нѣсколькимъ каплямъ), послѣ предварительнаго охлажденія, капельку раствора іода въ іодистомъ кали. Охлаждать растворъ передъ приливаніемъ раствора іода необходимо потому, что синяя окраска при подогрѣваніи изчезаетъ. Отсутствіе синяго окрашиванія указываетъ на то, что превращеніе крахмала закончилось.

При переводѣ крахмала въ растворъ діастазомъ надо стараться располагать работу такъ, чтобы растворъ послѣ дѣйствія діастаза не пришлось оставлять стоять на продолжительное время (часовъ 12 и болѣе), такъ какъ въ противномъ случаѣ часть углеводовъ можетъ быть разрушена поселяющимися въ растворѣ микроорганизмами. Если бы оставить растворъ было все-таки необходимо, рекомендуется держать его въ прохладномъ мѣстѣ и прибавить капли двѣ толуола или хлороформа.

Если проба съ іодомъ указала на отсутствіе крахмала, то

1) Такой сухой діастазъ имѣется въ продажѣ. Онъ можетъ сохраняться въ сухомъ состояніи, не утрачивая замѣтно своей силы. Надо имѣть въ виду, что имѣющіеся въ продажѣ препараты бываютъ не одинаковой силы. По наблюденіямъ нашей лабораторіи діастазъ отъ Мерка въ Дармштадтѣ дѣйствуетъ обыкновенно очень хорошо.

2) Подробности о дѣйствіи діастаза желающіе найдутъ у Д. Н. Прянишникова. (Химія растенія)

3) Проба іодомъ въ одной только жидкости недостаточна.



охлажденную жидкость переливаютъ въ мѣрную колбу въ 500 к. ц., дополняютъ водою до черты, взбалтываютъ, даютъ отстояться и отфильтровываютъ черезъ сухой фильтръ въ другую мѣрную колбу 250 к. ц.

Переведеніе въ глюкозу. Перемѣстивъ 250 к. ц. раствора, содержащаго мальтозу и декстринъ, въ обыкновенную колбу, прибавляютъ туда 25 куб. центиметровъ соляной кислоты у. в. 1,125 (25%), нагрѣваютъ въ теченіе трехъ часовъ въ кипящей водяной банѣ или на паровомъ аппаратѣ. Кислую жидкость, по охлажденіи, нейтрализуютъ растворомъ ѣдкаго натра. Въ теплую жидкость приливать щелочь никоимъ образомъ нельзя, вслѣдствіе разрушающаго дѣйствія ея на глюкозы. Для нейтрализаціи приливаютъ растворъ ѣдкаго натра изъ бюретки въ кислую жидкость, опустивъ въ послѣднюю полоску лакмусовой бумажки. Нужно, чтобы реакція жидкости осталась едва кислой, избытка щелочи быть не должно. Послѣ нейтрализованія растворъ доводятъ опять въ мѣрной колбѣ до 500 к. ц. и, тщательно перемѣшавъ растворъ, опредѣляютъ въ немъ количество глюкозы объемнымъ или вѣсовымъ способомъ, какъ описано далѣе. При расчетѣ надо имѣть въ виду, что превращеніе крахмала въ глюкозу происходитъ по такому уравненію

$$(C_6H_{10}O_5)n + n\ H_2O = n\ C_6H_{12}O_6$$
$$n\ 162{,}1 \qquad\qquad n.\ 180{,}_{12}$$

или 1 вѣс. ч. глюкозы отвѣч. 0,89996 вѣсов. частей крахмала, поэтому найденное количество глюкозы умножаютъ на 0,9 и находятъ количество крахмала. Можно также пользоваться таблицей Вейна, въ которой даны прямо количества крахмала (смотри приложенія). Если въ первоначальномъ веществѣ не содержалось растворимыхъ углеводовъ (напр. картофельная мука), то вся полученная глюкоза образовалась на счетъ крахмала и, опредѣливъ ея количество, можно выше указаннымъ способомъ вычислить количество крахмала. Если же рядомъ съ крахмаломъ присутствуютъ растворимые въ водѣ углеводы, то найденное количество глюкозы будетъ представлять сумму глюкозъ, полученныхъ изъ крахмала и изъ растворимыхъ углеводовъ. Чтобы найти въ этомъ случаѣ количество глюкозы, отвѣчающее крахмалу, надо или удалить предварительно растворимые углеводы, или опредѣлить растворимые углеводы отдѣльно, какъ это будетъ изложено далѣе.

## Способъ опредѣленія крахмала Рейнке.

3 gr. измельченнаго вещества взбалтываются въ мѣдномъ, вылуженномъ внутри стаканчикѣ съ 30 к. ц. воды и 25 к. ц. однопроцентной молочной кислоты; послѣдняя прибавляется (якобы) для предотвращенія разложенія сахара, (при нагрѣваніи) который находился готовымъ въ веществѣ. Прикрытые крышечкой стаканчики ставятся въ котелъ Сокслета, въ которомъ налита вода. Котелъ Сокслета представляетъ собою толстостѣнный мѣдный сосудъ, закрывающійся герметически крышкой съ винтомъ, см. рис. 14. Въ крышкѣ его вставлены манометръ и предохранительный клапанъ. Поставивъ стаканчики въ котелъ, завинчиваютъ его крышку и нагрѣваютъ $2^1/_2$ часа при $3^1/_2$ атмосферахъ. Прикрывать стаканчики необходимо, чтобы при охлажденіи котла не началось, вслѣдствіе уменьшенія давленія, усиленное кипѣніе содержимаго стаканчиковъ, не успѣвшаго охладиться и не произошло разбрызгиванія. Послѣ этого котлу даютъ охладиться, снимаютъ крышку и, вынувъ стаканчики, смываютъ горячей водой ихъ содержимое въ колбу въ 250 к. ц, дополняютъ водой до черты, оставляютъ при частомъ взбалтываніи въ теченіе полчаса стоять. Затѣмъ отфильтровываютъ 200 к. ц. и нагрѣваютъ съ 25 к. ц. соляной кислоты у. в. 1.125. Дальнѣйшій ходъ анализа одинаковъ съ изложеннымъ выше.

Рис. 14. Котелъ Сокслета.

Крахмалъ выдѣленный изъ растеній, напр. крахмалъ картофельной муки, обыкновенно хорошо оклейстеривается и отъ діастаза быстро переходитъ въ растворимое состояніе; гораздо труднѣе гидратируется и растворяется крахмалъ, находящійся внутри неразорванныхъ клѣтокъ, вслѣдствіе медленности диффундированія діастаза чрезъ оболочки. Вотъ почему при опредѣленіи крахмала изслѣдуемое вещество подвергается продолжительному нагрѣванію, чтобы клѣтки разбухли и разорвались, а крахмальныя зерна разбухли и превратились въ клейстеръ. Крахмалъ зеренъ и муки ржи, пшеницы и пр. діастазомъ перевести въ растворимое состояніе с п о л н а почти невозможно, вслѣдствія облеканія крахмальныхъ зеренъ клейковиною. Для опредѣленія крахмала въ такихъ матеріалахъ Меркеромъ и Моргеномъ предложенъ пріемъ совокупнаго дѣйствія діастаза и затѣмъ нагрѣванія при повышенномъ давленіи и снова дѣйствія діастаза. Этотъ путь считается вѣрнымъ въ смыслѣ достижимой полноты перевода крахмала въ растворъ, но, какъ и всѣ пріемы, при которыхъ употребляется нагрѣваніе при увеличенномъ давленіи, онъ сопряженъ съ возможностью перевода въ глюкозы составныхъ частей клѣточныхъ стѣнокъ. Самый пріемъ состоитъ въ слѣдующемъ: 3 gr. подготовленнаго для анализа, хорошо измельченнаго вещества обливаются въ металлическомъ цилиндрѣ, вмѣстимостью въ 100 куб. ц., 50-ю куб. цент. воды. и нагрѣваніемъ цилиндра въ теченіе двадцати минутъ въ кипящей водѣ крахмалъ переводится въ клейстеръ. Затѣмъ охлаждаютъ до $70^0$ С. и прибавляютъ 5 сс. солодовой вытяжки (приготовл. изъ 100 gr. солода на 500 сс. воды) и держатъ въ теченіе 20 минутъ при $70^0$ С. для превращенія крахмала въ мальтозу и декстринъ. Затѣмъ прибавляютъ 5 сс. $1\%$ раствора виннокаменной кислоты и, покрывъ стаканчики крышечками, помѣщаютъ ихъ въ котелъ Сокслета, закрываютъ этотъ послѣдній крышкой и нагрѣваютъ $^1/_2$ часа при 3-хъ атмосферахъ. По охлажденіи котла, его открываютъ и, вынувъ стаканчики, ставятъ ихъ въ воду $70^0$ С.; прибавивъ въ каждый снова по 5 сс. солодовой вытяжки, нагрѣваютъ еще 20 минутъ при $70^0$ С. Послѣ этого можно быть увѣреннымъ, что крахмалъ весь растворился. Содержимое каждаго стаканчика смываютъ въ колбу въ 250 сс., добавляютъ до черты водою и черезъ четверть часа отфильтровываютъ 200 сс. и, прибавивъ 15 сс. соляной кислоты у. в. 1.125, нагрѣваютъ три часа для перевода въ глюкозу. Дальнѣйшій ходъ анализа ведется, какъ описано выше при дѣйстіи одного діастаза. Если употреблять для переведенія крахмала въ мальтозу, какъ это предложили Меркеръ и Моргенъ, водную

вытяжку солода, то надо непремѣнно сдѣлать поправку на вносимое съ солодовой вытяжкой количество растворимыхъ углеводовъ и для этого необходимо особымъ опытомъ опредѣлять количество углеводовъ въ вытяжкѣ. Этого можно избѣжать, употребляя и въ этомъ случаѣ глицериновую вытяжку солода или сухой діастазъ.

Въ послѣднее время Меркеръ вмѣсто описаннаго останавливается на такомъ способѣ: 3 гр. мелко измолотыхъ зеренъ или высушеннаго картофеля кипятятъ или слабо пропариваютъ съ 100 к. ц. воды, охлаждаютъ до 65° С. и прибавивъ 10 к. ц. нормальной солодовой вытяжки (100 гр. солода на 1 литръ воды) нагрѣваютъ 2 часа при 65°, затѣмъ кипятятъ еще $^1/_2$ часа, снова охлаждаютъ до 65° и еще разъ держатъ $^1/_2$ часа при 65° С. съ 10 к. ц. солодовой вытяжки, затѣмъ вскипятивъ и давъ охладиться доводятъ до 250 к. ц. и фильтруютъ. Съ 200 к. ц. фильтрата поступаютъ, какъ выше описано (т. е. нагр. съ соляной кислотой и т. д.).

### Объемный способъ опредѣленія глюкозы.

Нейтрализованный растворъ глюкозы для опредѣленія по объемному способу долженъ содержать глюкозы отъ 0,1 — до 0,2% Поэтому, опредѣливъ предварительнымъ опытомъ приблизительно содержаніе въ немъ глюкозы, концентрацію его доводятъ до лежащей между только-что указанными предѣлами. Если растворъ по предварительной пробѣ оказался крѣпче, то его соотвѣтственно разбавляютъ; если слабѣе, то его рекомендуютъ концентрировать выпариваніемъ (лучше подъ уменьшеннымъ давленіемъ). [1]) Приготовивъ такой растворъ, наполняютъ имъ бюретку. Въ небольшую колбочку (около 50 сс.) отмѣриваютъ пипеткой совершенно точно 10 сс. фелинговой [2]) жидкости, разбавляютъ ее равнымъ объемомъ

1) Такъ какъ употребленіе аппаратовъ для выпариванія въ разрѣженномъ пространствѣ затруднительно, то лучше взять новую навѣску, соотвѣтственно большую.

2) Приготовленіе фелинговой жидкости описано въ приложеніи. Для того, чтобы она дольше не портилась, сохраняютъ отдѣльно растворъ мѣднаго купороса и щелочной растворъ сегнетовой соли, а передъ опытомъ смѣшиваютъ равные объемы и берутъ 10 к. ц. смѣси.



воды, поставивъ на сѣтку, нагрѣваютъ до кипѣнія и приступаютъ къ предварительному опредѣленію количества раствора глюкозы, потребнаго для возстановленія 10 сс. фелинговой жидкости. Приливъ изъ бюретки нѣкоторый объемъ (напр. 10 сс.) раствора глюкозы, кипятятъ двѣ минуты и затѣмъ, поставивъ колбочку на столъ, по осѣданіи осадка наблюдаютъ цвѣтъ жидкости: если онъ синеватый, то глюкозы прибавлено мало. Тогда приливаютъ изъ бюретки въ ту же колбочку еще сахарнаго раствора (напр. 5 сс.), снова кипятятъ и смотрятъ черезъ жидкость на кусокъ бѣлой бумаги. При такихъ условіяхъ можно довольно точно уловить количество сахарнаго раствора, которое нужно прибавить, чтобы въ жидкости не было соли окиси мѣди, что узнается по отсутствію синей окраски. Положимъ для уничтоженія синей окраски потребовалось прибавить всего 20 к. ц. глюкозы. Тогда тщательно вымывъ колбочку, лучше даже соляной кислотой, а затѣмъ водой, чтобы совершенно не осталось и слѣдовъ закиси мѣди, наливаютъ въ нее снова 10 к. ц. фелинговой жидкости и 10 к. ц. воды, нагрѣваютъ до кипѣнія и, приливъ сразу немного менѣе сахарнаго раствора, чѣмъ по предварительному опыту требуется для полнаго обезцвѣчиванія (напр. 18 к. ц.), наблюдаютъ, послѣ двухминутнаго кипяченія, окрашиваніе жидкости. Если оно голубое, то прибавляютъ еще 0,5 к. ц. сахарнаго раствора, нагрѣваютъ и снова наблюдаютъ цвѣтъ раствора. Если синей окраски не замѣтно, то дѣлаютъ съ растворомъ болѣе точную пробу на присутствіе соли окиси мѣди въ растворѣ. Для этого, заготовивъ нѣсколько совершенно чистыхъ пробирокъ, отфильтровываютъ въ нихъ быстро, черезъ двойной или тройной фильтръ, по небольшому количеству раствора. Фильтрованіе необходимо производить быстро и фильтръ тотчасъ по отфильтровываніи удалить для того, чтобы закись мѣди на фильтрѣ не окислилась на воздухѣ въ окись мѣди, способную растворяться въ щелочномъ растворѣ. Черезъ нѣсколько фильтровъ приходится фильтровать потому, что закись мѣди очень наклонна проходить черезъ поры фильтра; въ нѣсколько пробирокъ фильтруютъ потому, что иногда въ первыхъ порціяхъ фильтрата закись мѣди есть, а въ слѣдующихъ нѣтъ. Къ тѣмъ пробирочкамъ, въ которыхъ получился совершенно прозрачный и безцвѣтный (если конечно таковымъ былъ растворъ глюкозы) фильтратъ, прибавляютъ уксусной кислоты (по 0,5 к. ц.) и затѣмъ нѣсколько капель свѣжеприго-

товленнаго раствора желтой кровяной соли. Если присутствуетъ въ растворѣ соль мѣди, то появляется красновато-бурое окрашиваніе или даже осадокъ. Если окрашиванія нѣтъ, то мѣди нѣтъ и вѣроятно имѣется избытокъ глюкозы. Положимъ окрашиванія нѣтъ, тогда припомнивъ, что въ нашемъ примѣрѣ при 18 к. ц. глюкозы мѣдь еще была замѣтна, а при 19, предположимъ, окрашиванія нѣтъ, мы заключаемъ, что истинное количество глюкозы, потребное для возстановленія 10 к. ц. фелинговой жидкости, находится между 18 и 19 к. ц.

Когда этими предварительными опытами установлены приблизительные предѣлы, то переходятъ къ нахожденію точнаго соотношенія. При этомъ необходимо вести опытъ въ строго опредѣленныхъ условіяхъ, беря каждый разъ новыя 10 к. ц. фелинговой жидкости и 10 к. ц. воды, приливать растворъ глюкозы сразу, кипятить двѣ минуты и дѣлать пробу, какъ описано выше. Такимъ образомъ, дѣлая рядъ пробъ съ количествами сахарнаго раствора, возрастающими на 0,2 к. ц., начиная отъ 18,2 сс., легко найти тѣ тѣсные предѣлы (напр. 18.3 мало и 18.5 много), между которыми лежитъ объемъ сахарнаго раствора, который какъ разъ возстановляетъ 10 к. ц. фелинговой жидкости. Если фелингова жидкость точно и недавно приготовлена, то 10 к. ц. ея отвѣчаютъ, какъ разъ, 0,0509 гр. глюкозы. Для расчисленія по найденному количеству глюкозы количества крахмала, надо имѣть въ виду, что 100 частямъ глюкозы отвѣчаетъ 90 частей крахмала.

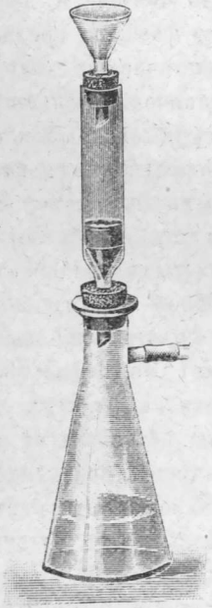


Рис. 15.

Приборъ для фильтрованія чрезъ асбестъ.

### Вѣсовое опредѣленіе глюкозы.

Для опредѣленія глюкозы по этому способу въ фарфоровую чашку вливаютъ 60 к. ц. фелинговой жидкости и столько же воды, нагрѣваютъ до кипѣнія и приливаютъ изъ бюретки или пипетки 25 к. ц. раствора глюкозы, содержащей не болѣе 1% послѣдней, и кипятятъ въ теченіе 2-хъ минутъ. Затѣмъ тотчасъ же фильтруютъ черезъ асбестовый фильтръ при слабомъ отсасываніи (см. рис. 15; приготовленіе фильтра описано далѣе) насосомъ, заботясь о томъ, чтобы фильтръ все время былъ, хотя частью, наполненъ жидкостью, такъ какъ въ противномъ случаѣ фильтръ можетъ засориться и даль нѣйшее фильтрованіе стать затруднительнымъ. Не прерывая фильтрованія, смываютъ на фильтръ горячей (если осадокъ плотно пристаетъ къ чашкѣ, то при смываніи пользуются надѣтымъ на стеклянную палочку кусочкомъ каучука) водой осадокъ и промываютъ его горячей водой до тѣхъ поръ, пока фильтратъ не потеряетъ голубой окраски. Затѣмъ, выливъ горячій щелочной фильтратъ изъ толстостѣнной колбы, раза по два промываютъ спиртомъ и эѳиромъ для удаленія воды и облегченія высушиванія. Высушивъ затѣмъ трубку съ осадкомъ въ сушильномъ шкафу при 110°, зажимаютъ нѣсколько наклонно, съуженной частью книзу, въ штативъ и, вытѣснивъ воздухъ водородомъ (минутъ 10) и продолжая [1]) пропускать чистый, сухой водородъ, нагрѣваютъ маленькимъ пламенемъ, не касающимся трубки, [2]) то мѣсто, гдѣ находится асбестъ съ осадкомъ закиси мѣди, при чемъ она возстановляется въ металлическую мѣдь:

$$Cu_2O + H_2 = H_2O + Cu.$$

Возстановленіе идетъ быстро и обнаруживается по переходу цвѣта осадка изъ малиноваго въ оранжево-красный.

По окончаніи возстановленія трубочкѣ даютъ охладиться въ струѣ водорода и затѣмъ взвѣшиваютъ.

Затѣмъ мѣдь растворяютъ, профильтровывая черезъ трубочку горячую реактивную (у. в. 1.2) азотную кислоту, пользуясь при

[1]) Трубочку соединяютъ съ приборомъ для водорода (обыкновенно—приборомъ Киппа) каучукомъ, вставивъ въ широкій конецъ ея пробку съ маленькой стеклянной трубочкой.

[2]) Возстановленіе совершается уже при температурѣ 130—135° С. Стеклянную вату подогрѣвать не слѣдуетъ, такъ какъ она чернѣетъ отъ возстановленія и мѣняется въ вѣсѣ. Водородъ приготовляютъ изъ чистаго цинка и сѣрной кислоты обыкновенно въ приборѣ Киппа и высушиваютъ, пропуская черезъ сѣрную кислоту. Если въ водородѣ присутствуетъ сѣроводородъ, то получается вмѣсто краснаго осадка металлической мѣди черный осадокъ сѣрнистой мѣди. Для очищенія пропускать водородъ чрезъ стклянку Дрекселя съ растворомъ сулемы, затѣмъ чрезъ такую же стклянку съ щелочнымъ растворомъ хамелеона и наконецъ для осушенія чрезъ крѣпкую сѣрную кислоту.

этомъ опять слабымъ отсасываніемъ. Когда азотная кислота будетъ проходить безцвѣтною и мѣдь вся растворится, тогда, удаливъ изъ колбы азотную кислоту, промываютъ асбестовый фильтръ горячей водой, а затѣмъ по два раза спиртомъ и эоиромъ. Послѣ этого трубочку высушиваютъ въ сушильномъ шкафу при 110° С. и по охлажденіи взвѣшиваютъ. Разность двухъ взвѣшиваній даетъ количество металлической мѣди, а по таблицѣ Мейссля и Аллина (смотри приложенія, таблица I) находятъ соотвѣтствующее количество глюкозы, заключавшееся въ 25 к. ц. раствора.

Послѣ анализа трубочка готова для слѣдующаго опредѣленія и можетъ употребляться до тѣхъ поръ, пока не начнетъ фильтровать медленно.

Приготовленіе трубочки для фильтрованія и асбестоваго фильтра. Изъ тугоплавкаго стекла дѣлается трубочка, состоящая изъ двухъ частей: болѣе широкой, діаметромъ 1,5 — 2 цм. и болѣе узкой діаметр. $^1/_2$—$^3/_4$ цм. Длина широкой части трубки должна быть 10.—12 цм., а узкой 5—7 цм.

Для приготовленія асбестоваго фильтра асбестъ обрабатывается предварительно слѣдующимъ образомъ. Пучекъ длиннаго волокнистаго асбеста кладутъ на стеклянную пластинку и, придерживая его, наскабливаютъ короткія волокна острымъ ножемъ, который держатъ лезвіемъ впередъ подъ острымъ угломъ къ асбесту. Наскобливъ значительное количество асбеста, кипятятъ его съ крѣпкой азотной кислотой, затѣмъ—съ крѣпкимъ ѣдкимъ кали, промываютъ водою и, прокаливъ, отмучиваютъ водою слишкомъ мелкія волокна. Сохраняютъ асбестъ въ банкахъ подъ водою.

Такъ же обрабатываютъ и длинно волокнистый асбестъ, если имъ желаютъ воспользоваться вмѣсто стекляной ваты для приготовленія фильтра.

Въ съуженную часть приготовленной, какъ описано выше, стеклянной трубки (именно въ мѣсто перехода широкой части въ узкую) кладутъ кусочекъ стекляной ваты или лучше—длинноволокнистаго асбеста и вставляютъ трубку въ пробку толстостѣнной склянки, соединенной съ насосомъ. Заставляя не сильно дѣйствовать насосъ, въ трубку вливаютъ черезъ вставленную въ нее на пробкѣ вороночку нѣкоторое количество приготовленнаго выше указаннымъ способомъ наскобленнаго асбеста, взболтавъ его въ стаканчикѣ съ водою. При отсасываніи асбестъ ложится слоемъ



на стекляной ватѣ. Слой асбеста долженъ быть не слишкомъ рыхлъ и не слишкомъ плотенъ и такой толщины, чтобы осадокъ закиси мѣди имъ вполнѣ задерживался и чтобы фильтрованіе было не слишкомъ быстрымъ и не слишкомъ медленнымъ; обыкновенно толщина слоя не достигаетъ 1-го центиметра. Въ приготовленную такимъ образомъ соединенную съ насосомъ трубочку черезъ вставленную въ нее на пробкѣ вороночку и фильтруютъ осадокъ закиси мѣди.

## Опредѣленіе растворимыхъ углеводовъ.

Въ предыдущемъ изложены методы опредѣленія декстрозы (виноградnаго сахара). Точно также опредѣляется левулёза (плодовый сахаръ), только возстановляющая способность ея слабѣе, чѣмъ декстрозы: по опредѣленіямъ Сокслета 50 куб. с. фелинговой жидкости возстановляются (въ 1% растворѣ) 0.2365 граммами декстрозы и 0.2572 gr. левулёзы. Изъ другихъ растворимыхъ углеводовъ въ растеніяхъ особенно распространены тростниковый сахаръ ($C_{12}H_{22}O_{11}$) и затѣмъ болѣе сложные углеводы, представляющіе продукты сочетанія трехъ частицъ глюкозъ ($C_{18}H_{32}O_{16}$), раффиноза напр. въ сѣменахъ хлопчатника, въ зернахъ злаковъ, трегализа, секалоза—въ стебляхъ недозрѣвшихъ злаковъ; или большаго числа частицъ глюкозъ (четырехъ—$C_{24}H_{42}O_{12}$) напр. лупеоза—въ сѣменахъ бобовыхъ, левозинъ—въ сѣменахъ злаковъ. Углеводы, состоящіе изъ трехъ частицъ глюкозъ, частію кристалличны; болѣе сложные—аморфны и приближаются по свойствамъ къ декстринамъ, съ которыми сходны и въ томъ отношеніи, что нерастворимы въ спиртѣ. Пентозы въ растеніяхъ почти не встрѣчаются. Количественное опредѣленіе растворимыхъ углеводовъ возможно только приблизительное и обычный пріемъ этого опредѣленія состоитъ въ опредѣленіи количества возстановляемой мѣди, обыкновенно въ нѣсколько пріемовъ, какъ изложено далѣе.

Количественное опредѣленіе различныхъ глюкозъ при совмѣстномъ присутствіи въ нѣкоторыхъ случаяхъ возможно, но довольно сложно и потому рѣдко примѣняется при анализѣ растительныхъ объектовъ. Обыкновенно при этомъ анализъ ведется по такой упрощенной схемѣ.

I. Опредѣляется общее количество растворимыхъ въ водѣ веществъ. Отъ 2 до 20 g. хорошо измельченнаго вещества обра-

батываютъ водою, поступая различно, смотря потому, богато вещество крахмаломъ, или нѣтъ.

Если вещество бѣдно крахмаломъ (сѣно, солома и пр.), то его обрабатываютъ въ колбѣ разъ 8 — 10 водою, беря послѣдней каждый разъ 250—300 к. ц.; воду берутъ сперва обыкновенной температуры или въ 45—50° С., а послѣдніе три раза обрабатываютъ кипящей водой.

Если вещество богато крахмаломъ (зерна злаковъ и вообще объекты, богатые крахмаломъ), то обработку при нагрѣваніи вести нельзя, такъ какъ крахмалъ превратился бы въ клейстеръ и фильтрованіе было бы очень затруднительно. Въ такихъ случаяхъ обработку ведутъ при обыкновенной температурѣ, оставляя каждый разъ въ колбѣ вещество съ водою $^1/_2$ часа и взбалтывая.

Жидкости послѣ настаиванія, по возможности быстро, отдѣляются отъ осадка сливаніемъ, соединяются вмѣстѣ, доводятся до опредѣленнаго объема и фильтруются быстро черезъ большой плоеный фильтръ. Такъ какъ при стояніи на воздухѣ водный растворъ довольно скоро начинаетъ измѣняться подъ вліяніемъ микроорганизмовъ, то всѣ описанныя выше операціи нужно произвести по возможности быстро, если можно—съ отсасываніемъ насосомъ, и при низкой температурѣ; къ жидкости можно прибавить хлороформа или толуола для того, чтобы помѣшать броженію и гніенію.

Если въ веществѣ содержится много растворимыхъ углеводовъ и мало крахмала (напр. сладкіе плоды, нѣкоторые корнеплоды), то можно прямо, помѣстивъ навѣску хорошо измельченнаго вещества въ мѣрную колбу 500 к. ц., нагрѣвать нѣсколько времени (часъ и болѣе) на водяной банѣ при взбалтываніи, при 50 — 60° С.; по охлажденіи довести до черты и, отфильтровавъ опредѣленный объемъ, поступать съ нимъ, какъ описано далѣе.

Иногда опредѣляютъ въ полученномъ растворѣ общее содержаніе растворимыхъ въ водѣ веществъ, выпаривая опредѣленный объемъ воднаго экстракта на водяной банѣ, высушивая остатокъ при 100 — 105° С. въ теченіе двухъ часовъ; по охлажденіи взвѣшиваютъ. Озоляя полученный остатокъ отъ выпариванія и вычитая найденное количество золы изъ вѣса остатка, находятъ количество рястворимыхъ въ водѣ органическихъ веществъ. Такое



прямое опредѣленіе растворимыхъ въ водѣ веществъ даетъ обыкновенно результатъ меньшій отвѣчающаго дѣйствительности отъ потери части веществъ вслѣдствіе улетучиванія и разложенія при выпариваніи воднаго раствора. Поэтому въ нѣкоторыхъ случаяхъ опредѣленіе это замѣняютъ болѣе подробнымъ.

Опредѣленный объемъ водной вытяжки, полученный вышеописаннымъ способомъ, выпариваютъ на водяной банѣ, или паровомъ аппаратѣ, до консистенціи сиропа, а затѣмъ приливаютъ въ чашку, по охлажденіи, 2 раза по 50—100 сс. 90% спирта и перемѣшиваютъ каждый разъ тщательно сиропъ со спиртомъ пестикомъ; спиртовый растворъ отфильтровываютъ въ колбу, спиртъ отгоняютъ и остатокъ еще разъ въ колбѣ же извлекаютъ 100 с. с. спирта; растворъ снова фильтруютъ; отогнавъ опять спиртъ, остатокъ растворяютъ въ водѣ и доводятъ въ мѣрной колбѣ до опредѣленнаго объема *A*.

Нерастворившіеся въ спиртѣ остатки, какъ отъ перваго, такъ и отъ второго извлеченія, растворяютъ въ водѣ, также доводятъ до опредѣленнаго объема *B*. Такимъ образомъ имѣютъ растворъ А, въ которомъ заключаются глюкозы и тросниковый сахаръ, и растворъ В, содержащій нерастворимые въ спиртѣ декстриноподобные углеводы.

I. Въ одной части А опредѣляютъ (титрованіем[illegible] жидкостью (при соблюденіи условій, указанныхъ при опредѣ[illegible] глюкозъ) количество глюкозы, левулезы (превращеннаго сахара), а при случаѣ и мальтозы, находившихся въ изслѣдуемомъ матеріалѣ.

II. Въ другой части (опредѣленной) раствора А производятъ инверсію тросниковаго сахара. Инверсія для различныхъ углеводовъ протекаетъ не одинаково легко. При тростниковомъ сахарѣ наиболѣе удачно протекаетъ инверсія, если на 9,5 гр. сахара въ 700 с. с. воды прибавить 100 с. с. соляной кислоты уд. в. 1.0035 и нагрѣвать 30 мин. въ кипящей водяной банѣ. Съ этими условіями нужно сообразоваться и при инверсіи растворимыхъ въ спиртѣ углеводовъ. По окончаніи инверсіи нейтрализуютъ растворъ титрованнымъ NaOH и доводятъ до такого объема, чтобы получился примѣрно 1% раствора сахара; часть такого раствора, содержащая не болѣе 0,245 gr. инвертированнаго сахара, приливается къ 50 с. с. фелинговой жидкости, прибавляется воды до 100 с. с. и кипятится двѣ минуты. Затѣмъ поступаютъ, какъ описано выше при вѣсовомъ

опредѣленіи глюкозъ. Количество найденной мѣди отвѣчаетъ глюкозамъ какъбывшимъ въ изслѣдуемомъ веществѣ, такъ и образовавшимся изъ сахара тросниковаго. Вычитая поэтому изъ общаго количества возстановленной мѣди, количество мѣди, которое возстановлялъ тотъ же объемъ раствора въ первомъ опытѣ, находятъ разность, отвѣчающую количеству инвертированнаго сахара. Количество этого послѣдняго вычисляютъ по таблицѣ Мейссля. Такъ какъ инверсія совершается по уравненію:

$$\underbrace{C_{12}H_{22}O_{11}}_{342} + \underbrace{H_2O}_{18} = \underbrace{C_6H_{12}O_6}_{180} + \underbrace{C_6H_{12}O_6}_{180}$$

то 1 в. ч. смѣси двухъ глюкозъ, или превращеннаго сахара, отвѣчаетъ 0,95 тросниковаго сахара. Помноживъ, поэтому, количество превращеннаго сахара на 0,95, находятъ количество тростниковаго сахара.

В. Остатокъ, нерастворившійся въ спиртѣ, идетъ на опредѣленіе декстрина, гумми и другихъ растворимыхъ углеводовъ. Онъ можетъ содержать, кромѣ этихъ послѣднихъ, еще нѣкоторыя азотистыя вещества и зольныя части. Можно, поэтому, поступить для приблизительнаго опредѣленія такъ: или высушивъего до постояннаго вѣса, опредѣлить вѣсъ его, а затѣмъ въ отдѣльныхъ порціяхъ сдѣлать опредѣленіе азота и золы; перечислпвъ N на бѣлки и вычтя изъ сухого остатка количество золы и бѣлковъ, найдемъ количество растворимыхъ въ водѣ, но нерастворимыхъ въ спиртѣ безазотистыхъ соединеній.

Или же, растворивъ остатки въ 200 с. с. воды и прибавивъ 20 с. с. соляной кислоты у. в. 1,125, нагрѣваютъ въ кипящей водяной банѣ 3 часа, послѣ охлажденія и нейтрализаціи доводятъ до опредѣленнаго объема и такой концентраціи, чтобы растворъ содержалъ не болѣе 1% глюкозъ. Въ этомъ растворѣ находятъ содержаніе глюкозъ вѣсовымъ или объемнымъ способомъ и, умноживъ найденное количество глюкозъ на 0,9, получаютъ количество декстрина.

## Опредѣленіе пентозановъ.

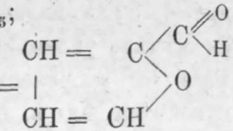
Кромѣ крахмала и растворимыхъ углеводовъ, группа безазотистыхъ экстрактивныхъ веществъ во многихъ растительныхъ продуктахъ заключаетъ значительное количество сложныхъ углеводовъ формулы $(C_5H_8O_4)n$, которые, при гидролизѣ подъ вліяніемъ нагрѣванія съ разведенными кислотами, переходятъ въ пентозы $C_5H_{10}O_5$:



арабинозу или ксилозу. Вещества формулы $(C_5H_8O_4)n$, стоящія къ пентозамъ въ такомъ же отношеніи, какъ крахмалъ къ глюкозѣ, называются пентозанами. Пентозаны входятъ главнымъ образомъ въ составъ клѣточныхъ стѣнокъ. Свободныя пентозы въ растеніяхъ (почти) не встрѣчаются. Пентозаны встрѣчаются, въ большемъ или меньшемъ количествѣ, во всѣхъ растительныхъ объектахъ, при чемъ иногда содержатся въ количествахъ весьма значительныхъ (десяти и болѣе процентовъ). Вниманіе на нихъ обращено было сравнительно недавно (послѣднія двадцать лѣтъ), но въ этотъ періодъ имъ было посвящено много изслѣдованій, какъ со стороны методовъ опредѣленія и нахожденія ихъ въ разныхъ растительныхъ объектахъ, такъ со стороны ихъ значенія какъ кормовыхъ, питательныхъ и техническихъ веществъ.

Опредѣленіе пентозановъ основывается на переходѣ ихъ въ пентозы и на переходѣ пентозъ въ фурфуролъ. Обѣ эти реакціи, протекающія при нагрѣваніи пентозановъ съ разведенной соляной кислотой, могутъ быть выражены слѣдующими уравненіями.

$$(C_5H_8O_4)n + nH_2O = nC_5H_{10}O_5;$$

$C_5H_{10}O_5 - 3H_2O = C_5H_4O_2 =$  фурфуролъ, альдегидъ пирослизев. кислоты

Такимъ образомъ способы опредѣленія пентозановъ состоятъ въ превращеніи пентозановъ въ фурфуролъ и въ опредѣленіи количества фурфурола. Первая операція—общая для разныхъ способовъ опредѣленія, а методы опредѣленія фурфурола довольно разнообразны. Чаще всего въ послѣднее время опредѣляютъ количество фурфурола, переводя его въ соединеніе съ флороглюциномъ, $C_6H_3(OH)_3$, симметричнымъ триоксибензоломъ. Такъ какъ этотъ методъ теперь почти исключительно примѣняется, то мы и ограничимся описаніемъ только этого метода.

Флороглюциновый способъ предложенъ Кунклеромъ и разработанъ Толленсомъ, Крюгеромъ, Крёберомъ и другими. При опредѣленіи по этому способу въ колбу помѣщаютъ 2—5 гр. измельченнаго вещества*). Колба, которая должна быть емкостью около 300—400 куб. ц., закрывается пробкой съ двумя отверстіями, изъ которыхъ въ одно вставляется воронка съ краномъ, въ другое

*) Величина навѣски зависитъ отъ предполагаемаго содержанія пентоза-

согнутая подъ острымъ угломъ трубочка, соединенная пробкой или каучуковой смычкой съ трубкой холодильника. Вещество въ колбѣ обливаютъ ста к. ц. соляной кислоты уд. вѣса 1,06, т.-е. 12% и колбу нагрѣваютъ въ желѣзной чашкѣ въ сплавѣ Розе или Вуда, а за неимѣніемъ этихъ послѣднихъ—просто на сѣткѣ или тарелочкѣ изъ асбестоваго картона, до кипѣнія жидкости. Если нагрѣваютъ въ сплавѣ, то температуру сплава держатъ около 140°—150° С, о чемъ можно судить, погрузивъ въ сплавъ шарикъ термометра. Раньше, чѣмъ начнетъ кипѣть содержимое колбы, подъ конецъ холодильника подставляютъ градуированный цилиндръ. Какъ скоро отогналось 30 к. ц., черезъ воронку съ краномъ въ колбу приливаютъ новыя 30 к. ц. 12% соляной кислоты, регулируя подливаніе такъ, чтобы жидкость не переставала кипѣть.

Перегонку съ замѣной отогнавшихся 30 к. ц. кислоты и подливаніемъ вновь такого же количества продолжаютъ до тѣхъ поръ, пока отгонъ не перестанетъ окрашивать въ малиновый цвѣтъ кусочка пропускной бумажки, смоченной уксуснокислымъ анилиномъ [1]). Перегонъ собираютъ изъ цилиндра въ большой стаканъ, на которомъ имѣется мѣтка, указывающая объемъ въ 400 к. ц. Обыкновенно реакція съ уксуснокислымъ анилиномъ прекращается ранѣе, чѣмъ отгонится 400 к. ц Въ такомъ случаѣ къ перегону прибавляютъ продажный чистый флороглюцинъ. Его берутъ двойное по вѣсу количество противъ ожидаемаго количества фурфурола, растворивъ въ потребномъ количествѣ 12% подогрѣтой соляной кислоты, прибавляютъ къ отгону и добавляютъ до 400 к. ц. соляной кислотой той-же концентраціи. Перемѣшавъ содержимое стакана стеклянной палочкой, при чемъ жидкость сперва окрашивается въ зеленоватый цвѣтъ, а затѣмъ выдѣляется зеленоватый черный осадокъ, оставляютъ стоять часовъ на 15—20. Чтобы убѣдиться, что флороглюцина прибавлено достаточно, давъ постоять часа 3, пробуютъ, погружая въ растворъ бумажку, смоченную уксуснокислымъ анилиномъ, нѣтъ-ли въ жидкости свободнаго фурфурола. Окрашиваніе бумажки указываетъ на недостатокъ флороглюцина; въ такомъ случаѣ прибавляютъ еще нѣкоторое количество раствора флороглюцина въ соляной кислотѣ и черезъ три часа дѣлаютъ новую пробу; такъ продолжаютъ поступать до тѣхъ поръ пока новая проба не укажетъ на отсутствіе фурфурола. Тогда по истеченіи указаннаго времени, 15—20 часовъ, отфильтровываютъ осадокъ на высушенный при 97—100° С до постояннаго вѣса фильтръ, промываютъ его 150 куб. ц. воды. Вынувъ изъ воронки фильтръ съ осадкомъ, раскладываютъ его осторожно на сложенной въ нѣсколько разъ пропускной бумагѣ для удаленія части воды и затѣмъ, помѣстивъ фильтръ съ осадкомъ въ стеклянночку для взвѣшиванія, высушиваютъ въ теченіе 3 — 4 часовъ при 97—100°. Затѣмъ, закрывъ стеклянночку притертой пробочкой и давъ охладиться въ эксикаторѣ, взвѣшиваютъ. Посушивъ еще около часу, снова взвѣшиваютъ по охлажденіи. Очень продолжительное сушеніе (20 часовъ и болѣе) можетъ вызвать увеличеніе вѣса вслѣдствіе окисленія осадка. Въ закрытомъ стаканчикѣ рекомендуется взвѣшивать осадокъ вслѣдствіе его гигроскопичности. Реакція образованія и составъ осадка отвѣчаетъ уравненію:

$$C_5 H_4 O_2 + C_6 H_3 (OH)_3 = C_{11} H_6 O_3 + 2H_2O$$

Осадокъ называютъ обыкновенно фурфурфлороглюцидомъ, или просто флороглюцидомъ. Зная вѣсъ фурфурфлороглюцида, можно найти соотвѣтствующій ему вѣсъ фурфурола. Подробныя изслѣдованія (Крёбера и друг.) показали, что, если брать совершенно чистый фурфуролъ и дѣйствовать на него флороглюциномъ въ присутствіи 12% соляной кислоты, какъ это имѣетъ мѣсто при опредѣленіи пентозановъ, то соотношеніе между количествомъ фурфурола и получающимся изъ него количествомъ флороглюцида зависитъ отъ концентраціи фурфурола *). Такимъ образомъ установлено было, что при расчетѣ фурфурола по флороглюциду приходится пользоваться различными дѣлителями, измѣняющимися отъ 1,82 до

---

новъ, зависящаго въ свою очередь, какъ отъ природы растенія, такъ и отъ возраста. Въ деревянистыхъ растеніяхъ, старыхъ травахъ пентозановъ больше, чѣмъ въ молодыхъ, болѣе сочныхъ и нѣжныхъ. (Смотри таблицу въ концѣ книги). Конечно при опредѣленіи количества пентозановъ въ веществахъ, ранѣе не анализированныхъ, возможно произвести расчетъ только очень неточно, руководясь составомъ продуктовъ, близкихъ къ изслѣдуемому. Обыкновенно, при навѣскѣ 2—3 gr., флороглюцина бываетъ достаточно отъ 0,4 до 0,5 gr.

[1]) Послѣдній приготовляютъ, смѣшивая анилинъ съ ледяной уксусной кислотой (равные объемы). Реакція очень чувствительна. Продуктъ реакціи имѣетъ составъ $C_4 H_3 O CH.(C_6 H_4 NH_2)_2$.



*) Часть флороглюцида, остающаяся въ растворѣ (около 0,0052 гр.) вліяетъ тѣмъ сильнѣе на результатъ вычисленія фурфурола, чѣмъ его было меньше.

1,93 при измѣненіи вѣса флороглюцида отъ 0.2 до 0,6 какъ это видно изъ таблицы, приложенной въ концѣ книги. Зная вѣсъ фурфурола и пользуясь эмпирическими формулами, установленными на основаніи опредѣленія количества флороглюцида, получаемаго изъ опредѣленныхъ навѣсокъ арабинозы и ксилозы, можно разсчитать количества арабинозы или ксилозы. Въ тѣхъ случаяхъ, когда не знаютъ, какая пентоза входитъ въ составъ изслѣдуемаго объекта, предполагаютъ, что имѣютъ дѣло со смѣсью равныхъ количествъ арабинозы и ксилозы. Въ такомъ случаѣ, беря среднее ариѳметическое отъ арабинозы и ксилозы, отвѣчающихъ данному вѣсу флороглюцида, находятъ количество пентозы вообще.

Еще бо́льшія удобства представляетъ большая таблица Крёбера, составленная имъ для нахожденія количествъ арабинозы, ксилозы, пентозы вообще, арабана, ксилана и пентозановъ вообще для количествъ флороглюцида, заключающихся въ предѣлахъ между 30 мгр. и 300 мгр. Если въ какомъ-либо частномъ случаѣ количество флороглюцида вышло изъ этихъ предѣловъ, то можно, измѣнивъ соотвѣтственно навѣску, достигнуть того, что оно будетъ заключаться между желаемыми предѣлами. При количествахъ фурфурфлороглюцида, выходящихъ за предѣлы 30 и 300 мгр. можно пользоваться слѣдующими эмпирическими формулами, въ которыхъ a означаетъ найденный вѣсъ флороглюцида въ граммахъ

при a, меньшемъ 30 мгр.

$$\text{вѣсъ фурфурола} = \frac{a + 0{,}0052}{0{,}030 + 0{,}0052} \cdot 0{,}0182 = (a + 0{,}0052)\,0{,}5170 \text{ гр.}$$

$$\text{пентозъ} = \frac{a + 0{,}0052}{0{,}030 + 0{,}0052} \cdot 0{,}0358 = (a + 0{,}0052)\,1{,}0170 \text{ гр.}$$

$$\text{пентозановъ} = \frac{a + 0{,}0052}{0{,}030 + 0{,}0052} \cdot 0{,}0315 = (a + 0{,}0052)\,0{,}8949 \text{ гр.}$$

при a, большемъ 300 мгр.

$$\text{вѣсъ фурфурола} = \frac{a + 0{,}0052}{0{,}300 + 0{,}0052} \cdot 0{,}1581 = (a + 0{,}0052)\,0{,}518. \text{ гр.}$$

$$\text{пентозъ} = \frac{a + 0{,}0052}{0{,}300 + 0{,}0052} \cdot 0{,}306 = (a + 0{,}0052)\,1{,}0026 \text{ гр.}$$

$$\text{пентозановъ} = \frac{a + 0{,}0052}{0{,}300 + 0{,}0052} \cdot 0{,}2693 = (a + 0{,}0052)\,0.8824 \text{ гр.}$$



Если въ таблицѣ имѣются только количества арабинозы и ксилозы, то по нимъ можно вычислить количества арабана и ксилана, умножая ихъ на 0,87995, т. к. по уравненію

$$n\,(C_5H_{10}O_5) - n\,H_2O = n\,(C_5H_8O_4)$$
$$n\ 150{,}1 \quad - n\ 18 \quad = n\ 132{,}08$$

150,1 в. часть пентозы отвѣчаетъ 132,08 части пентозана, или 1 вѣс. часть пентозы отвѣчаетъ 0,87995 ч. пентозана $= \frac{132{,}08}{150{,}1}$

Опредѣленіе пентозановъ по только что описанному способу довольно просто по выполненію и при строгомъ соблюденіи указанныхъ условій даетъ согласные между собою результаты. Тѣмъ не менѣе методъ этотъ слѣдуетъ разсматривать какъ условный и результатамъ его не слѣдуетъ приписывать абсолютной точности.

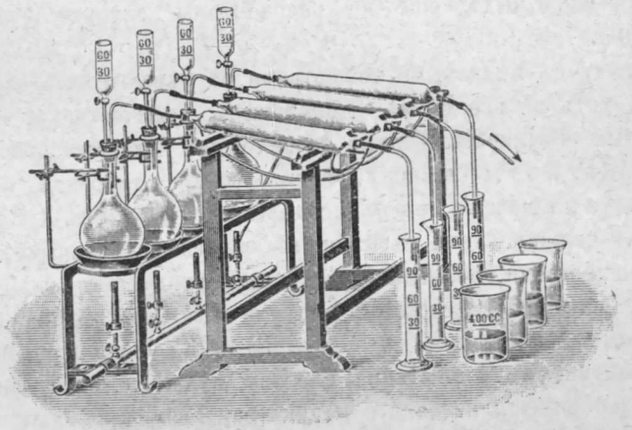


Рис. 16. Приборъ для отгонки фурфурола

Другой способъ опредѣленія фурфурола по количеству его соединенія съ фенилгидразиномъ, которое образуется по уравненію $C_5H_4O_2 + NH_2NHC_6H_5 = C_5H_4ON.NHC_6H_5 + H_2O$ въ настоящее время почти не употребляется по той причинѣ, что, не представляя теоретическихъ преимуществъ и давая близкіе къ полученнымъ по флороглюциновому способу результаты, на практикѣ оказывается болѣе сложнымъ.

Для отгонки фурфурола заразъ изъ четырехъ пробъ продаются приборы, изображенные на рис. 16.

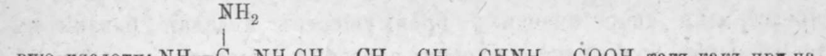
## Азотистыя составныя части растеній.

Азотистыя соединенія, встрѣчающіяся въ растеніяхъ, если даже ограничиться тѣми растеніями, которыя могутъ употребляться въ пищу человѣкомъ или домашними животными,—чрезвычайно разнообразны. Наиболѣе распространенныя соединенія могутъ быть распредѣлены въ такія группы.

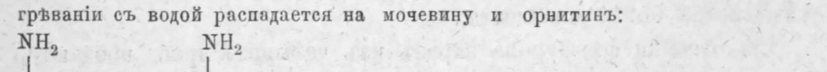
Бѣлковыя вещества. Бѣлковымъ веществамъ принадлежитъ первое мѣсто по количеству и значенію. Относящіяся къ этой группѣ, находящіяся въ растеніяхъ, соединенія бываютъ разнообразны, какъ по составу, такъ и по свойствамъ. Изъ бѣлковыхъ соединеній растеній наиболѣе изучены бѣлки, встрѣчающіеся въ сѣменахъ. Интересные вопросы о классификаціи растительныхъ бѣлковъ и отношеніи этихъ классификацій къ классификаціямъ бѣлковъ животныхъ еще не разработаны сколько-нибудь совершенно.

Наряду съ бѣлковыми веществами встрѣчаются въ растеніяхъ всегда, хотя не всегда въ одинаковыхъ количествахъ, и другія азотистыя соединенія. Такими соединеніями являются прежде всего амидокислоты (лейцинъ, фенилаланинъ, тирозинъ и др.) и амиды амидокислотъ (аспарагинъ, глутаминъ). Какъ извѣстно, соединенія эти тѣснѣйшимъ образомъ связаны съ бѣлковыми веществами, являясь постоянными продуктами гидролитическаго расщепленія послѣднихъ, откуда и понятна весьма большая распространенность ихъ въ растеніяхъ. Къ общераспространеннымъ азотистымъ веществамъ растеній нужно отнести также азотистыя соединенія основнаго характера. Если алкалоиды въ собственномъ смыслѣ слова не часто встрѣчаются въ растеніяхъ, употребляемыхъ въ пищу, то другія азотистыя вещества основного характера являются весьма распространенными. Среди этихъ послѣднихъ можно отмѣтить гексоновыя основанія: аргининъ $C_6H_{14}N_4O_2$ [1]),

[1]) Аргининъ представляетъ $\delta$ гуанидинъ—$\alpha$ амидо-нормальную валерьяновую кислоту:



такъ какъ при нагрѣваніи съ водой распадается на мочевину и орнитинъ:



(полученъ синтезомъ).



лизинъ $C_6H_{14}N_2O_2$ [1]) и гистидинъ $C_6H_{13}N_3O_2$ [2]), значеніе которыхъ, какъ составныхъ частей молекулъ различныхъ бѣлковъ, выяснилось въ недавнее время. Изъ этихъ трехъ основаній два первыхъ изучены настолько полно, что вопросъ о строеніи ихъ можетъ считаться рѣшеннымъ.

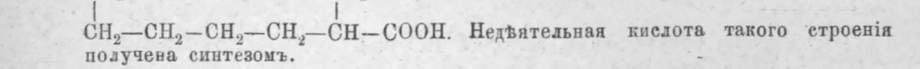
Далѣе слѣдуютъ нуклеиновыя основанія, или основанія группы ксантина, и прочія вещества основнаго характера: холинъ, бетаинъ, гуанидинъ и нѣкоторыя другія.

Часть азотистыхъ соединеній встрѣчается въ растеніяхъ въ соединеніи съ углеводами въ видѣ глюкозидовъ, примѣрами которыхъ могутъ служить: находящійся въ картофелѣ соланинъ, $C_{52}H_{83}NO_{18}$, содержащійся въ сѣменахъ вики вицинъ, глюкозиды горчицы и другихъ крестоцвѣтныхъ, дающіе при дѣйствіи энзимъ горчичныя масла и проч.

Наконецъ, обыкновенно въ малыхъ весьма количествахъ, находятся въ растеніяхъ амміачныя и азотнокислыя соли. Въ исключительныхъ случаяхъ, впрочемъ, и количество азотнокислыхъ солей можетъ значительно повышаться. Такъ указываются случаи, когда сорго становилось ядовитымъ для скота отъ большаго содержанія азотнокислыхъ солей, а высушенная кормовая свекла при озоленіи вспыхивала: столь велико было содержаніе азотнокислыхъ солей.

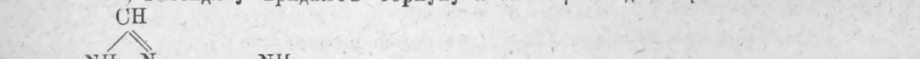
Понятно, что предыдущими указаніями на наиболѣе распространенныя группы азотистыхъ соединеній въ растеніяхъ нисколько не исчерпывается могущее встрѣтиться разнообразіе,—тѣмъ болѣе, что качественный составъ растеній не изученъ еще съ достаточной полнотой. Но и приведенныхъ указаній достаточно, чтобы видѣть, сколь сложенъ и разнообразенъ составъ растеній, поскольку рѣчь идетъ объ азотистыхъ соединеніяхъ.

[1]) Лизинъ представляетъ $\alpha$-$\varepsilon$-діаминокапроновую кислоту



Недѣятельная кислота такого строенія получена синтезомъ.

[2]) Гистидину придаютъ формулу $\alpha$ амино-$\beta$ имидазолпропіоновой кислоты



какъ вѣроятную. (Не выяснено только положеніе $NH_2$).

Изъ перечисленныхъ группъ азотистыхъ соединеній бѣлковымъ веществамъ принадлежитъ первое мѣсто, какъ по количеству, такъ и по питательному значенію. Такъ въ сѣменахъ изъ всего количества азота (принимая его за 100) на долю веществъ небѣлковыхъ приходится не болѣе 12% [1]).

Въ этіолированныхъ, т.-е. проросшихъ въ темнотѣ росткахъ, а также въ корняхъ и клубняхъ, рядомъ съ бѣлковыми веществами встрѣчаются иногда въ значительныхъ количествахъ и вещества небѣлковаго характера, особенно тѣ изъ нихъ, которые являются или продуктами гидролитическаго расщепленія бѣлковъ, или представляютъ результатъ дальнѣйшихъ превращеній продуктовъ гидролиза. Среди этихъ соединеній особенно распространенными являются аспарагинъ и глютаминъ. Особенно много аспарагина содержится въ росткахъ бобовыхъ (у лупина до 25% отъ сухаго вещества); аспарагинъ же содержится въ росткахъ злаковъ и травъ. Въ росткахъ тыквы, подсолнечника и крестоцвѣтныхъ содержится глутаминъ (не болѣе 2,5% отъ сухаго вещества). Рядомъ съ аспарагиномъ или глютаминомъ встрѣчаются обыкновенно, хотя въ меньшихъ количествахъ, другія азотистыя соединенія: амидокислоты и основанія.

Своимъ происхожденіемъ упомянутые продукты обязаны дѣйствію протеолитическихъ энзимъ на бѣлки и дальнѣйшимъ измѣненіямъ первыхъ продуктовъ, при которыхъ, можетъ быть, принимаютъ участіе окисляющіе энзимы.

Наконецъ, въ зеленыхъ растеніяхъ, особенно собранныхъ въ молодомъ возрастѣ, также вмѣстѣ съ бѣлками содержатся другія азотистыя соединенія, при чемъ относительное количество небѣлковыхъ соединеній съ возрастомъ уменьшается.

Въ бобовыхъ, собранныхъ въ маѣ или іюнѣ около $^1/_3$—$^1/_4$ всего азота приходится на азотъ небѣлковый, преимущественно аспарагина [2]).

---

[1]) Въ горохѣ, бобахъ, викѣ, пшеницѣ 10—11,4
„ ячменѣ, кукурузѣ, овсѣ 2,6—7,5
сѣмена подсолнечника 2,5, тыквы 3,4, льна 5,5.

[2]) Вика, собранная въ апрѣлѣ, 32,8%, нѣсколько позднѣе—26,6
Клеверъ красный въ началѣ мая 23,6 іюнѣ . . . . . 21,7
Люцерна „ май 26,9 въ цвѣту 26,4
Овесъ . . . . . май 14,8 іюнь . . . . . 11,3



Познакомившись въ общихъ чертахъ съ характеромъ азотистыхъ соединеній, встрѣчающихся въ растеніяхъ, обратимся къ вопросу о количественномъ опредѣленіи азотистыхъ соединеній. Такъ какъ среди азотистыхъ соединеній бѣлки обыкновенно значительно преобладаютъ надъ прочими группами, то часто прежде, а иногда и теперь, опредѣливъ по одному изъ общепринятыхъ способовъ, чаще всего по Кьельдалю (иногда по Дюма), общее количество азота, принимаютъ, что весь азотъ находился въ изслѣдуемомъ объектѣ въ видѣ бѣлковыхъ веществъ и опредѣляютъ количество такъ-называемаго „нечистаго бѣлка“, умножая найденное количество азота на 6,25.

Понятно, что при этомъ дѣлаютъ двоякаго рода погрѣшность. Первая обусловливается тѣмъ, что не весь азотъ, находящійся въ растеніяхъ, входитъ въ формѣ бѣлковъ; вторая тѣмъ, что содержаніе азота въ различныхъ растительныхъ бѣлкахъ бываетъ не одинаково, колеблясь въ довольно широкихъ предѣлахъ, отъ 14,7 до 19,5 и даже еще въ болѣе широкихъ, между тѣмъ примѣненіе коэффиціента 6,25 опирается на принятіи въ бѣлкахъ 16% N.

На основаніи нахожденія въ растеніяхъ рядомъ съ бѣлками небѣлковыхъ соединеній, часто опредѣленіе общаго количества азота пополняется опредѣленіемъ азота бѣлковъ. Методы, примѣняемые для этой цѣли, довольно разнообразны въ подробностяхъ, но по существу сводятся къ тому, что бѣлковыя вещества переводятся въ нерастворимое соединеніе, въ которомъ и опредѣляется количество азота послѣ отмыванія отъ осадка другихъ азотистыхъ соединеній. Чаще всего въ настоящее время опредѣленіе количества бѣлковъ производится по способу Штуцера или Барнштейна, излагаемымъ далѣе. Разность между общимъ количествомъ азота и азота бѣлковъ даетъ количество азота въ прочихъ азотистыхъ соединеніяхъ. Если это количество невелико и имѣются въ виду практическія цѣли, то этими главными опредѣленіями и ограничиваются. Если же количество небѣлковаго азота значительно и желаютъ составить болѣе подробное сужденіе о составѣ группы небѣлковыхъ соединеній, то прибѣгаютъ къ отдѣльнымъ опредѣленіямъ азота, находящагося въ формѣ: амидовъ (аспарагина и глютамина), амидокислотъ, органическихъ основаній, амміака и азотной кислоты (и нѣкоторыхъ другихъ формахъ). Такъ какъ нѣкоторыя изъ этихъ опредѣленій подробно изложены въ

отдѣлѣ анализъ почвы, то для избѣжанія повтореній мы здѣсь укажемъ только нѣкоторыя особенности опредѣленія общаго количества азота примѣнительно къ кормовымъ веществамъ, и далѣе изложимъ опредѣленіе бѣлковъ по Штуцеру и по Барнштейну, амидовъ по Саксе и амидокислотъ по Бёмеру.

### Опредѣленіе общаго количества азота по Кьельдалю.

Такъ какъ сущность химическихъ реакцій, играющихъ роль при опредѣленіи по этому способу, и самый ходъ выполненія его разобраны подробно въ отдѣлѣ анализъ почвы стр. 288, то здѣсь можно ограничиться краткими указаніями на тѣ особенности, которыя представляетъ это опредѣленіе въ примѣненіи къ кормовымъ и вообще растительнымъ веществамъ. При опредѣленіи азота въ зернахъ, если не желаютъ ихъ молоть, нужно взвѣшиваніемъ большаго числа зеренъ (болѣе 200) опредѣлить средній вѣсъ зерна и взять для опредѣленія азота зерна средняго вѣса; или надежнѣе—граммовъ 100—50 зерна измельчить въ муку и, перемѣшавъ, брать для опредѣленія навѣску муки. При несоблюденіи этого при отдѣльныхъ опредѣленіяхъ получаются несогласія, обусловленныя тѣмъ, что содержаніе азота въ зернахъ неодинаковой крупности, различно. Навѣску вообще слѣдуетъ брать небольшую: при содержаніи азота 2—4% вообще не болѣе одного грамма. При отвѣшиваніи нужно соблюдать осторожность и заботиться о томъ, чтобы при пересыпаніи вещества въ круглодонную колбу не только ничего не просыпать, но и о томъ, чтобы вещества не осталось въ шейкѣ колбы. Удобно отвѣшивать вещество въ стеклянной трубочкѣ, способной свободно проходить черезъ шейку колбы. Взвѣшиваютъ трубочку съ веществомъ, затѣмъ, вставивъ трубочку возможно глубоко въ колбу, которая должна быть сухою, отсыпаютъ нѣкоторое количество вещества, послѣ чего снова взвѣшиваютъ трубочку.

Затѣмъ обливаютъ вещество въ колбѣ чистой, крѣпкой сѣрной кислотой, которой при навѣскахъ около 1 гр. достаточно 10 к. ц. При большихъ навѣскахъ, напр., когда опредѣляютъ азотъ въ бѣлкахъ по Штуцеру или Барнштейну, сѣрной кислоты берутъ 20 и даже 30 к. ц. Сѣрную кислоту отмѣриваютъ цилиндриками или особыми пипетками. Затѣмъ приливаютъ капли двѣ ртути для ускоренія реакціи и приступаютъ къ нагрѣванію.



При опредѣленіи азота въ растительныхъ веществахъ, особенно же при опредѣленіи бѣлковаго азота въ осадкѣ съ мѣдными солями, на первый періодъ нагрѣванія нужно обращать особое вниманіе: при нагрѣваніи лучше держать колбу въ рукахъ, подогрѣвать на маломъ пламени и весьма слабо, и какъ только будетъ наблюдаться образованіе пѣны, снимать колбу съ огня. Если пѣна несмотря на это продолжаетъ подниматься, слѣдуетъ попытаться заставить осѣсть ее прибавленіемъ нѣсколькихъ капель алкоголя. Когда образованіе пѣны ослабѣетъ и при нагрѣваніи въ колбѣ появятся бѣлые пары, колбу можно помѣстить на штативъ и пламя можно усилить. Дальнѣйшее опредѣленіе ведется какъ описано при анализѣ почвы (на стр. 290).

Гуннингъ и Аттербергъ внесли въ опредѣленіе азота по Кьельдалю видоизмѣненіе, имѣющее цѣль еще ускорить окисленіе и разрушеніе органическаго вещества. По способу Гуннинъ-Аттерберга 1—2 гр. вещества нагрѣваютъ, прибавивъ 1 гр. ртути съ 20 к. ц. концентрированной сѣрной кислоты и, когда вещество растворится (на что требуется обыкновенно минутъ 15), прибавляютъ 15—18 гр. сѣрнокислаго калія, свободнаго отъ азота, кипятятъ жидкость до обезцвѣчиванія и, послѣ наступленія послѣдняго, нагрѣваютъ еще въ теченіи 15 минутъ. Для веществъ, которыя при нагрѣваніи съ сѣрной кислотой не даютъ пѣны, сѣрнокислый калій можно прибавлять съ самаго начала. По прекращеніи нагрѣванія, минутъ черезъ десять, не давая содержимому колбы вполнѣ застыть въ твердую массу, которая трудно растворима въ водѣ, прибавляютъ въ колбу воды и ведутъ опредѣленіе обычнымъ способомъ. Прибавленіе сѣрнокислаго калія повышаетъ температуру и тѣмъ ускоряетъ реакцію: опредѣленіе по этому способу скорѣе, такъ какъ нагрѣваніе органическаго вещества съ начала до разрушенія длится 40—60 минутъ.

### Опредѣленіе бѣлковыхъ веществъ по Штуцеру.

Опредѣленіе бѣлковыхъ веществъ по этому способу основывается на томъ, что бѣлки способны образовать съ гидратомъ окиси мѣди, $Cu(OH)_2$, несодержащей щелочи, нерастворимое въ водѣ

соединеніе и въ этомъ видѣ могутъ быть отмыты отъ большинства азотистыхъ соединеніе небѣлковаго характера: амидовъ, амидокислотъ, ксантиновыхъ и другихъ основаній, амміачныхъ и азотнокислыхъ солей. Опредѣливъ въ осадкѣ отъ гидрата окиси мѣди и нерастварившейся послѣ промыванія, части навѣски количество N по Кьельдалю, находятъ количество бѣлковаго азота, а вычитая найденное количество N изъ общаго количества азота, находятъ азотъ другихъ азотистыхъ соединеній, кромѣ бѣлковъ. Количество бѣлковъ вычисляютъ умножая найденное количество азота на 6.25.

Опредѣленіе бѣлковъ по этому способу производятъ такъ.

Отвѣшиваютъ 1—2 gr. хорошо измельченнаго вещества. Если вещество содержитъ алкалоиды [1]), то ихъ удаляютъ, нагрѣвая вещество въ стаканѣ съ 100 с. с. безводнаго спирта и 1 к. ц. ледяной уксусной кислоты на водяной банѣ до кипѣнія спирта. При этомъ алкалоиды переводятся уксусной кислотой въ уксуснокислыя соли, которыя растворяются въ спиртѣ и такимъ образомъ удаляются. Снявъ стаканъ съ водяной бани и давъ жидкости отстояться, фильтруютъ ее, стараясь, чтобы осадокъ по возможности оставался въ стаканѣ. Фильтръ промываютъ горячимъ спиртомъ, чтобы удалить жиръ, растворившійся въ спиртѣ при обработкѣ имъ вещества. Оставшееся въ стаканѣ вещество нагрѣваютъ съ 100 с. с. воды до кипѣнія, или, если вещество богато крахмаломъ, то нагрѣваютъ на водяной банѣ до $40^0$—$50^0$ с., такъ какъ при нагрѣваніи до $100^0$ С. крахмалъ превратится въ клейстеръ и фильтрованіе чрезвычайно затрудняется. Если въ веществѣ алкалоидовъ не содержится, то обработка спиртомъ и уксусной кислотою излишня, и вещество прямо нагрѣваютъ съ горячей водой 100 с. с. или до кипѣнія, если вещество бѣдно крахмаломъ, или на водяной банѣ градусовъ до 40—50, если оно имъ богато, въ теченіе 10 минутъ [2]).

Далѣе прибавляютъ нѣсколько куб. центиметровъ гитрата окиси

[1]) Алкалоиды въ растеніяхъ могутъ присутствовать въ видѣ нерастворимыхъ въ водѣ и спиртѣ соединеній съ дубильной кислотой.

[2]) Если вещество очень богато крахмаломъ (напр. мука), то можно также опредѣлять азотъ бѣлковъ послѣ обработки первоначальнаго вещества діастазомъ для удаленія крахмала. Равнымъ образомъ при большомъ содержаніи жира лучше опредѣлять бѣлки въ обезжиренномъ веществѣ.



мѣди, приготовленнаго по Фассбендеру [1]). По охлажденіи фильтруютъ осадокъ черезъ тотъ же фильтръ, что и спиртовой растворъ, и промываютъ горячей водой до тѣхъ поръ, пока фильтратъ не будетъ свободенъ отъ мѣди (на присутствіе послѣдней указываетъ бурое окрашиваніе съ каплей $K_4FeCy_6$) По окончаніи промыванія фильтръ и осадокъ сушатъ при 100—$110^0$ С. и опредѣляютъ количество азота по Кьельдалю. Фильтры изъ хорошей шведской бумаги содержатъ такъ мало азота, что имъ можно пренебречь.

1) Кромѣ гидрата окиси мѣди бѣлки осаждаютъ иногда и другими реактивами: гидратомъ окиси свинца, уксуснокислыми солями свинца и желѣза и прочими, примѣняя ихъ иногда одновременно.

2) Если вещество содержитъ фосфорнокислыя щелочи, то ранѣе прибавленія гидрата окиси мѣди слѣдуетъ прибавить нѣсколько куб. цент. насыщеннаго раствора квасцовъ. Это дѣлается для того, чтобы устранить возможность образованія свободной щелочи (при дѣйствіи $Cu(OH)_2$ на фосфорнокислыя щелочи), мѣшающей осажденію бѣлковъ:

$$2K_2H.PO_4 + 3Cu.(OH)_2 = Cu_3(PO_4)_2 + 4KOH + 2H_2O.$$

На фосфорнокислую соль алюминія (образующуюся дѣйствіемъ квасцовъ на фосфорнокислыя щелочи) гидратъ окиси мѣди не дѣйствуетъ.

Особенно много фосфорнокислыхъ щелочей въ сѣменахъ и жмыхахъ изъ сѣмянъ, но въ нихъ рѣдко приходится примѣнять особое опредѣленіе бѣлковаго азота, т. к. въ нихъ почти весь азотъ принадлежитъ бѣлкамъ.

### Опредѣленіе азота бѣлковъ по способу Барнштейна.

Въ послѣднее время Барнштейномъ предложенъ способъ опредѣленія бѣлковъ, нѣсколько отличный въ подробностяхъ отъ описанаго выше способа Штуцера и представляющій передъ послѣднимъ нѣкоторыя преимущества, на которыя далѣе будетъ указано.

По способу Барнштейна [2]) нагрѣваютъ 1—2 gr. вещества съ 50 к. ц. дестиллированной воды. (При веществахъ, содержащихъ

[1]) Приготовленіе гидрата окиси мѣди смотри въ концѣ книги при реактивахъ.

[2]) Barnstein, Landwirtschaftliche Versuch-Stationen Bd. LIV 1900 стр. 328 Stutzer Journ. fur Landwirtschaft LIV, 236, 1906 г.

крахмалъ, нагрѣваютъ на водяной банѣ 10 минутъ). Прибавляютъ затѣмъ 25 куб. центиметровъ раствора мѣднаго купороса, содержащаго въ литрѣ 60 gr. кристаллическаго мѣднаго купороса, и, затѣмъ, при помѣшиваніи 25 к. цент. раствора, содержащаго 12,5 gr. ѣдкаго натра въ литрѣ. Послѣ отстаиванія осадка, жидкость сливается черезъ фильтръ, осадокъ промывается нѣсколько разъ декантаціей водой, затѣмъ переносится на фильтръ, промывается на фильтрѣ теплой водой до тѣхъ поръ, пока фильтратъ не перестанетъ давать осадка съ хлористымъ баріемъ или окрашиванія съ желѣзисто-синеродистымъ каліемъ. Въ полученномъ осадкѣ, послѣ высушиванія, опредѣляютъ азотъ по Кьельдалю.

При смѣшиваніи 25 куб. центим. раствора мѣднаго купороса съ растворомъ ѣдкаго натра указанной выше концентраціи образуется зеленоватый осадокъ основной соли мѣди, содержащій 0,38 $Cu(OH)_2$, который и представляетъ дѣятельную часть осадка, связывающую бѣлокъ. Жидкость надъ осадкомъ обнаруживаетъ ясную реакцію на мѣдь. Можно бы было прибавить и еще немного раствора ѣдкаго натра, но во всякомъ случаѣ жидкость надъ осадкомъ не должна имѣть щелочной реакціи.

Въ самое послѣднее время Штутцеръ совѣтуетъ при опредѣленіи по описываемому способу прибавлять 20 куб цент. мѣднаго купороса (100 gr. крист. купороса въ 1 литрѣ) и 20 куб. цент. ѣдкаго натра (30 gr. NaOH въ 1 литрѣ), при чемъ около $^2/_3$ всей мѣди заключается въ осадкѣ въ видѣ $Cu(OH)_2$, тогда какъ при отношеніяхъ, указанныхъ Барнштейномъ, $Cu(OH)_2$ въ осадкѣ около $^1/_4$ всей мѣди.

Способъ Барнштейна представляетъ нѣкоторыя преимущества передъ способомъ Штутцера. Употребляемые при немъ реактивы легко приготовляются и при храненіи не портятся; прибавленіе квасцовъ при веществахъ, содержащихъ фосфорнокислыя щелочи, въ этомъ способѣ излишне. Осадки, получаемые по этому способу, быстрѣе и полнѣе осаждаются и жидкость лучше и легче фильтруется. Наконецъ, такъ какъ при этомъ способѣ осадокъ, съ которымъ вступаютъ въ соединеніе бѣлковыя вещества, образуется въ самой жидкости, то этимъ обезпечивается полнота осажденія бѣлковыхъ веществъ. Сравнительныя данныя опредѣленій бѣлковъ по способамъ Штутцера и Барнштейна, приведенные въ статьѣ Барнштейна, показываютъ, что, дѣйствительно, по способу Барнштейна результаты получаются немного (въ среднемъ 0.016%) выше, чѣмъ по способу Штутцера.



Опредѣленіе бѣлковъ по Шернингу. Противъ осажденія бѣлковъ окисью мѣди Шернингъ приводитъ то, что ею неполна выдѣляются пептоны, но въ то же время осаждаются въ значительной части амино-амидосоединенія. Поэтому онъ совѣтуетъ для осажденія бѣлковъ примѣнять уксуснокислый уранъ, которымъ изъ всѣхъ небѣлковъ осаждается только пиперазинъ. Самое опредѣленіе Шернингъ совѣтуетъ производить слѣдующимъ образомъ: 0,5—1 gr кормового тонкоизмельченнаго вещества въ стаканѣ облить 100 куб. с. дестиллированной воды и при частомъ побалтываніи оставить дигерировать при обыкновенной температурѣ часовъ на 20. Затѣмъ подогрѣть на водяной банѣ до 50° (вещества, несодержащія крахмала, можно нагрѣвать до 100°, но это не необходимо) и прибавить 20—40 куб. с. насыщеннаго раствора уксуснокислаго урана; смѣсь, при частомъ помѣшиваніи, при 50° держать около $^1/_2$ часа, предохраняя отъ прямого солнечнаго свѣта; осадокъ отфильтровать чрезъ беззольный фильтръ (въ 11 ст.), два-три раза промыть 1 — 2% растворомъ урана, фильтръ съ осадкомъ перенести въ колбу Кьельдаля, прибавить сюда 50 куб. с. магнезіальнаго молока (11 gr MgO въ 2 L), кипятить на асбестовой пластинкѣ до малаго объема, но не досуха, затѣмъ по обыкновенному сжечь сѣрною кислотой по Кьельдалю и опредѣлить азотъ. Къ количеству израсходованной на титрованіе десятичной сѣрной кислоты прибавить по 0,1 куб. с. на каждые 100 куб. с. фильтрата и промывной жидкости (поправка на растворимость).

### Опредѣленіе азотистыхъ небѣлковыхъ веществъ.

Въ большинствѣ случаяхъ, какъ указано выше, довольствуются при анализѣ растительныхъ продуктовъ опредѣленіемъ общаго количества азота и азота бѣлковъ. Если желаютъ по тѣмъ или другимъ причинамъ составить болѣе подробное представленіе о количествахъ небѣлковаго азота, приходящагося на долю органическихъ основаній, амидовъ кислотъ: аспарагина и глютамина и амидокислотъ, то пользуются различными свойствами веществъ этихъ группъ. Такъ амиды обладаютъ способностью отщеплять

въ видѣ амміака амидную группу, связанную съ C=O; напримѣръ, при дѣйствіи воды и соляной кислоты на аспарагинъ и глютаминъ, эти соединенія разлагаются на хлористый аммоній и амидокислоты

$$\begin{array}{l} CH_2.CONH_2 \\ | \\ NH_2.CH.COOH \end{array} + H_2O + HCl = \begin{array}{l} CH_2-COOH \\ | \\ NH_2.CH.-COOH \end{array} + NH_4Cl$$

Амидокислоты при нагрѣваніи съ разведенными кислотами не отщепляютъ азота. Съ другой стороны амидокислоты при дѣйствіи азотистой кислоты выдѣляютъ азотъ и превращается въ оксикислоты [1]). Такимъ образомъ является возможность, удаливъ амидныя группы, связанныя съ C=O, кипяченіемъ съ разведенными кислотами и перегонкой съ магнезіей, выдѣлить амміакъ и, опредѣливъ въ остаткѣ количество N, выдѣляемаго при дѣйствіи $HNO_2$, узнать, какое количество N приходится на долю амидокислотъ.

Для опредѣленія азота веществъ, небѣлковыхъ обыкновенно приготовляютъ особую вытяжку, при чемъ надо имѣть въ виду непрочность нѣкоторыхъ относящихся сюда соединеній (аспарагина) Чтобы по возможности избѣжать измѣненій, надобно стараться работать быстро и избѣгать продолжительнаго кипяченія. Вытяжку приготовляютъ или водную, или водноспиртовую.

Приготовленіе водной вытяжки. Навѣска вещества (величина ея, въ виду незначительнаго обыкновенно количества небѣлковаго азота, не должна быть слишкомъ малою,—5—10, а иногда и болѣе gr.) обрабатывается въ колбѣ два раза при обыкновенной температурѣ 10-ю частями воды, а затѣмъ одинъ разъ такимъ же количествомъ горячей или, при веществахъ, содержащихъ крахмалъ, теплой водой. Затѣмъ растворы фильтруютъ съ отсасываніемъ, при помощи водянаго насоса, черезъ бумажный (или полотняный, или войлочный) фильтръ; соединенный фильтратъ нагрѣваютъ для удаленія части бѣлковыхъ веществъ свертываніемъ и сгущаютъ выпариваніемъ при возможно не высокой тем-

[1]) Амидная группа, связанная съ C=O, при дѣйствіи азотистой кислоты въ тѣхъ условіяхъ, когда амидокислоты выдѣляютъ вполнѣ азотъ, выдѣляетъ азотъ менѣе легко и полно и потому предварительно обыкновенно разлагается кипяченіемъ съ кислотами.



пературѣ, послѣ чего доводятъ до опредѣленнаго объема, берутъ затѣмъ опредѣленныя части для отдѣльныхъ опредѣленій.

Водноспиртовую вытяжку по Келльнеру приготовляютъ такимъ образомъ: 10 gr. измельченнаго вещества нагрѣваютъ $1^1/_4$—$1^1/_2$ часа до кипѣнія въ колбѣ съ обратнымъ холодильникомъ съ 300 к. ц. 30—40% спирта. По охлажденіи экстрактъ фильтруютъ. Затѣмъ выпариваютъ опредѣленный объемъ фильтрата на водяной банѣ и, растворивъ въ водѣ, производятъ нижеописанныя опредѣленія.

I. Опредѣленіе готоваго амміака. Въ части раствора воднаго или водноспиртоваго, приготовленнаго вышеописанными способами, опредѣляютъ количество амміака амміачныхъ солей, находившихся уже готовыми. Для этого пользуются однимъ изъ способовъ, при которыхъ избѣгается употребленіе щелочей и высокой температуры, такъ какъ въ противномъ случаѣ нѣкоторыя органическія соединенія могутъ выдѣлить часть азота въ видѣ амміака. Слѣдовательно, амміакъ опредѣляется или перегонкой съ магнезіей, или вытѣсненіемъ при обыкновенной температурѣ известковымъ молокомъ и поглощеніемъ амміака посредствомъ титрованной сѣрной кислоты. Подробности см. при анализѣ почвы.

II. Во второй порціи приготовленныхъ, по описанному однимъ изъ вышеуказанныхъ способовъ, вытяжекъ опредѣляютъ сумму амміака, находившагося готовымъ и образовавшагося при отщепленіи отъ аспарагина и глютамина дѣйствіемъ кислоты:

$$\begin{array}{l} CH_2CONH_2 \\ | \\ H_2NCH.COOH \\ \text{аспарагинъ.} \end{array} + H_2O + HCl = \begin{array}{l} CH_2COOH \\ | \\ H_2N.CH.COOH. \\ \text{аспарагиновая кислота.} \end{array} + NH_4Cl$$

Для этой цѣли къ опредѣленному объему воднаго раствора прибавляютъ свинцоваго уксуса до тѣхъ поръ, пока продолжаетъ образоваться осадокъ, заботясь о томъ, чтобы прибавить его лишь въ небольшомъ избыткѣ для чего въ концѣ полезно приливать свинцовый уксусъ по каплямъ по стѣнкѣ стакана. Отфильтровываютъ жидкость отъ осадка черезъ бумажный фильтръ [1]), промываютъ осадокъ водою нѣсколько разъ и доводятъ затѣмъ фильтратъ до опредѣленнаго объёма. Надо стараться, чтобы

[1]) Фильтрованіе идетъ сучше если передъ прибавленіемъ свинцоваго уксуса прибавить раствора дубильной кислоты.

послѣ промыванія осадка отъ свинцоваго уксуса, на каждыя 3—5 gr. первоначальной навѣски приходился объёмъ не болѣе 250 к. ц. [2]). Изъ этихъ 250 к. ц. берутъ 100 к. ц. и, прибавивъ 5 к. ц. крѣпкой соляной кислоты, кипятятъ въ колбѣ съ обратнымъ холодильникомъ въ продолженіи полутора часовъ. По охлажденіи нейтрализуютъ ѣдкой щелочью до слабо кислой реакціи, послѣ чего прибавляютъ избытокъ (gr. 10) свѣжепрокаленной жженой магнезіи и отгоняютъ амміакъ въ отмѣренный объёмъ титрованной сѣрной кислоты, какъ при опредѣленіи азота по Кьельдалю. Перегонъ титруютъ растворомъ ѣдкаго барита, употребляя въ качествѣ индикатора лакмусъ или розоловую кислоту. Надо замѣтить, что конецъ титрованія часто неясно замѣтенъ. Найденное количество азота представляетъ половину азота аспарагина и глютамина, и азотъ амміачныхъ солей. Вычитая найденное по I количество азота амміачныхъ солей, можно опредѣлить количество азота, приходящееся на долю аспарагина и глютамина.

III. Въ третьей порціи опредѣляютъ азотъ амидокислотъ, главнымъ образомъ лейцина, амидовалеріановой кислоты, фенилаланина и проч. Опредѣленіе основано, какъ уже указывалось, на томъ, что при дѣйствіи азотистой кислоты азотъ амидокислотъ выдѣляется въ видѣ свободнаго азота. Для лейцина это распаденіе можетъ быть выражено такимъ уравненіемъ:

$$C_6H_{11}NH_2O_2 + HNO_2 = H_2O + N_2 + C_6H_{12}O_3.$$

Амидная группа, связанная съ карбониломъ C=O въ аспарагинѣ и глютаминѣ, при этомъ также выдѣляется въ видѣ свободнаго азота, хотя болѣе трудно и менѣе полно[1]), но она удаляется предварительнымъ кипяченіемъ сначала — съ кислотою, затѣмъ со щелочью, именно:

Для опредѣленія амидокислотъ порцію раствора въ 100 куб. с. кипятятъ сначала съ соляной или сѣрной кислотой, какъ во 2-й порціи, и для полнаго изгнанія амміака выпариваютъ досуха съ

[1]) На этотъ счетъ въ прекрасномъ руководствѣ König'a есть неясность выраженія, могущая повлечь къ недоразумѣнію: „амиды амидокислотъ выдѣляютъ при дѣйствіи азотистой кислоты только половину азота въ видѣ свободнаго азота, амидная же группа карбоксила превращается въ амміакъ“ (König, III изд., стр. 214). Опыты, произведенные въ нашей лабораторіи съ аспарагиномъ показываютъ, что при дѣйствіи азотистой кислоты выдѣляется въ видѣ N и азотъ группы $CONH_2$, хотя труднѣе и менѣе полно.



магнезіею, известковымъ молокомъ или ѣдкою щелочью; находящіяся въ остаткѣ амидокислоты разлагаютъ азотистою кислотою (азотистокислымъ каліемъ и сѣрною кислотою) и опредѣляютъ количество амиднаго азота [1]). Самое опредѣленіе производятъ или по Саксе и Корману, или, проще и точнѣе,—по Бёмеру (См. далѣе).

Въ новой порціи такого же раствора можно опредѣлить азотъ органическихъ основаній вмѣстѣ съ азотомъ амміачнымъ и азотомъ пептоновъ. При этомъ первоначально необходимо выдѣлить бѣлковыя вещества свинцовымъ уксусомъ. Осажденіе производятъ въ измѣрительномъ цилиндрѣ; послѣ прибавленія реактива доводятъ до опредѣленнаго объёма, тщательно перемѣшиваютъ, даютъ отстояться и отфильтровываютъ опредѣленную часть раствора (фильтрованіе идетъ лучше, если предъ прибавленіемъ свинцоваго уксуса прибавить немного дубильной кислоты.) Изъ фильтрата выдѣляютъ свинецъ слабой сѣрной кислотой, послѣ отстаиванія вновь фильтруютъ и уже изъ этого фильтрата выдѣляютъ основанія фосфорновольфрамовой кислотой въ осадокъ, въ которомъ и опредѣляютъ количество азота по Кьельдалю.

Для опредѣленія азота веществъ этой группы можно воспользоваться растворами отъ опредѣленія бѣлковъ по Штутцеру, именно: спиртовой растворъ осторожно выпарить для удаленія спирта, остатокъ соединить съ воднымъ растворомъ (фильтратомъ отъ осажденія бѣлковъ окисью мѣди), подкислить небольшимъ количествомъ сѣрной кислоты (избытка кислоты нужно избѣгать, особенно въ присутствіи аспарагина и глютамина, такъ какъ эти вещества могутъ отщеплять часть азота въ видѣ амміака, тоже осаждающагося фосфорновольфрамовою кислотою), къ подкисленному раствору понемногу прибавлять воднаго раствора фосфорновольфрамовой кислоты до тѣхъ поръ, пока отъ реактива перестанетъ появляться бѣлый тяжелый осадокъ, а начнетъ появляться муть. Жидкость съ осадкомъ сильно взбалтываютъ, даютъ постоять около часа, отфильтровываютъ чрезъ шведскій фильтръ; осадокъ промываютъ 2—3% растворомъ фосфорновольфрамовой кислоты, фильтръ съ осадкомъ вынимаютъ изъ воронки, кладутъ на пропускную бумагу для осушенія, прожимаютъ между слоями

[1]) Для этого опредѣленія можно воспользоваться и остаткомъ послѣ отгонки амміака при опредѣленіи амидовъ.

той же бумаги, переносятъ въ кьельдалевскую колбу и опредѣляютъ азотъ по Кьельдалю.

Въ этомъ осадкѣ можетъ оказаться и азотъ пептоновъ, и азотъ амміака, если эти вещества находились въ растворѣ. Для провѣрки можно фильтратъ [1]) сгустить выпариваніемъ, перелить въ кьельдалевскую колбочку, выпарить съ 15 куб. с. сѣрной кислоты и опредѣлить азотъ по Кьельдалю.

### Опредѣленіе азота амидокислотъ по Бёмеру.

Основа этого способа заключается въ томъ, что, дѣйствуя на амидосоединеніе азотистокаліевой или азотистонатріевой солью и сѣрной кислотой, заставляютъ азотъ амидосоединенія выдѣлиться въ газообразномъ состояніи по данному выше уравненію, и измѣряютъ объемъ его.

Но такъ какъ къ выдѣляющемуся азоту примѣшаны NO (отъ дѣйствія $H_2SO_4$ на азотистокислую соль) и $CO_2$ или даже CO отъ окисленія органич. вещества, то для того, чтобы освободить азотъ отъ этихъ примѣсей, взбалтываютъ его съ растворомъ хамелеона, заключающимъ ѣдкую щелочь. Разложеніе амидовъ призводится въ особомъ приборѣ.

Существенную часть аппарата (рис. 17) представляетъ сосудъ съ тремя отверстіями въ пробкѣ. Въ одно отверстіе вставляется оттянутая на концѣ и доходящая почти до дна трубочка, чрезъ которую пропускается въ приборъ углекислый газъ для вытѣсненія воздуха. Въ другое отверстіе вставляется воронка съ краномъ и трубочкой, доходящей также почти до дна; воронка служитъ для подливанія разведенной $H_2SO_4$. Въ третье отверстіе вставляется оканчивающаяся тотчасъ подъ пробкой изогнутая подъ прямымъ угломъ трубочка. Эта трубочка, когда нужно, соединяется съ газовой пипеткой Гемпеля короткой каучуковой трубочкой, на которую надѣтъ пружинный зажимъ; пипетка состоитъ изъ двухъ шаровъ; одинъ шаръ и часть другого наполняются щелочнымъ растворомъ хамелеона [2]).

[1]) Отъ фосфорно-вольфрамоваго осадка.

[2]) Для приготовленія щелочнаго раствора хамелеона къ 100 Со. насыщеннаго раствора $KMnO_4$ прибавляютъ нѣсколько граммовъ ѣдкаго кали или натра.



Въ колбу помѣщаютъ порцію раствора., изъ котораго описаннымъ въ предыдущемъ способомъ удаленъ азотъ амміака и амидовъ кипяченіемъ съ кислотою, а потомъ выпариваніемъ со щелочью). Растворъ этотъ не долженъ быть кислымъ, лучше— нѣсколько щелочнымъ. Туда же помѣщаютъ нѣсколько граммовъ азотистокаліевой (или азотистонатріевой) соли. Если испытуемаго раствора по объему было мало, то въ колбу приливаютъ воды столько, чтобы колба была наполнена жидкостью до $^1/_2$ или $^2/_3$ и во всякомъ случаѣ чтобы конецъ воронки и приводящая углекислоту трубка были погружены въ жидкость. Затѣмъ

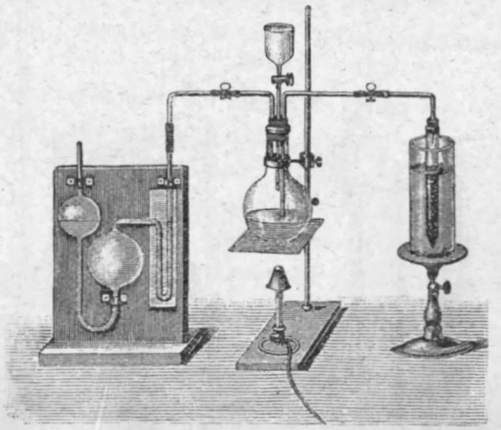


Рис. 17. Аппаратъ Бёмера для разложенія амидовъ.

вытѣсняютъ изъ колбы воздухъ, пропуская въ нее въ теченіе 10 мин. илн $^1/_4$ часа довольно быстрый токъ углекислоты, свободной отъ воздуха [1]); послѣ этого токъ углекислоты почти прекращаютъ и соединяютъ трубочку съ пипеткой Гемпеля. Наклоненіемъ пипетки, или вытягиваніемъ воздуха черезъ капилярный конецъ ея, предварительно достигаютъ того, чтобы вся узкая часть, до самаго зажима, была наполнена хамелеономъ. Когда этого достигли, зажимаютъ каучукъ зажимомъ и затѣмъ присоединяютъ къ ней колбу, вставляя въ каучукъ пипетки

[1]) Кусочки мрамора и воду для разбавленія кислоты полезно прокипятить.

стеклянную трубочку и открывая зажимъ. Послѣ этого токъ $CO_2$ совершенно прекращаютъ и, открывая осторожно кранъ дѣлительной воронки, приливаютъ понемногу разведенную (1 : 3) $H_2SO_4$. Покачиваніемъ колбочки и пипетки способствуютъ выдѣленію и поглощенію газа.

По окончаніи подливанія сѣрной кислоты, нагрѣваютъ колбу на водяной банѣ около 10 минутъ (для окончательнаго разложенія діазосоединеній.) Послѣ этого дополняютъ колбу почти до пробки водой, и вытѣсняютъ остатокъ газа нѣсколькими пузырьками $CO_2$. Послѣ этого пипетку зажимаютъ зажимомъ, наклоне-

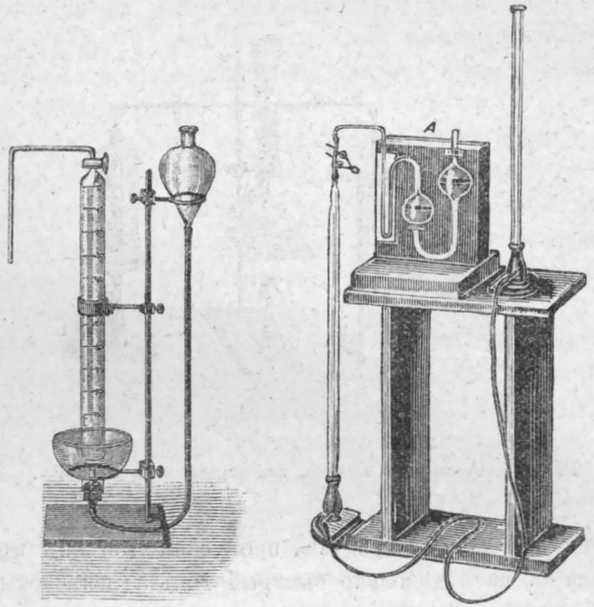



Рис. 18. Газовыя бюретки для измѣренія азота.

ніемъ и встряхиваніемъ пипетки способствуютъ поглощенію углекислаго газа, окисленію и поглощенію NO. Наконецъ переводятъ газъ изъ пипетки въ измѣрительную трубку, или газовую бюретку, (рис. 18) и измѣряютъ объемъ его. По объему находятъ вѣсъ азота, и взявъ половину найденнаго количвства, находятъ количество азота, связаннаго съ углеродомъ въ видѣ группъ $NH_2$.

Вѣсъ азота, измѣреннаго при опредѣленныхъ температурѣ



и давленіи, можно узнать по 2-й таблицѣ Дитриха, приложенной къ 1-й части.

Опредѣленіе количества переваримыхъ и непереваримыхъ азотистыхъ веществъ. Различныя бѣлковыя вещества не съ одинаковою легкостью перевариваются различными животными. Наиболѣе легко перевариваются настоящіе бѣлки, труднѣе—нуклеоальбумины (казеинъ, особенно—легуминъ); нуклеины не перевариваются совсѣмъ или крайне трудно.

Въ составъ различныхъ кормовыхъ веществъ входятъ различные бѣлки и притомъ въ различныхъ относительныхъ количествахъ; питательное достоинство того или другого корма вслѣдствіе этого весьма неодинаково при одномъ и томъ же содержаніи бѣлковыхъ веществъ.

Опредѣленіе питательнаго достоинства корма (переваримости) при помощи животныхъ крайне хлопотливо и дорого, а результаты не всегда надежны, такъ какъ оказываются въ весьма болѣшой зависимости отъ индивидуальныхъ свойствъ животныхъ, и отъ весьма многихъ условій, почему многіе ученые уже давно искали способа опредѣлять питательность кормовъ лабораторнымъ путемъ. Штутцеръ для этого предложилъ изслѣдуемый кормъ подвергать дѣйствію сперва желудочнаго сока въ кислой средѣ, а потомъ—дѣйствію панкреатическаго сока (сока поджелудочной железы) въ щелочной средѣ при температурахъ тѣла животныхъ. Кюнъ въ сотрудничествѣ съ учениками нашелъ, что тѣ измѣненія бѣлковъ, которыя Штутцеръ приписывалъ вліянію панкреатическаго сока, зависѣли въ дѣйствительности отъ прибавки соды; обработка панкратическимъ сокомъ, поэтому, излишня. Наконецъ Sjollema и Wedemeyer доказали, что желудочный сокъ, приготовленіе котораго хлопотливо и очень мѣшкотно, вполнѣ можетъ быть замѣненъ продажнымъ пепсиномъ; опредѣленіе переваримости при помощи пепсина становится очень простымъ и легко выполнимымъ. Для этого 2 грамма измельченнаго и просѣяннаго чрезъ сито съ отверстіями въ 1 mm. вещества обливаютъ 430 куб. с. воды и, прибавляютъ 1 gr. пепсина, растворенаго въ 20 куб. с. 10% соляной кислоты [1]), и въ продолженіе 48 часовъ при частомъ

[1]) Если пепсинъ въ соляной кислотѣ растворится не сполна, нерастворимый остатокъ нужно отфильтровать.

помѣшиваніи нагрѣваютъ въ термостатѣ или просто—въ водяной ваннѣ при 38—40°. Чрезъ 16, затѣмъ чрезъ 24 и наконецъ чрезъ 48 часовъ прибавляютъ по 10 куб. с. 10% соляной кислоты, такъ что въ концѣ-концовъ въ растворѣ окажется 1% HCl. Послѣ такой обработки остатокъ корма отфильтровываютъ, промываютъ теплою водою, переносятъ безъ потери въ колбочку и опредѣляютъ азотъ по Кьельдалю; умножая на 6,25, узнаютъ количество непереваримыхъ бѣлковъ.

Фильтрованіе рекомендуютъ производить такъ: въ обыкновенную воронку вставить небольшой конусъ изъ мѣдной сѣтки, въ него вложить длинноволокнистаго асбеста, а поверхъ влить капицы изъ мелкаго асбеста, какъ при фильтрованіи закиси мѣди при опредѣленіи глюкозы. Въ случаѣ изслѣдованія веществъ, способныхъ ослизняться, какъ льняные жмыхи, лучше въ воронку вложить фарфоровый кружечекъ (6.5 сант. діаметромъ) съ не очень мелкими дырочками; на кружекъ налить слой измельченнаго асбеста такой толщины и промывать водой столь долго, чтобы вода проходила совершенно свѣтлой. Воронку вставить при помощи пробки въ горло конической съ боковымъ отросткомъ колбы и фильтровать съ отсасываніемъ.

Можно фильтровать и чрезъ складчатый бумажный фильтръ, содержаніе азота въ которомъ опредѣлено.

## Молоко.

Составъ молока весьма неодинаковъ не только у различныхъ животныхъ, но и у одного и того же животнаго мѣняется въ зависимости отъ возраста, періода удойливости, отъ корма, отъ того, употребляется ли животное на работу или нѣтъ, ходитъ ли на пастбищѣ, или стоитъ въ стойлѣ и пр. Даже молоко утренняго удоя или въ началѣ доенія бываетъ иногда на цѣлый процентъ бѣднѣе жиромъ и, вообще, твердыми веществами, по сравненію съ молокомъ вечернимъ или полученнымъ въ самомъ концѣ доенія.

Составъ коровьяго молока таковъ (см. König. Unters. landwirtsch. Stoffe):



| Содержаніе. | Вода. | Казеинъ. | Альбуминъ. | Жиръ. | Молочн. сахаръ. | Минер. вещества. | Удѣльный вѣсъ. |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Низшее . . . . . | 8320. | 1.91 | 0.23 | 1.48 | 3.23 | 0.50 | 1.0264 |
| Наивысшее . . . . | 90.22 | 4.65 | 1.61 | 6.47 | 5.68 | 1.45 | 1.0368 |
| Среднее (изъ 700 опредѣленій) . . . | 87.27 | 2.88 | 0.51 | 3.68 | 4.94 | 0.72 | 1.0313 |

Кромѣ того: коровье, козье и женское молоко всегда содержитъ небольшія количества молочной и лимонной кислотъ.

Средній составъ золы: $P_2O_5$=35.6%, Cl=12.7%, CaO=24.5%, $K_2O$=17.2%, немного натра, магнезіи, сѣрной кислоты.

Разсматривая молоко, какъ пищевой матеріалъ, особенно для вскармливанія дѣтей и молодыхъ животныхъ, всѣ составныя части молока представляются одинаково важными. Но для приготовленія масла, сыра и пр., наибольшая цѣнность придается содержанію жира. Поэтому, для опредѣленія достоинства молока, для убѣжденія въ его цѣльности и неподдѣльности, обыкновенно довольствуются опредѣленіемъ одного жира. Для быстраго опредѣленія жира придумано много способовъ и приборовъ. Наипростѣйшими изъ нихъ содержаніе жира опредѣляется по цвѣту молока (лактоскопы, піоскопы), или по его густотѣ и удѣльному вѣсу, опредѣляемому особыми ареометрами (лактобутирометры, лактоденсиметры). Въ наиболѣе сложныхъ жиръ извлекается опредѣленнымъ объемомъ эѳира (въ присутствіи щелочи), и количество жира опредѣляется по удѣльному вѣсу эѳирнаго раствора (методъ Сокслета); или въ присутствіи амиловаго спирта жиръ выдѣляется крѣпкою сѣрною кислотою и опредѣляется по объему въ особыхъ приборчикахъ (способъ Гербера).

Послѣдними способами заразъ можно производить по нѣскольку анализовъ и въ короткое время получать очень точныя цифры содержанія жира, но выполняются они при помощи довольно дорогихъ приборовъ (не менѣе 70 р.).

Въ виду того, что способъ Гербера весьма часто практикуется

въ лабораторіяхъ и на молочныхъ станціяхъ, опишемъ его вкратцѣ.

Въ особый приборчикъ, бутирометръ (рис. 19), поставленный наклонно, вливаютъ 10 куб. с. сѣрной кислоты уд. в. 1.820—1.825 (90—91%), потомъ 11 куб. с. молока, очень осторожно, чтобы жидкости, по возможности, не смѣшивались; наконецъ 1 куб. с. амиловаго алкоголя (темп. кипѣнія 128—130°; 1 куб. с. алкоголя, смѣшанный съ 11 куб. с. воды и 10 куб. с. сѣрной кислоты, послѣ взбалтыванія и 48 часового стоянія, не долженъ выдѣлять ни малѣйшаго маслянистаго слоя).

Всѣ жидкости при отмѣриваніи должны имѣть температуру точно въ 15° Ц. Заткнувши бутирометръ каучуковой пробкой, его сильно и быстро взбалтываютъ, причемъ смѣсь сильно разогрѣвается и темнѣетъ. Нѣсколько разъ поворачиваютъ бутирометръ то въ ту, то въ другую сторону, затѣмъ кладутъ въ воду съ температурою 60—70° не болѣе, какъ на 15 минутъ; наконецъ, вкладываютъ въ

Рис. 19. Бутирометръ по Герберу.

центрофугъ (для равновѣсія непремѣнно по два бутирометра противоположно одинъ другому), закрываютъ крышкой и подвергаютъ въ теченіе 5 минутъ быстрому вращенію (700—800 оборотовъ въ минуту). Отъ дѣйствія сѣрной кислоты казеинъ растворяется, жиръ освобождается и тонкимъ столбомъ располагается въ шейкѣ бутирометра. Вынувши изъ центрофуга, бутирометръ кладутъ на нѣсколько минутъ въ воду съ температурою въ 65° (возможно точнѣе). Вынувши изъ воды и подвернувши пробку такъ, чтобы верхняя граница совпадала съ 0°, по возможности быстро, смотря на свѣтъ, отсчитываютъ число дѣленій, занятыхъ жиромъ. Дѣленія или прямо показываютъ вѣсовое содержаніе жира въ процентахъ и доляхъ процента, или каждыя 10 дѣленій отвѣчаютъ 1%. При помощи лупы можно отсчитывать съ точностью до 0,05%.

Удѣльный вѣсъ опредѣляется всегда при 15° Ц. или помощью вѣсовъ Вестфаля, или особыми ареометрами (лактоденсиметрами), показывающими 4-ю десятичную, или удобнѣе всего—



пикнометрами въ 25 или 50 куб. с. Предъ наполненіемъ пикнометра молоко должно быть тщательно перемѣшано.

Опредѣленіе воды, сухого вещества и жира вѣсовымъ путемъ. Во взвѣшанный стаканчикъ помѣщаютъ граммовъ 15 чистаго, прокаленнаго песка или столько же измельченной и прокаленной пемзы и 10—12 gr. хорошо перемѣшаннаго молока (если опредѣленъ уд. вѣсъ молока, то берутъ его 10 куб. с.). Выпариваютъ на водяной банѣ при частомъ помѣшиваніи стеклянной палочкой, взвѣшанной вмѣстѣ съ пескомъ и стаканчикомъ. Затѣмъ сушатъ до постояннаго вѣса при 100° въ шкафу, нагрѣваемомъ кипящею водою. По охлажденіи въ эксикаторѣ взвѣшиваютъ.

Изъ сухой массы извлекаютъ жиръ эѳиромъ, малыми порціями; эѳирный растворъ фильтруютъ во взвѣшенную колбочку, эѳиръ отгоняютъ, остатокъ въ колбочкѣ сушатъ въ струѣ сухого водорода, нагрѣвая колбочку въ кипящей водѣ. Послѣ охлажденія и удаленія водорода, взвѣшиваніемъ узнаютъ количество жира.

Если остатокъ по извлеченіи жира собрать на взвѣшанномъ фильтрѣ, высушить до постояннаго вѣса при 100° и взвѣсить, а затѣмъ 5—6 разъ прокипятить съ 80% спиртомъ, остатокъ вновь высушить и взвѣсить, то опредѣлится количество молочнаго сахара. Наичаще количество сахара опредѣляется изъ разности послѣ опредѣленія всѣхъ другихъ составныхъ частей молока.

Точнѣе молочный сахаръ опредѣляется фелинговою жидкостью. 25 куб. с. молока разводятъ до 400 куб. с., для удаленія бѣлковъ прибавляютъ 10 куб. с. раствора мѣднаго купороса (69.2 gr. $CuSO_4 5aq.$ въ 1L), 4 куб. с. нормальнаго ѣдкаго натра (растворъ послѣ прибавленія щелочи долженъ оставаться чуть-чуть кислымъ) и 20 куб. с., насыщеннаго на холоду, раствора фтористаго натрія (для осажденія известковыхъ солей), тщательно перемѣшиваютъ, даютъ постоять $^1/_2$ часа. Затѣмъ доводятъ до 500 куб. с. и фильтруютъ чрезъ сухой фильтръ; 100 куб. с. фильтрата вливаютъ въ 50 куб. с. фелинговой жидкости, уже нагрѣтой до кипѣнія въ глубокой фарфор. чашкѣ, и кипятятъ точно 6 минутъ. Выдѣлившуюся закись мѣди отфильтровываютъ чрезъ асбестовый фильтръ и поступаютъ, какъ при опредѣленіи глюкозы (стр. 172, II). Такъ какъ возстановляющая способность молочнаго сахара слабѣе, чѣмъ глюкозы, то для вычисленія его пользуются таблицею III Сокслета, см. въ концѣ книги.

Если же фильтратъ по удаленіи бѣлковъ нагрѣть въ теченіе 2-хъ часовъ съ слабою сѣрною кислотою, то молочный сахаръ распадется на глюкозу + галактозу. Тогда, послѣ нейтрализаціи, по количеству мѣди изъ фелинговой жидкости можно прямо опредѣлить количество молочнаго сахара, ибо составъ его одинаковъ съ кристаллическимъ сахаромъ (= глюкоза × 0.95).

Для опредѣленія общаго количества бѣлковъ 15—20 gr. молока въ кьельдалевской колбочкѣ нагрѣваютъ съ 20 куб. с. крѣпкой сѣрной кислоты и 2—3 каплями ртути, сначала весьма осторожно до удаленія воды, затѣмъ сильнѣе до полнаго обезцвѣчиванія и пр., какъ на стр. 291, I. Такъ какъ казеинъ содержитъ не 16% азота, а только 15,7—15,8%, то найденное количество азота умножаютъ для коровьяго молока на 6.37, для женскаго молока на 6.34.

Опредѣленіе казеина и альбумина. Бѣлокъ въ обыкновенномъ молокѣ бываетъ только въ небольшомъ количествѣ; его значительно больше въ молозивѣ и при нѣкоторыхъ болѣзняхъ. Для его опредѣленія къ 100 гр. молока прибавляютъ сычужной вытяжки и нагрѣваютъ до 40—50°.

Выдѣлившійся вмѣстѣ съ жиромъ казеинъ собираютъ на взвѣшенномъ фильтрѣ, промываютъ водою, спиртомъ и эѳиромъ, высушиваютъ при 100° и взвѣшиваютъ.

Фильтратъ нагрѣваютъ до кипѣнія, при чемъ бѣлокъ выдѣляется въ видѣ мелкихъ хлопьевъ; его точно такъ же промываютъ водою, спиртомъ и эѳиромъ; высушивши, взвѣшиваютъ.

Опредѣленіе минеральныхъ веществъ: 20—30 гр. молока, подкисливъ нѣсколькими каплями уксусной кислоты, выпариваютъ въ платиновой чашечкѣ досуха, а затѣмъ осторожно обугливаютъ и наконецъ прокаливаютъ при полномъ доступѣ воздуха. Если оставшійся уголь не удается сжечь даже послѣ смачиванія совершенно чистымъ растворомъ перекиси водорода и новымъ прокаливаніемъ, то остатокъ выщелачиваютъ небольшимъ количествомъ кипящей воды, отфильтровываютъ чрезъ маленькій беззольный фильтръ и, высушивши, сжигаютъ въ той же чашечкѣ. Затѣмъ сюда же переливаютъ растворъ, выпариваютъ и прокаливаютъ.

Опредѣленіе кислотности. Свѣжее молоко измѣняетъ какъ красную, такъ и синюю лакмусовую бумажку,—имѣетъ, какъ говорятъ, амфотеровую реакцію. Но фенол-фталеинъ всегда показываетъ реакцію кислую. Для опредѣленія кислотности 10 куб. молока разбавляютъ 20 куб. с. дестиллированной воды, прибавляютъ 5 капель 5% спиртового раствора фенол-фталеина, а затѣмъ титруютъ $^1/_{10}$ норм. ѣдкимъ натромъ до замѣтнаго краснаго окрашиванія. На 100 куб. с. молока тотчасъ послѣ доенія идетъ 10—18 куб. с. щелочи; въ теченіи первыхъ 6 часовъ при храненіи въ холодномъ мѣстѣ кислотность возрастаетъ такъ, что требуется 14—25 куб. с.; чрезъ 48 часовъ—30—100 куб. с. (градусы кислотности). Молоко, имѣющее болѣе 23 градусовъ кислотности, свертывается при кипяченіи. 1 куб. сант. потраченной щелочи отвѣчаетъ 9 mg. молочной кислоты.



Открытіе въ молокѣ консервирующихъ веществъ.

Сода (средній или двууглекислый натрій) прибавляется къ молоку для предохраненія отъ быстраго окисанія. Открывается, вѣрнѣе всего, опредѣленіемъ $CO_2$ въ золѣ молока. По Сокслету въ золѣ натуральнаго молока бываетъ не болѣе 2% $CO_2$.

По Hilger'у къ 50 куб. с. молока прибавляютъ пятерное количество воды, нагрѣваютъ, прибавляютъ немного спирта для свертыванія и фильтруютъ. Въ фильтратѣ, выпаренномъ до половины, щелочная реакція, въ случаѣ прибавки соды, обнаруживается весьма ясно лакмусовой бумажкой и др.

По Süss'у прибавку даже 0.5 gr. соды можно обнаружить, если къ 100 куб. с. молока прилить 5—10 куб. с. раствора ализарина въ 90% спиртѣ (2 : 1000). Въ случаѣ прибавки соды, отъ ализарина молоко окрашивается въ розовый цвѣтъ; безъ прибавки соды молоко дѣлается желтоватымъ.

Салициловая кислота. Изъ молока, разбавленнаго равнымъ количествомъ воды, бѣлки вмѣстѣ съ жиромъ осаждаютъ или азотнокислою окисью ртути (на 100 куб. с. молока 8 капель уксусной кислоты и восемь капель азотнокислой ртути) при нагрѣваніи до 60°, или, по Ритхаузену, мѣднымъ купоросомъ (на 25 куб. с. молока 10 куб. с. феллинговскаго раствора купороса и 2,5 куб. с. нормальнаго ѣдкаго кали такъ, чтобы жидкость оставалась ясно кислою) при нагрѣваніи на водяной банѣ короткое время. Изъ фильтрата, по отдѣленіи осадка, салициловую кислоту

извлекаютъ взбалтываніемъ съ эѳиромъ (подкисливъ жидкость нѣсколькими каплями соляной кислоты), эѳирный растворъ сливаютъ, даютъ эѳиру испариться, остатокъ растворяютъ въ водѣ и обнаруживаютъ салициловую кислоту 1% растворомъ $FeCl_3$ — фіолетовое окрашиваніе.

Борная кислота. Къ 100 куб. с. молока прибавляютъ известковаго молока до щелочной реакціи, выпариваютъ и прокаливаютъ. Золу смачиваютъ соляною кислотою и отфильтровываютъ отъ угля. Фильтратъ вновь нейтрализуютъ и опять выпариваютъ досуха. Сухой остатокъ смачиваютъ весьма слабой соляной кислотой и, если борной кислоты много, открываютъ ее куркумовой бумажкой; если очень мало, то прибавляютъ куркумовой настойки и вновь высушиваютъ на водяной банѣ; въ случаѣ присутствія даже слѣдовъ борной кислоты, остатокъ окрашивается въ красный цвѣтъ; отъ амміака цвѣтъ измѣняется въ зеленоваточерный.

Можно остатокъ этотъ облить метиловымъ спиртомъ, растворъ перелить въ колбочку, заткнуть пробкой съ газоприводной и газоотводной трубками, пропускать при нагрѣваніи водородъ, который и зажечь: пламя окрасится въ зеленый цвѣтъ.

Плавиковая кислота. 100—200 куб. с. молока нейтрализуютъ известковымъ молокомъ, выпариваютъ и прокаливаютъ въ платиновой чашкѣ. Въ золѣ открывается фторъ или по разъѣданію стекла, если золу облить крѣпкой сѣрной кислотой и прикрыть стекломъ,—или по образованію летучаго фтористаго кремнія.

Формалинъ. Изъ 100—200 куб. с. молока, помѣщеннаго въ большой колбѣ, отгоняютъ при помощи холодильника 20—30 куб. с. дестиллята. Къ части дестиллята прибавляютъ 5 капель крѣпкаго раствора ляписа и нѣсколько капель слабаго амміака до растворенія образовавшагося первоначально осадка. При слабомъ нагрѣваніи или при стояніи появляется металлическое зеркало или темная муть.

Въ другой части дестиллята фуксиносѣрнистая кислота въ присутствіи формалина даетъ розовое окрашиваніе.

## Фальсификація молока.

Молоко на рынкахъ продается нерѣдко или разбавленное водою, или отчасти снятое, или смѣшанное (снятое съ цѣльнымъ), или, наконецъ, для маскировки разжиженности къ молоку прибавляютъ тонкоизмолотаго мѣла или крахмала для приданія на видъ большей густоты.



Такъ какъ удѣльный вѣсъ цѣльнаго молока при 15° Ц. не спускается ниже 1.029, то ареометромъ можно было бы открыть прибавку воды, отъ которой уд. вѣсъ понижается; понижается при этомъ % и всѣхъ другихъ веществъ, но соотношеніе между жиромъ и вѣсомъ сухого остатка не измѣняется, именно: въ сухомъ остаткѣ должно быть не менѣе 20% жира. Если же часть сливокъ снять и прибавить воды или къ цѣльному молоку прибавить снятого, то удѣльный вѣсъ можетъ повыситься до нормы, но соотношеніе между жиромъ и количествомъ сухого остатка будетъ уже иное. Этимъ и нужно руководствоваться при сужденіи, цѣльное ли это молоко, или оно разбавлено водою.

О разбавленіи молока водою судятъ также по присутствію азотной кислоты. Дѣло въ томъ, что въ молокѣ никогда не бываетъ и слѣдовъ азотной кислоты даже и тогда, когда коровъ кормятъ веществами, богатыми селитрой (свекловица), и даже тогда, когда нарочно даютъ селитру. Въ водѣ же рѣчной, колодезной и пр., азотная кислота присутствуетъ всегда.

Для открытія азотной кислоты къ 100 куб. с. молока прибавляютъ $1^1/_2$ куб. с. 20% $CaCl_2$, кипятятъ и фильтруютъ. Въ фарфоровую чашечку помѣщаютъ 2 куб. с. раствора дифенилъ-амина въ крѣпкой сѣрной кислотѣ и въ него (въ средину) по каплямъ прибавляютъ $^1/_2$ куб. с. полученнаго фильтрата, стараясь, чтобы жидкости не смѣшивались. Чрезъ нѣкоторое время начнутъ появляться синеватыя струйки и, наконецъ, вся жидкость окрасится въ синій цвѣтъ.

Или: на поверхность крѣпкой сѣрной кислоты въ пробиркѣ осторожно наливаютъ 10 куб. с. молока, къ которому прибавлена капля разведеннаго формалина. На границѣ жидкостей появляется фіолетовое или темно-фіолетовое кольцо.

Впрочемъ, по одному присутствію въ молокѣ азотной кислоты судить рѣшительно о разбавленіи его водою не слѣдуетъ, такъ какъ слѣды азотной кислоты всегда могутъ оказаться въ молокѣ отъ той воды, которою была вымыта молочная посуда.

Примѣси мѣла или крахмала обнаружить легко: нужно дать молоку хорошо отстояться и потомъ слить съ осадка; въ случаѣ прибавки мѣла, отъ соляной кислоты сильное шипѣніе.

Въ случаѣ прибавки крахмала, отъ капли раствора іода въ іодистомъ калію темносинее окрашиваніе, исчезающее при нагрѣваніи и вновь появляющееся при охлажденіи.

## Сливки, сметана, снятое молоко, сыворотка, пахтанье, стерилизированное, пастеризированное молоко и т. п.

Анализируются такъ же, какъ цѣльное молоко, только навѣски для опредѣленія тѣхъ или другихъ веществъ, соотвѣтственно содержанію, берутся то больше, то меньше.

Сметану и сливки. (10—30% жира) предъ анализомъ удобнѣе разводить водою: 50 gr. матеріала отвѣшиваютъ въ колбѣ въ 200 куб. с., дополняютъ водою до черты, тщательно перемѣшиваютъ и берутъ пробы пипеткой.

Снятое молоко (обыкновенное не менѣе $^1/_2$% жира; центрофугированное 0,3—0,1% жира), а также сыворотка (0,5—1% азотистыхъ веществъ, 0,1—0,5% жира), пахтанье (0,3—0,8 жира) при опредѣленіи жира по Герберу вливаются въ особые бутирометры съ узкой шейкой, какъ на рис. 19.

Пастеризированное, стерилизированное молоко содержатъ обыкновенно сгустки и комья; предъ отвѣшиваніемъ или отмѣриваніемъ должны быть тщательно приведены въ однородное состояніе, при чемъ помогаетъ слабое подогрѣваніе. При анализѣ нужно обращать особое вниманіе на прибавку консервирующихъ веществъ.

## Молочная мука, сгущенное молоко, молочныя плитки и т. п.

Получаются выпариваніемъ молока въ вакуумъ-аппаратахъ, наичаще—съ прибавкою обыкновеннаго сахара. Предъ анализомъ, для приданія однородности, необходимо тщательно измельчить, просѣять чрезъ мелкое сито и хорошо перемѣшать.

Для опредѣленія воды навѣску 1—2 гр. лучше перемѣшать съ пескомъ и т. п. и сушить при 100—105°. Послѣ высушиванія перенести въ аппаратъ Сокслета для опредѣленія жира (стр. 194).

Для опредѣленія количества прибавленнаго кристаллическаго



сахара навѣску 2—5 гр. растворяютъ въ 400 куб. с. воды, обрабатываютъ для удаленія бѣлковъ и жира мѣднымъ купоросомъ, какъ при молокѣ, доводятъ до 500 к. с. и отфильтровываютъ. Въ части фильтрата (50—100 куб. с.) опредѣляютъ молочный сахаръ, какъ въ молокѣ.

Другую часть фильтрата нагрѣваютъ со слабою соляною кислотою въ теченіе 2-хъ часовъ на водяной банѣ, при чемъ молочный и кристаллическій сахаръ переходятъ въ смѣсь глюкозъ. Послѣ нагрѣванія охлаждаютъ, нейтрализуютъ ѣдкимъ натромъ, доводятъ до опредѣленнаго объема и въ опредѣленной части опредѣляютъ глюкозу фелинговою жидкостью. Умножая количество найденной глюкозы на 0,95, узнаютъ количество кристаллическаго и молочнаго сахара. Вычитая найденное количество молочнаго сахара, узнаютъ количество кристаллическаго.

Опредѣленіе, вслѣдствіе измѣняемости кристаллическаго сахара при кипяченіи съ фелинговою жидкостью, неточно, а только приблизительное.

При изслѣдованіи обращаютъ вниманіе на прогорклость, на присутствіе консервирующихъ веществъ и на возможность присутствія тяжелыхъ металловъ: свинца и мѣди, которые открываются сѣрнистымъ водородомъ или въ золѣ, или въ водномъ растворѣ послѣ выдѣленія бѣлковъ свертываніемъ уксусною кислотою при кипяченіи.

Если окажется, что жира меньше, чѣмъ бѣлковъ, то значитъ, что товаръ былъ приготовленъ изъ снятого или полуснятого молока, такъ какъ въ цѣльномъ молокѣ жира на $^1/_{10}$ часть бываетъ больше, чѣмъ бѣлковъ.

## Масло коровье.

Масло приготовляется сбиваніемъ или мзъ молока (прѣснаго или кислаго), или изъ прѣсныхъ и кислыхъ сливокъ. Во всѣхъ сортахъ такого масла находится вода, нѣкоторое количество бѣлковыхъ веществъ; въ сортахъ кислыхъ—свободныя кислоты. Въ соленыхъ маслахъ—поваренная соль. Топленое масло, неподмѣшанное, состоитъ изъ одного жира, съ прибавкою иногда соли. Жиръ молока отличается отъ другихъ животныхъ жировъ (сала, рыбьяго, тю-

леньяго жира и проч.) и отъ растительныхъ маслъ тѣмъ, что, кромѣ глицеридовъ высшихъ жирныхъ кислотъ: стеариновой, пальмитиновой и олеиновой (92—94%), содержитъ еще глицериды кислотъ масляной, капроновой, каприловой и каприновой (6—8%).

Масло лѣтнее желтаго цвѣта; зимнее, отъ сухого корма — бѣлаго цвѣта, обыкновенно подкрашивается шафраномъ, куркумою, морковнымъ сокомъ или особою краскою „аннато".

Какъ очень цѣнный товаръ, масло многообразно фальсифицируется. Легче открываемыя и рѣже прибавляемыя вещества будутъ: вода, творогъ, соль, мука—къ нетопленымъ масламъ; соль, разваренный протертый картофель—къ топленому маслу. Несравненно труднѣе распознается весьма часто практикующаяся прибавка сала. Весьма нерѣдко сала въ маслѣ бываетъ до $^3/_4$ его и болѣе, причемъ къ нетопленому маслу эта прибавка дѣлается во время самаго сбиванія: растопленное и очищенное, наиболѣе легкоплавкое, внутреннее сало вливается въ маслобойку и сбивается съ молокомъ. По Межъ-Мурье очищенное сало предварительно отпрессовывается отъ труднѣе плавящагося тристеарина и на поддѣлку идетъ олеомаргаринъ, плавящійся при 20—22° Ц. Такое поддѣльное масло по вкусу, внѣшнему виду и другимъ свойствамъ, кромѣ легкой порчи, очень мало отличается отъ настоящаго.

Русское топленое масло весьма часто, особенно въ мелочной продажѣ, представляетъ изъ себя смѣсь сала съ растительнымъ[1]) (подсолнечнымъ) масломъ, куда только для запаха прибавляется немного коровьяго масла.

При анализѣ почти исключительно обращаютъ вниманіе на одну только примѣсь сала (другія прибавки открываются попутно), при чемъ пользуются или способомъ Генера, или, наичаще, способомъ Рейхарта—Мейсля. Общій недостатокъ всѣхъ этихъ методовъ тотъ, что % содержаніе составныхъ частей въ настоящемъ коровьемъ маслѣ, вѣзависимости отъ породы и индивидуальныхъ свойствъ коровъ, отъ корма и другихъ причинъ, колеблется въ довольно широкихъ предѣлахъ и подбавка сала въ количествѣ 10—20% часто не выведетъ состава масла изъ границъ. Но такими „малыми" прибавками фальсификаторы обыкновенно не занимаются (не стоитъ

[1]) За границей фальсифицируется кокосовымъ, хлопчатниковымъ, сезамнымъ масломъ и масломъ изъ земляныхъ орѣховъ.



портить), а наичаще, какъ выше говорено, готовятъ масло почти цѣликомъ изъ суррогатовъ.

Для анализа по тому или другому способу проба масла сначала расплавляется въ стаканчикѣ въ горячей водѣ или въ не сильно нагрѣтомъ сушильномъ шкафу (не выше 50°), при чемъ вода, соли, казеинъ и разнаго рода примѣси осѣдаютъ на дно, жиръ же всплываетъ наверхъ прозрачнымъ слоемъ. Ему даютъ хорошенько отстояться, освѣтлиться. Затѣмъ его осторожно сливаютъ и фильтруютъ въ другой стаканчикъ чрезъ сухой бумажный фильтръ, вложенный въ нагрѣваемую паромъ или горячею водою воронку, или, если можно, фильтруютъ въ томъ же нагрѣтомъ шкафу. Маслу даютъ охладиться и затвердѣть.

Стаканчикъ съ масломъ и коротенькой палочкой взвѣшиваютъ, палочкой понемногу вынимаютъ масло изъ стаканчика и перекладываютъ въ небольшую круглодонную фарфоровую чашку и опять взвѣшиваютъ. Послѣ нѣсколькихъ перекладываній удается отложить, болѣе или менѣе точно (до милиграммовъ), 5 граммовъ масла. Въ чашечку прибавляютъ 50 куб. с. 80% спирта, кусочекъ ѣдкаго кали въ 2 гр. и, помѣстивши чашечку на горячую воду, нагрѣваютъ такъ, чтобы спиртъ не закипѣлъ, и до тѣхъ поръ, пока кали и жиръ вполнѣ растворятся, не останется капелекъ и блестокъ жира. При этомъ происходитъ обмыливаніе: жирныя кислоты образуютъ соли со щелочью, глицеринъ же выдѣляется. Конецъ обмыливанія узнается по тому, что капля воды въ этой смѣси не производитъ помутнѣнія. Послѣ этого нѣсколько усиливаютъ нагрѣваніе и даютъ спирту улетучиться с п о л н а (узнаютъ по запаху).

Полужидкое, густое мыло растворяютъ при нагрѣваніи въ 50 куб. с. воды, переливаютъ въ колбочку въ 300 куб. с., чашку обмываютъ туда-же еще 50-ю куб. с. воды, въ колбу прибавляютъ 40 куб. с. слабой сѣрной кислоты (1 : 10) и, соединивши колбочку съ холодильникомъ, подвергаютъ летучія кислоты отгонкѣ. Такъ какъ выдѣлившіяся отъ сѣрной кислоты и расплавившіяся жирныя кислоты плаваютъ на поверхности сплошнымъ слоемъ, то обыкновенно происходитъ перегрѣваніе: жидкость кипитъ толчками, легко перебрасывается въ холодильникъ и пріемникъ. Для предохраненія отъ перегрѣванія совѣтуютъ бросать въ колбу маленькій кусочекъ пемзы. Но часто это средство не спасаетъ. Поэтому лучше кол-

бочку заткнуть пробкой съ двумя отверстіями; чрезъ одно пропущена загнутая подъ острымъ угломъ и оканчивающаяся тотчасъ подъ пробкой стеклянная пароотводная трубка (въ холодильникъ), а чрезъ другое отверстіе—доходящая до самаго дна колбы трубочка, по которой постоянно въ колбу вгоняется (изъ аспиратора и т. п.) мелкими пузырьками воздухъ.

Отгоняютъ 110 куб. с. въ колбочку съ длинной шейкой и съ двумя марками: 100 и 110 куб. с.; отгонка продолжается $^1/_2$ часа. При этомъ съ водянымъ паромъ перегоняется не только масляная кислота ($t^0$ к.=162$^0$), но даже часть нерастворимыхъ въ водѣ кислотъ, которыя плаваютъ на поверхности въ видѣ бѣлыхъ пластинокъ. Чтобы освободиться отъ нихъ, перегонъ (110 куб. с.) изъ колбочки переливаютъ въ стаканчикъ и отфильтровываютъ въ ту же колбочку чрезъ сухой фильтръ ровно 100 куб. с. Переливши опять въ стаканчикъ и прибавивши 3—4 капли фенолфталеина, титруютъ $^1/_{10}$ норм. щелочью (KOH или $BaH_2O_2$) до розоваго окрашиванія. Число куб. с. потраченной на титрованіе щелочи увеличиваютъ на $^1/_{10}$ (изъ 110 куб. с. отфильтровано 100). На 5 gr. чистаго, неподдѣльнаго масла децинормальной щелочи идетъ отъ 23,3 до 34,1 куб. с.

Для полученія согласныхъ результатовъ нужно точно соблюдать всѣ данныя выше указанія относительно количества масла, прибавляемой воды, кислоты и пр. и все же результаты получаются не всегда согласные, особенно въ томъ случаѣ, если не былъ удаленъ весь спиртъ, который съ жирными кислотами можетъ образовать летучіе эѳиры. Болѣе надежные результаты получаются, если обмыливаніе производить въ глицериновомъ растворѣ (Leffmann Beam). По этому способу къ 5 gr. масла (точно) въ колбочкѣ, вмѣстимостью 300 куб. с., прибавляютъ 20 gr. глицерина и 2 куб. с. насыщеннаго раствора ѣдкаго натра (100 gr. NaOH растворяютъ въ 100 куб. с. воды и послѣ отстаиванія сливаютъ прозрачную жидкость). Смѣсь нагрѣваютъ на маленькомъ пламени при постоянномъ побалтываніи до кипѣнія, которое сопровождается сильнымъ вспѣниваніемъ. Какъ скоро испарится вся вода (минутъ чрезъ 5—8) и жидкость станетъ вполнѣ прозрачной, омыливаніе совершилось. Нагрѣваютъ еще нѣсколько времени, поворачивая колбочку такъ, чтобы собрать вмѣстѣ всѣ частички по стѣнкамъ колбочки. Затѣмъ смѣси даютъ охладиться до 80—90$^0$, прибавляютъ 90 граммовъ



воды, нагрѣтой до 80—90$^0$, при чемъ обыкновенно сейчасъ же получается прозрачный растворъ мыла; иногда же приходится нагрѣвать на водяной банѣ до полнаго растворенія. Послѣ этого прибавляютъ 50 куб. с. слабой сѣрной кислоты (25 куб. с. крѣпкой въ 1 L.) и кусочекъ пемзы, затыкаютъ пробкой со вставленной въ нее газоотводной трубкой, изогнутой наподобіе лебединой шеи; концы трубки сточены сильно наискось (высота ея 20 сант., ширина просвѣта—6 mm.) и подвергаютъ отгонкѣ въ теченіи $^1/_2$ часа. Остальное—какъ описано выше.

По Генеру для опредѣленія количества нерастворимымъ кислотъ 2—3 gr. масла отвѣшиваютъ и обмыливаютъ 2 gr. KOH въ присутствіи 50 к. с. спирта совершенно такъ же, какъ по Рейхерту. Густую массу, по удаленіи спирта, растворяютъ въ 100—150 к. с. воды, переливаютъ въ стаканчикъ, разлагаютъ мыло слабой соляной (или сѣрной) кислотой, нагрѣваютъ стаканчикъ до тѣхъ поръ, чтобы выдѣлившіяся кислоты расплавились и собрались на поверхности прозрачнымъ слоемъ; тогда ихъ переливаютъ на высушенный заранѣе при 100$^0$, взвѣшанный и наполненный до половины горячею водою фильтръ, помѣщенный въ нагрѣваемой воронкѣ (спиралью, нагрѣваемою паромъ). Фильтръ діаметромъ 12—13 сант. долженъ быть приготовленъ изъ очень плотной шведской бумаги, чтобы жидкость проходила чрезъ него свѣтлая. Кислоты промываютъ кипящею водою изъ промывалки, направляя струю воды такъ, чтобы кислоты сильно перемѣшивались съ водою, и чтобы вода изъ воронки никогда не стекала вполнѣ, а подъ слоемъ кислотъ всегда оставалась вода примѣрно на $^1/_3$—$^1/_4$ высоты. Промываютъ до полнаго исчезновенія кислотности. Чтобы отмыть вполнѣ трудно растворимыя капроновую, каприновую и каприловую кислоты, всего требуется не менѣе 2 литровъ воды.

Когда промываніе окончено, воронку съ не вполнѣ стекшею водою опускаютъ въ стаканъ съ холодной водою, даютъ жирнымъ кислотамъ охладиться и застыть, вынимаютъ воронку изъ воды, даютъ водѣ вполнѣ стечь, вынимаютъ фильтръ съ кислотами изъ воронки, осушаютъ пропускною бумагою, помѣщаютъ въ стаканчикъ и сушатъ до постояннаго вѣса при 100$^0$. Въ чистомъ коровьемъ маслѣ нерастворимыхъ кислотъ не болѣе 89%, въ салѣ—95,5%; разность 6,5%. Если найденная разность R будетъ меньше 6,5, то количество прибавленнаго сала X можно вычислить изъ уравненія: X : 100=R : 6,5.

Результаты могутъ быть только приблизительными потому, что количество нерастворимыхъ кислотъ въ коровьемъ маслѣ неодинаково; по Генеру оно колеблется между 87—88%, по другимъ доходитъ до 90%.

Опредѣленіе другихъ составныхъ частей производится такъ: Для опредѣленія **воды** въ тарированную плоскую чашечку или стаканчикъ кладутъ gr. 10 прокаленной пемзы, 3—5 gr. масла и взвѣшиваютъ; затѣмъ сушатъ при 100° въ сушильномъ шкафу, лучше—въ вакуумъ-аппаратѣ, до постояннаго вѣса, отъ времени до времени перемѣшивая массу. Во избѣжаніе окисленія и привѣса сушеніе не должно продолжаться очень долго.

Для опредѣленія **казеина, молочнаго сахара и минеральныхъ** веществъ 5—10 или болѣе граммовъ масла, при частомъ помѣшиваніи, нагрѣваютъ въ сушильномъ шкафу при 100° или на водяной банѣ для удаленія большей части воды; жиръ, по охлажденіи, растворяютъ въ смѣси абсолютнаго спирта и эѳира, нерастворимый остатокъ собираютъ на высушенномъ при 100° и взвѣшенномъ фильтрѣ, и начисто промываютъ эѳиромъ.

Эѳирно-спиртовой растворъ доводятъ до опредѣленнаго объема, берутъ часть въ колбочку, отгоняютъ спиртъ и эѳиръ, сушатъ въ струѣ водорода при 100° и взвѣшиваютъ **жиръ**.

Остатокъ на фильтрѣ тщательно промываютъ водою, фильтратъ выпариваютъ досуха, снова растворяютъ въ водѣ, нерастворившійся остатокъ переносятъ на тотъ же фильтръ и снова все промываютъ водою. Фильтръ съ остаткомъ послѣ промыванія высушиваютъ и взвѣшиваютъ = **казеинъ + минеральныя вещества**. Затѣмъ его сжигаютъ въ платиновомъ тиглѣ, смачиваютъ углеаммiачною солью, вновь осторожно прокаливаютъ и опредѣляютъ **золу**, а по разности—**казеинъ**.

Водный растворъ дѣлятъ на двѣ части. Въ одной выпариваніемъ и осторожнымъ прокаливаніемъ опредѣляютъ **поваренную соль** (точнѣе—опредѣляютъ количество хлора въ растворѣ азотнокислымъ серебромъ, а по хлору опредѣляютъ NaCl). Соли въ соленомъ маслѣ не должно быть болѣе 2%. Въ другой половинѣ раствора опредѣляютъ **сахаръ** титрованіемъ фелинговою жидкостью. Въ среднемъ молочнаго сахара бываетъ $^1/_2$%.

Точнѣе казеинъ опредѣляется, если 5—10 gr. масла обработать смѣсью алкоголя и эѳира, а остатокъ сжечь по Кьельдалю,



опредѣлить азотъ и по азоту вычислить количество казеина умноженіемъ на 6,37. Казеина въ нетопленомъ маслѣ бываетъ 0,75%, max. 1%. Бо́льшія количества указываютъ на намѣренную прибавку творога.

**Мука, картофель** открываются при помощи микроскопа и по окрашиванію іодомъ въ остаткѣ отъ обработки масла смѣсью безводнаго спирта и эѳира. Количественно опредѣляется, если этотъ остатокъ собрать на высушенномъ и взвѣшенномъ фильтрѣ, послѣ промыванія и высушиванія опредѣлить вѣсъ и вычесть количество казеина и золы.

**Открытіе консервирующихъ веществъ.**

**Борная кислота** и ея соли: 10—20 гр. масла обрабатываютъ эѳиромъ, остатокъ озоляютъ съ прибавкою соды и въ золѣ открываютъ борную кислоту, какъ въ молокѣ (стр. 210).

**Салициловая кислота.** Къ 4 куб. с. 20-градуснаго спирта въ пробиркѣ прибавляютъ 2—3 капли слабаго раствора $FeCl_3$, примѣрно 2 гр. масла и взбалтываютъ; въ присутствіи салициловой кислоты—фіолетовое окрашиваніе нижняго слоя.

**Формалинъ.** 50 гр. масла смѣшиваютъ съ 50 куб. с. воды и въ большой колбѣ подвергаютъ перегонкѣ съ водянымъ паромъ (рис. 21), собираютъ 10 куб. с. дестиллята и въ части его пробуютъ фуксиносѣрнистой кислотой, какъ при молокѣ. Къ другой части дестиллята прибавляютъ амміака въ избыткѣ и выпариваютъ. Въ присутствіи формалина получаются характерные кристаллы гексаметиленъ-тетрамина.

**Плавиковая кислота.** Въ большую колбу, снабженную обратнымъ холодильникомъ, помѣщаютъ 50 gr. масла, 50 куб. с. воды и въ теченіе $^1/_2$ часа по трубкѣ, проведенной до дна, впускаютъ паръ изъ парообразователя. Водной жидкости даютъ охладиться и отстояться, отфильтровываютъ; къ фильтрату прибавляютъ известковаго молока до сильно щелочной реакціи, отфильтровываютъ осадокъ, высушиваютъ его и испытываютъ на фторъ, какъ при молокѣ.

## Сыръ.

Главное вещество сыра—казеинъ. Но, смотря потому, изъ чего сыръ приготовленъ—изъ сливокъ, цѣльнаго молока или снятого,

полуснятого, а также — отъ какихъ животныхъ взяты эти матеріалы (коровы, козы, овцы, оленя и т. п.), сыры содержатъ жира одни вдвое болѣе или столько же, а другіе втрое—вчетверо меньше, чѣмъ казеина, почему и различаются пережиренные, жирные, полужирные и тощіе сыры; по консистенціи—твердые и мягкіе.

Кромѣ того, въ сыры въ небольшихъ количествахъ входятъ бывшіе въ молокѣ альбуминъ, молочный сахаръ и минеральныя соли; нарочно прибавляются при самомъ приготовленіи соль, краски; образуются при созрѣваніи: пептоны, альбумоза, молочная и масляная кислоты, амиды (лейцинъ, тирозинъ), амміакъ и др.

Фальсифицированные сыры содержатъ иногда гипсъ, мѣлъ, крахмалъ (картофель), маргаринъ. Отъ посуды и упаковки попадаютъ въ сыры: мѣдь, желѣзо, свинецъ, цинкъ.

Пробы для анализа берутъ изъ средины сыра (не корку): изъ большихъ сыровъ—особымъ пробникомъ, мелкіе сыры разрѣзаютъ ножемъ или берутъ въ анализъ цѣликомъ.

Для приведенія въ однородное состояніе твердые сыры истираютъ на теркѣ, мягкіе—въ ступкѣ. Наиболѣе затруднительно получить однородную массу изъ жирныхъ, сильно ноздреватыхъ сыровъ, содержащихъ жидкости въ своихъ пустотахъ. Проба для такихъ сыровъ должна быть взята не менѣе, какъ въ 300—400 гр. (1 фунтъ).

Для опредѣленія воды, 3—5 гр. измельченнаго сыра во взвѣшенной платиновой или фарфоровой чашкѣ тщательно перемѣшиваютъ съ 20—30 гр. прокаленнаго песка и сушатъ, перемѣшивая отъ времени до времени, при 100—105° въ шкафу, лучше—въ вакуумаппаратѣ.

Опредѣленіе жира. 3—5 гр. измельченнаго сыра помѣщаютъ въ ступкѣ, на дно которой насыпано 20—30 гр. прокаленнаго песка. Ступку ставятъ въ шкафъ, нагрѣваемый паромъ, и сушатъ часа два. По охлажденіи тщательно растираютъ сыръ съ пескомъ, переносятъ въ бумажную гильзу Сокслетовскаго аппарата, (стр. 148), остатки изъ ступки смываютъ эѳиромъ, извлекаютъ жиръ въ теченіе 4 часовъ. Затѣмъ массу изъ гильзы выбрасываютъ въ ступку, перетираютъ еще разъ и опять переносятъ въ гильзу для



экстракціи часа на два. Въ экстрактѣ опредѣляютъ жиръ, какъ на стр. 150.

Для опредѣленія бѣлковыхъ веществъ 1—2 гр. сыра сжигаютъ по Кьельдалю и вычисляютъ по азоту, какъ при молокѣ.

Для опредѣленія свободныхъ кислотъ 10 гр. измельченнаго сыра нѣсколько разъ кипятятъ съ водою, водные экстракты фильтруютъ, доводятъ до опредѣленнаго объема и въ опредѣленной части титруютъ $^1/_{10}$ норм. щелочью съ фенолъ-фталеиномъ. 1 куб. с. $^1/_{10}$ норм. щелочи отвѣчаетъ 9 mg. молочной кислоты.

Поваренная соль опредѣляется въ другой части водной вытяжки осажденіемъ (или титрованіемъ) азотнокислымъ серебромъ.

Зола опредѣляется весьма осторожнымъ нагрѣваніемъ, а потомъ прокаливаніемъ 5—10 гр. сыра въ платиновой чашкѣ. Остальное, какъ при молокѣ.

Примѣси: мука, картофель открываются іодомъ въ обезжиренномъ остаткѣ. Для количественнаго опредѣленія крахмалъ переводятъ въ мальтозу и глюкозу, и опредѣляютъ фелинговою жидкостью, какъ при кормовыхъ веществахъ.

Гипсъ, мѣлъ открываются при изслѣдованіи золы. Зола не фальсифицированнаго сыра состоитъ только изъ поваренной соли и фосфорнокислаго кальція.

Цинкъ, мѣдь, свинецъ, желѣзо опредѣляются въ золѣ.

## Вода.

Въ виду чрезвычайно важнаго значенія воды для здоровья человѣка и животныхъ, а по внѣшнему виду не всегда можно вывести заключеніе о ея доброкачественности,—химическое изслѣдованіе питьевой воды является почти обязательнымъ. Не менѣе важно изслѣдованіе воды и для техники. Наиболѣе важныя данныя въ смыслѣ годности воды для питья даютъ: 1) опредѣленіе ея внѣшнихъ физическихъ свойствъ (прозрачность, цвѣтъ, отсутствіе запаха, температура); 2) содержаніе неорганическихъ и органическихъ веществъ.

Взятіе пробы. Вода, назначенная для изслѣдованія, наливается въ прозрачную стеклянную бутыль, лучше всего—съ пришлифованной пробкой. Бутыль должна быть совершенно чистой

и, передъ взятіемъ пробы, ополоснута раза 2—3 водой, подлежащей изслѣдованію. Затѣмъ вода въ нее наливается почти до самой пробки, деревянная пробка запечатывается сургучемъ, а стеклянная обвязывается бумагой, пузыремъ или пергаментомъ. Если вода берется насосомъ или доставляется трубами, то передъ отобраніемъ пробы слѣдуетъ первыя порціи воды спустить и собирать только слѣдующія. Двухъ литровъ воды обыкновенно бываетъ достаточно для наиболѣе важныхъ опредѣленій; для подробнаго анализа нужно цѣлое ведро.

Изслѣдованіе физическихъ свойствъ воды.

Для опредѣленія цвѣта, воду наливаютъ въ длинную (20—30 ст.) пробирку или цилиндръ съ тонкимъ дномъ изъ безцвѣтнаго стекла и смотрятъ сверху. Лучше для сравненія поставить рядомъ другой такой же сосудъ, наполненный дестиллированной водой. Гуминовыя вещества придаютъ водѣ желтый или желтобурый цвѣтъ, неисчезающій при стояніи; глина окрашиваетъ въ желтоватый или зеленоватый цвѣтъ; закись желѣза при стояніи обыкновенно выдѣляется въ видѣ красновато-бураго осадка, а углекислая известь—въ видѣ бѣлой мути.

Опредѣленіе взвѣшенныхъ въ водѣ веществъ производится фильтрованіемъ отмѣреннаго количества воды черезъ высушенный до постояннаго вѣса и взвѣшенный фильтръ. Фильтръ съ оставшимся на немъ осадкомъ высушиваютъ до постояннаго вѣса и взвѣшиваютъ.

Для того, чтобы лучше распознать запахъ воды, ее нагрѣваютъ въ колбѣ, при побалтываніи, до 40°—50°. Запахъ нагрѣтой до этой температуры воды выступаетъ особенно явственно.

Проба на вкусъ производится съ водой, охлажденной до 10—12° С.

При отбираніи пробы воды замѣчаютъ ея температуру и температуру наружнаго воздуха, что даетъ представленіе о глубинѣ, съ которой идетъ вода.

## Химическое изслѣдованіе воды.

Вода при стояніи легко можетъ измѣняться: закись желѣза переходитъ въ окись, растворенные кислородъ и углекислота выдѣляются, азотная, азотистая кислоты и амміакъ переходятъ другъ въ друга подъ вліяніемъ ферментовъ. Это обстоятельство заставляетъ производить нѣкоторыя опредѣленія по возможности въ тотъ же день, какъ взята вода. Особенно важно качественно испытать воду на присутствіе въ ней азотной, азотистой кислоты и амміака.



Для качественной пробы на азотную кислоту чаще всего пользуются бруциномъ и дифениламиномъ. Пробу производятъ такъ: палочкой берутъ каплю испытуемой воды, прибавляютъ 2 капли насыщеннаго раствора бруцина и по смѣшеніи прибавляютъ 5—10 капель крѣпкой сѣрной кислоты Если вода содержитъ много (0,2—0,4 гр. на 1000) азотной кислоты, то получается красное или розовое окрашиваніе, довольно скоро переходящее въ желтое. Если же окраска не появляется, то значитъ или азотная кислота отсутствуетъ, или ея очень мало. Въ такомъ случаѣ повторяютъ пробу съ твердымъ остаткомъ, получающимся при выпариваніи воды досуха.

Проба съ дифениламиномъ производится такъ: къ 1 к. с. испытуемой воды прибавляютъ въ бѣлой чашкѣ нѣсколько зернышекъ дифениламина и 1 к. с. чистой крѣпкой сѣрной кислоты. Если вода содержитъ не менѣе $\frac{1}{100000}$ ч. $N_2O_5$, то получается тотчасъ синее окрашиваніе.

Качественную пробу на азотистую кислоту производятъ посредствомъ смѣси іодистаго цинка съ крахмальнымъ клейстеромъ. Вода, содержащая азотистую кислоту, по прибавленіи нѣсколькихъ капель этого реактива и небольшого количества разбавленной сѣрной кислоты даетъ синее окрашиваніе. Такъ какъ синее окрашиваніе можетъ появиться отъ окисленія іодистаго водорода воздухомъ при содѣйствіи свѣта, то при произведеніи пробы должно защищать пробирку отъ прямого солнечнаго свѣта и дожидаться окрашиванія не долѣе 15 минутъ; если въ это время жидкость не посинѣла, то азотистой кислоты нѣтъ. Погрѣшности могутъ произойти здѣсь въ случаѣ нахожденія большого количества солей окиси желѣза, которыя также выдѣляютъ іодъ изъ іодистаго водорода. Въ этихъ случаяхъ приходится для пробы на азотистую кислоту пользоваться метафенилендіаминомъ. Поступаютъ такъ: въ 20 к. с. воды вносятъ нѣсколько кристалловъ

хлористо-водородной соли метафенилендіамина (которые не должны имѣть красноватаго цвѣта) и прибавляютъ 6—7 куб. с. крѣпкой сѣрной кислоты. Въ присутствіи азотистой кислоты появляется желтое или желтобурое окрашиваніе.

Во всѣхъ случаяхъ при пробѣ на $HNO_3$ и $HNO_2$ прибавляемая сѣрная кислота не должна содержать ни малѣйшихъ слѣдовъ ни азотной, ни азотистой кислотъ, въ чемъ убѣждаются пробой съ тѣми же реактивами. Если въ сѣрной кислотѣ окажутся кислоты азота, то для ихъ разрушенія сѣрную кислоту слѣдуетъ нагрѣть съ сѣрнокислымъ аммоніемъ.

Амміакъ открываютъ посредствомъ реактива Несслера. Для пробы берутъ 100—150 к. с. испытуемой воды, прибавляютъ $^1/_2$ к. с. чистаго ѣдкаго натра (или КОН) даютъ собраться на дно осадку и прибавляютъ 10 — 15 капель реактива. Если жидкость содержитъ амміакъ, то появляется желтое окрашиваніе или оранжевый осадокъ. Прибавленіе щелочи передъ прилитіемъ реактива имѣетъ цѣлью удалить окись желѣза и магнезію, которыя дали бы съ реактивомъ Несслера буроватый осадокъ и при отсутствіи амміака.

Опредѣленіе твердаго остатка производится выпариваніемъ на водяной банѣ 200—250 к. с. воды во взвѣшенной платиновой чашечкѣ. Чтобы воспрепятствовать попаданію въ чашку пыли, надъ чашкой на штативѣ помѣщается большая воронка, обращенная широкимъ отвертіемъ книзу. Послѣ того какъ вся вода выпарена, чашку снимаютъ съ водяной бани, тщательно вытираютъ наружную поверхность и остатокъ высушиваютъ въ воздушной банѣ. Относительно температуры, при которой слѣдуетъ производить сушку, существуетъ разногласіе. Если сушеніе производится при 100°, то въ твердый остатокъ войдетъ нѣкоторое количество гигроскопической воды, ибо нѣкоторыя соли, какъ напр., гипсъ, не отдаютъ при этой температурѣ воду; если же температуру повысить до 140—180°, то часть органическихъ веществъ можетъ разложиться и улетѣть. Поэтому лучше твердый остатокъ сначала высушить до постояннаго вѣса при 100°, а потомъ вновь сушить при 180°.

Потеря при прокаливаніи. Остатокъ отъ выпариванія осторожно прокаливаютъ на голомъ огнѣ. При этомъ органическія вещества сгораютъ, азотно-кислыя, азотисто-кислыя и амміачныя



соли разлагаются; отчасти разлагаются и хлористые металлы съ образованіемъ основныхъ солей, а углекислыя соли переходятъ въ окиси. Для избѣжанія этихъ потерь къ водѣ прибавляютъ точно опредѣленное количество чистой соды, отчего хлористые магній и кальцій переходятъ въ углекислые, а хлоръ переходитъ къ натрію и не теряется. Послѣ же прокаливанія остатокъ смачиваютъ растворомъ углекислаго аммонія для переведенія окисей въ углекислыя соли и вновь очень слабо прокаливаютъ, водя горѣлку взадъ и впередъ подъ чашкой. Затѣмъ чашку съ остаткомъ охлаждаютъ въ эксикаторѣ и взвѣшиваютъ.

Во время прокаливанія слѣдуетъ обращать вниманіе на измѣненіе цвѣта. Если бѣлый цвѣтъ солей не измѣняется, то это указываетъ на отсутствіе органическихъ веществъ; если же бѣлый цвѣтъ переходитъ сначала въ бурый, а потомъ опять въ бѣлый, то это служитъ вѣрнымъ признакомъ присутствія органическихъ веществъ.

Опредѣленіе жесткости. Жесткость обусловливается присутствіемъ солей кальція и магнія, которые могутъ быть соединены съ сѣрной, азотной и угольной кислотой. Соли первыхъ двухъ кислотъ растворимы сами по себѣ, а соли угольной кислоты переходятъ въ растворъ только въ присутствіи избытка угольнаго ангидрида. Такъ какъ при кипяченіи воды послѣдній удаляется, то и углекислыя соли кальція и магнія при этомъ выдѣляются, вслѣдствіе этого вода, въ которой были онѣ въ растворѣ, становится послѣ кипяченія менѣе жесткой. Такимъ образомъ различаютъ общую жесткость воды, производимую всѣми солями кальція и магнія, 2) постоянную, зависящую только отъ присутствія азотно-кислыхъ и сѣрно-кислыхъ солей, и 3) временную, обусловливаемую углекислыми кальціемъ и магніемъ.

Опредѣленіе жесткости по способу Кларка производится титрованіемъ воды при помощи спиртового мыльнаго раствора, который приливается до образованія пѣны, не исчезающей въ теченіе 5 минутъ послѣ взбалтыванія. Способъ основанъ на томъ, что щелочное мыло съ солями кальція и магнія вступаетъ въ обмѣнное разложеніе и образуетъ нерастворимыя известковыя и магнезіальныя мыла, которыя не даютъ пѣны при взбалтываніи. Жесткость воды выражается въ французскихъ или нѣмецкихъ

градусахъ; французскій градусъ=1 грамму $CaCO_3$ въ 100 литрахъ воды; нѣмецкій=1 грамму CaO въ 100 литрахъ воды. Соотношеніе между этими градусами такое: $1^0$ нѣмецкій=$1{,}79^0$ французск.

Для опредѣленія жесткости воды пользуются титрованнымъ растворомъ мыла, 45 к. с. котораго отвѣчаютъ точно $12^0$ (нѣмецк.) жесткости. Для приготовленія мыльнаго раствора берутъ около 20 гр. марсельскаго мыла, настроганнаго мелкими стружками, и при нагрѣваніи растворяютъ его въ 1 литрѣ 56% спирта. Полученный мутный растворъ фильтруютъ и опредѣляютъ его титръ по азотно-кислому барію (0,559 гр. Ba $(NO_3)_2$ на 1 литръ; 100 к. с. этого раствора соотвѣтствуютъ $12^0$ нѣмецк.) Установка титра мыльнаго раствора производится такимъ образомъ. Въ цилиндръ съ притертой пробкой, емкостью около 250 к. с., помѣщаютъ 100 к. с. раствора азотно-кислаго барія и затѣмъ изъ бюретки понемногу прибавляютъ растворъ мыла (сначала по 4—5 к. с., а потомъ меньше). Послѣ каждаго подливанія мыла цилиндръ сильно встряхиваютъ 6—8 разъ и кладутъ на бокъ. Затѣмъ наблюдаютъ, какъ скоро исчезаетъ пѣна. Прибавленіе мыльнаго раствора продолжаютъ до тѣхъ поръ, пока мелкая пѣна остается въ теченіе 5 минутъ.

Такъ какъ мыльный растворъ, приготовленный вышеуказаннымъ образомъ, значительно крѣпче того, который употребляется при опредѣленіи жесткости воды, то его разбавляютъ 56% спиртомъ до тѣхъ поръ, пока на 100 к. с. раствора азотно-кислаго барія не станетъ итти ровно 45 к. с. раствора мыла. Такимъ растворомъ производятъ титрованіе изслѣдуемой воды.

Если жесткость воды слишкомъ велика, т.-е. больше $12^0$ нѣм., то ее слѣдуетъ разбавить дестиллированной водой на половину или даже больше, однимъ словомъ, такъ, чтобы на 100 к. с. ея шло бы не больше 45 к. с. мыла.

Результаты изслѣдованія вычисляются по слѣд. таблицѣ.



| Куб. с. | Градусы. | Куб. с. | Градусы. | Куб. с. | Градусы. |
|---|---|---|---|---|---|
| 4 | 0,7 | 18 | 4,3 | 32 | 8,1 |
| 5 | 0,9 | 19 | 4,5 | 33 | 8,4 |
| 6 | 1,2 | 20 | 4,8 | 34 | 8,7 |
| 7 | 1,4 | 21 | 5,1 | 35 | 9,0 |
| 8 | 1,7 | 22 | 5,3 | 36 | 9,3 |
| 9 | 1,9 | 23 | 5,6 | 37 | 9,6 |
| 10 | 2,2 | 24 | 5,9 | 38 | 9,9 |
| 11 | 2,4 | 25 | 6,2 | 39 | 10,2 |
| 12 | 2,7 | 26 | 6,5 | 40 | 10,5 |
| 13 | 3,0 | 27 | 6,7 | 41 | 10,8 |
| 14 | 3,2 | 28 | 7,0 | 42 | 11,1 |
| 15 | 3,5 | 29 | 7,3 | 43 | 11,4 |
| 16 | 3,8 | 30 | 7,6 | 44 | 11,7 |
| 17 | 4,0 | 31 | 7,8 | 45 | 12,0 |

Такимъ образомъ находятъ общую жесткость.

Для опредѣленія постоянной жесткости берутъ 300—500 к. с. воды и кипятятъ ее въ теченіе $^1/_2$ часа въ большой колбѣ, постоянно замѣняя испаряющуюся воду дестиллированной водой для того, чтобы не выпалъ гипсъ; затѣмъ по охлажденіи добавляютъ дестиллированной водой до прежняго объема, отфильтровываютъ черезъ сухой фильтръ и титруютъ мыльнымъ растворомъ.

Результаты титрованія вычисляются, какъ указано выше.

При большомъ количествѣ магнезіальныхъ солей жесткость воды, опредѣленная титрованіемъ при помощи мыльнаго раствора, часто бываетъ менѣе дѣйствительной. Это зависитъ отъ того, что магнезіальныя соли жирныхъ кислотъ плаваютъ на поверхности и придаютъ послѣдней видъ пѣны. Такъ какъ эти магнезіальныя соли растворимы въ большомъ количествѣ воды, то вѣрные ре-

зультаты въ такомъ случаѣ можно получить, разбавивъ предварительно воду раза въ 2—3.

Вообще слѣдуетъ сказать, что опредѣленіе жесткости титрованіемъ представляетъ выгоду только въ случаѣ цѣлаго ряда опредѣленій; когда же предстоитъ сдѣлать одно—два опредѣленія, то проще опредѣлить кальцій и магній обычнымъ вѣсовымъ способомъ. Для этого выпариваютъ до небольшого объема 500—1000 к. с. воды, подкисляютъ HCl и при кипяченіи прибавляютъ амміака. Если образуется осадокъ гидрата окиси желѣза и алюминія, то его отфильтровываютъ, а затѣмъ осаждаютъ кальцій щавелевокислымъ аммоніемъ, а въ фильтратѣ отъ него опредѣляютъ магній въ видѣ фосфорно-кислой амміак-магнезіи (стр. 108 и 109, I).

Для вычисленія градусовъ жесткости по найденному вѣсовымъ путемъ количеству CaO и MgO, помножаютъ количество MgO на 1,4., т.-е. замѣняютъ магнезію эквивалентнымъ количествомъ извести. Полученное произведеніе прибавляютъ къ найденному количеству окиси кальція и затѣмъ сумму перечисляютъ на градусы.

Вѣсовой способъ опредѣленія жесткости воды имѣетъ то преимущество передъ способомъ Кларка, что тутъ мы узнаемъ отдѣльно содержаніе извести и магнезіи, между тѣмъ, какъ при титрованіи мыльнымъ растворомъ мы не имѣемъ возможности опредѣлить отдѣльно количества различныхъ солей; опредѣляя же сумму, мы высчитываемъ совершенно условно или только на CaO, или на $CaCO_3$, какъ будто бы магнезіальныхъ солей совсѣмъ не было.

Опредѣленіе хлора можетъ быть произведено или вѣсовымъ, или объемнымъ способомъ.

Въ первомъ случаѣ 500—1000 куб. с. воды въ фарфоровой чашкѣ выпариваютъ до небольшого объема (отнюдъ не досуха) въ помѣщеніи, свободномъ отъ паровъ соляной кислоты. Отфильтровываютъ отъ выдѣлившихся углекислыхъ солей чрезъ маленкій фильтръ, чашку и фильтръ промываютъ малыми количествами кипящей воды и осаждаютъ хлоръ азотнокислымъ серебромъ, какъ на стр. 189, I.

Опредѣленіе хлора титрованіемъ производится растворомъ азотнокислаго серебра въ присутствіи нейтральнаго хромокислаго калія.

Если вода при прибавленіи $AgNO_3$ даетъ явный хлопчатый осадокъ, то ее можно прямо титровать безъ предварительнаго сгущенія. Для опредѣленія хлора въ такой водѣ достаточно взять



100 к. с. Если же при качественной пробѣ получается только муть, то воды берутъ 500 к. с., выпариваютъ до небольшого объема и затѣмъ титруютъ. Особенное вниманіе при объемномъ опредѣленіи хлора слѣдуетъ обращать на то, чтобы титруемая жидкость была нейтральна. Нѣкоторая щелочность не такъ вредитъ, какъ даже слабая кислотность.

Такъ какъ нѣкоторыя органическія вещества осаждаютъ серебро, то въ случаѣ присутствія ихъ въ водѣ лучше всего ихъ удалить прокаливаніемъ, т.-е. опредѣлять хлоръ въ твердомъ остаткѣ. Для разрушенія органическихъ веществъ можно также пользоваться хамелеономъ. Для этого къ водѣ, нагрѣтой до 100°, прибавляютъ хамелеонъ до тѣхъ поръ, пока не будетъ оставаться розовое окрашиваніе; для уничтоженія избытка хамелеона прибавляютъ одну-двѣ капли спирта. Затѣмъ, отфильтровавъ выдѣлившуюся $MnO_2$, фильтратъ титруютъ, предварительно нейтрализовавъ его.

Сѣрная кислота опредѣляется обыкновеннымъ способомъ, т.-е. осажденіемъ при помощи $BaCl_2$. При маломъ ея содержаніи берутъ 1000—2000 к. с. воды и выпариваютъ до небольшого объема. Осажденіе производится изъ кислаго (подкисл. HCl) раствора, нагрѣтаго до кипѣнія; подробности стр. 125, I.

Опредѣленіе органическихъ веществъ. Въ чистой природной водѣ обыкновенно находится лишь ничтожное количество органическихъ веществъ, которыя могутъ быть весьма различны по своимъ свойствамъ. Одни изъ нихъ очень легко летучи и улетаютъ при кипяченіи воды, другія нелетучи; одни легко окисляются, другія, какъ наприм., предѣльные углеводороды, нефть, окисляются въ высшей степени трудно.

Органическія вещества воды по происхожденію своему также неодинаковы: они могутъ являться остатками веществъ растительнаго происхожденія и животнаго. Первыя отличаются сравнительно малымъ содержаніемъ азота, а вторыя являются сравнительно болѣе богатыми въ этомъ отношеніи. Въ то время, какъ первыя съ гигіенической точки зрѣнія почти индифферентны, присутствіе вторыхъ дѣлаетъ воду въ большинствѣ случаевъ негодной для внутренняго употребленія.

Какихъ-либо способовъ, которые давали бы точное указаніе на происхожденіе органическихъ веществъ воды, мы въ настоящее

время не имѣемъ; только способъ опредѣленія альбуминоиднаго азота даетъ слабое на это указаніе *).

Для опредѣленія количества органическихъ веществъ въ водѣ употребляются 3 способа: по потерѣ въ вѣсѣ сухого остатка при прокаливаніи (см. выше), по возстановленію минеральнаго хамелеона и по элементарному анализу. Всѣ три способа не даютъ вполнѣ точныхъ цифръ, и степень ихъ точности различна. Выше упоминалось, что потеря въ вѣсѣ при прокаливаніи сухого остатка происходитъ не только отъ сгоранія органическихъ веществъ, но и отъ другихъ причинъ. Хамелеонъ же, съ одной стороны, окисляетъ не только одни органическія вещества, но и азотистокислыя соли, закись желѣза, соляную кислоту; съ другой стороны нѣкоторыя вещества имъ окисляются очень несовершенно, наприм., мочевина, сахаръ и др. Что же касается третьяго способа, элементарнаго анализа остатка, получаемаго при выпариваніи воды, то и этотъ способъ, хотя онъ и наиболѣе точенъ, не даетъ вполнѣ вѣрныхъ чиселъ, ибо часть органическихъ веществъ улетаетъ уже при выпариваніи.

Изъ этихъ 3-хъ способовъ наиболѣе употребителенъ способъ окисленія хамелеономъ.

Окисленіе органическихъ веществъ хамелеономъ можетъ производиться или въ кислой средѣ (способъ Кубеля), или въ щелочной (способъ Шульце). Какой изъ этихъ способовъ точнѣе, мнѣнія расходятся. Способъ Кубеля проще и даетъ болѣе согласные результаты, но при водѣ, содержащей много хлористыхъ металловъ, вслѣдствіе выдѣленія хлора, результаты получаются слишкомъ высокіе. Окисленіе по способу Шульце полнѣе.

Растворы, употребляемые при этомъ слѣдующіе:

1) Растворъ хамелеона $^1/_{100}$ нормальнаго: 0,32 — 0,34 gr. $KMnO_4$ растворяются въ 1 литрѣ воды и титръ точно устанавливается по щавелевой кислотѣ (слѣдующій растворъ) въ тѣхъ же условіяхъ, при которыхъ будетъ производиться опредѣленіе.

2) Растворъ щавелевой кислоты $^1/_{100}$ норм.$=0{,}63\ C_2H_2O_4 . 2H_2O$ въ литрѣ. (см. реактивы въ концѣ книги).

3) Разбавленная сѣрная кислота. Къ 300 к. с. воды прибавляютъ 100 к. с. чистой крѣпкой сѣрной кислоты и къ горячей

*) Chemisch-Technische Untersuchungsmethoden Lunge I. 805.



еще жидкости по каплямъ раствора хамелеона до тѣхъ поръ, пока не появится неисчезающее розовое окрашиваніе.

Опредѣленіе органическихъ веществъ по Шульце ведется такъ: 100 к. с. изслѣдуемой воды помѣщаютъ въ Эрленмейеровскую колбу, емкостью въ 300 к. с. и, прибавивъ 10 к. с. раствора хамелеона (№ 1), $^1/_2$ куб. с. раствора ѣдкаго натра (1 ч. чистѣйшаго NaOH въ 2 ч. воды), нагрѣваютъ на большомъ пламени до кипѣнія. Когда жидкость закипитъ, пламя регулируютъ такъ, чтобы жидкость ровно, спокойно кипѣла. Кипѣніе поддерживаютъ въ теченіе 10 минутъ. Затѣмъ, снявъ колбу съ огня, охлаждаютъ до 50—60°, прибавляютъ 5 к. с. сѣрной кислоты (№ 3) и тотчасъ 10 к. с. щавелевой кислоты (растворъ № 2) Черезъ нѣсколько минутъ, когда жидкость вполнѣ обезцвѣтится, избытокъ щавелевой кислоты титруютъ обратно хамелеономъ. Если изслѣдуемая вода (100 к. с.) обезцвѣчиваетъ больше 5 к. с. раствора хамелеона, то для полученія болѣе точныхъ цифръ слѣдуетъ соотвѣтственнымъ образомъ ее разбавить.

По Кубелю окисленіе органическихъ веществъ производится такъ: къ 100 куб. воды прибавляютъ 10 куб. с. хамелеона, 5 куб. с. сѣрной кислоты, нагрѣваютъ до кипѣнія и кипятятъ точно 5 минутъ. Если жидкость обезцвѣтилась, то прибавляютъ еще хамелеона и опять кипятятъ 5 минутъ и т. д. пока жидкость не пріобрѣтетъ неизчезающую окраску, что указываетъ на избытокъ хамелеона. Тогда для его уничтоженія прибавляютъ изъ бюретки 10 к. с. раствора щавелевой кислоты (№ 2), при чемъ растворъ обезцвѣчивается вслѣдствіе избытка щавелевой кислоты. Тогда ея избытокъ обратно титруютъ хамелеономъ до розоваго цвѣта. Если во время титрованія выдѣлится бурый осадокъ перекиси марганца, то это указываетъ на недостаточное количество сѣрной кислоты.

По условному разсчету, введенному Кубелемъ, принимаютъ, что 1 ч. $KMnO_4$ соотвѣтствуетъ 5 ч. органическаго вещества. Иногда же для характеристики воды указываютъ или количество граммовъ $KMnO_4$, или количество кислорода, потребное для окисленія органическихъ веществъ 1000 или 100000 ч. воды. По разсчету 1 литръ $^1/_{100}$ нормальнаго хамелеона содержитъ 0,316 gr. $KMnO_4$, что соотвѣтствуетъ 0,08 gr. дѣятельнаго (способнаго окислять) кислорода.

Опредѣленіе амміака въ водѣ чаще всего производится колориметрическимъ способомъ,—по окрашиванію при помощи реактива Несслера. Опредѣленіе ведется такъ: берутъ 2 цилиндра со стеклянными пробками, вмѣстимостью около 150 к. с. Въ одинъ цилиндръ наливаютъ изслѣдуемой воды 100 к. с., а въ другой такое же количество дестиллированной. Затѣмъ въ тотъ и другой цилиндръ прибавляютъ по 2—3 к. с. сегнетовой соли [1]) и столько же по каплямъ Несслерова реактива. Если въ изслѣдуемой водѣ находится амміакъ, то появляется желтое окрашиваніе. Тогда изъ бюретки по каплямъ прибавляютъ, при постоянномъ побалтываніи, къ дестиллированной водѣ растворъ хлористаго аммонія (0,315 гр. $NH_4Cl$ на 1000 к. с.) до тѣхъ поръ, пока окраска въ обоихъ цилиндрахъ не сдѣлается вполнѣ одинаковой.

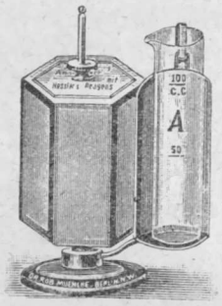



Рис. 20. Колориметръ для опредѣленія амміака.

Для опредѣленія амміака удобнѣе употреблять воду, изъ которой известь и магнезія уже удалены. Для этого къ 300 куб. с. воды въ узкомъ съ притертою пробкою цилиндрѣ прибавляютъ 2 куб. с. раствора соды (1:3) и 1 куб. с. ѣдкаго натра (1:2), а въ случаѣ присутствія сѣрнистаго водорода — еще нѣсколько капель уксуснокислаго цинка, тщательно взбалтываютъ, даютъ хорошо отстояться въ теченіи полусутокъ и для опредѣленія берутъ уже вполнѣ свѣтлую воду.

Для того, чтобы избѣжать подгонки цвѣта дестиллированной воды къ цвѣту изслѣдуемой, предложенъ ,приборчикъ, рис. 20, состоящій изъ вращающейся многоугольной призмы, грани которой покрашены въ различные цвѣта, отвѣчающіе различному содержанію амміака въ водѣ. Опредѣленіе сводится къ подбору цвѣта, наиболѣе подходящаго къ полученному съ изслѣдуемой водой, налитой въ цилиндръ А.

Опредѣленіе азотной кислоты въ водѣ можетъ быть

[1]) Растворъ сегнетовой соли готовится такъ: 50 гр. сегнетовой соли растворяютъ въ 100 к. с. воды и прибавляютъ къ профильтрованному раствору для защиты его отъ плѣсени 5 к. с. Несслерова реактива. Растворъ слѣдуетъ сохранять въ темнотѣ.



произведено или по методу Тиманна, или по Ульшу (см. опр. азотной кислоты въ селитрѣ стр. 81), или колориметрически при помощи бруцина. Для первыхъ двухъ способовъ нужно выпарить въ фарфоровой чашкѣ на голомъ огнѣ до небольшого объема (ок. 50 к. с., но не досуха) 500 или, лучше, 1000 к. с. воды.

Колориметрически азотную кислоту опредѣляютъ такъ: берутъ 2 колбочки, емкостью по 50 к. с., или, лучше, 2 тонкостѣнныхъ цилиндра, и наливаютъ въ одну колбу 10 к. с. изслѣдуемой воды, а въ другую 10 к. с. дестиллированной. Затѣмъ въ обѣ колбы бросаютъ очень небольшое количество (на кончикѣ ножа) бруцина и нѣсколько капель сѣрной кислоты. Когда бруцинъ растворится, прибавляютъ въ ту и другую колбочку по 20 к. с. крѣпкой сѣрной кислоты. Чтобы жидкость не закипѣла и не произошла бы отъ этого потеря $HNO_3$, сѣрную кислоту приливаютъ осторожно по краю. Испытуемая вода, если она содержитъ азотную кислоту, окрашивается при этомъ въ желтый цвѣтъ, а дестиллированная вода остается почти безцвѣтной. Затѣмъ къ дестиллированной водѣ, пока она еще не остыла, прибавляютъ по каплямъ изъ узкой бюретки растворъ селитры (0,1872 гр. $KNO_3$ на 1000 к. с.) до тѣхъ поръ, пока окраска въ обѣихъ колбахъ не сдѣлается одинаковой. Каждый 1 к. с. потраченнаго раствора селитры отвѣчаетъ 0,0001 гр. $N_2O_5$.

Если растворъ въ колбѣ съ дестиллированной водой охладится, то появляющееся отъ прибавленія селитры красное окрашиваніе начинаетъ медленно переходить въ желтое; въ такомъ случаѣ слѣдуетъ колбочку подогрѣть на голомъ огнѣ. Такъ какъ въ природной водѣ находится часто также и азотистая кислота, то изъ найденнаго количества азотной кислоты вычитаютъ количество азотистой, умноживъ его на 1,42.

Такъ какъ наиболѣе точныя цифры получаются только въ томъ случаѣ, когда количество азотной кислоты на литръ воды равно 2—30 миллиграммамъ, то изслѣдуемую воду полезно бываетъ или разбавить дестиллированной водой, или сгустить выпариваніемъ до нужной концентраціи.

Опредѣленіе азотистой кислоты по методу Тромсдорфа производится колориметрически при помощи такихъ же приборовъ, которые описаны при колориметрическомъ опредѣленіи амміака. Въ качествѣ реактива, вызывающаго окраску въ при-

сутствіи азотистой кислоты, здѣсь употребляется смѣсь крахмальнаго клейстера съ растворомъ іодистаго цинка (о приготовленіи этого реактива см. приложенія). При опредѣленіи поступаютъ такъ: берутъ 100 к. с. изслѣдуемой воды и помѣщаютъ въ цилиндръ изъ прозрачнаго стекла, затѣмъ прибавляютъ 3 к. с. раствора іодистаго цинка въ крахмальномъ клейстерѣ и 1 к. с. сѣрной кислоты (1 : 3). Если тотчасъ же появится синяя окраска, что указываетъ на большое количество азотистой кислоты, то изслѣдуемую воду слѣдуетъ разбавить дестиллированной водой такъ, чтобы окрашиваніе появлялось только черезъ нѣсколько минутъ. Затѣмъ интенсивность окраски сравниваютъ съ особой шкалой, которую приготовляютъ такъ: берутъ 4 цилиндра, подобныхъ тому, въ которомъ находится изслѣдуемая на азотистую кислоту вода, и въ каждый наливаютъ 100 к. с. дестиллированной воды, 3 к. с. реактива, содержащаго іодистый цинкъ въ крахмальномъ клейстерѣ, и 1 к. с. сѣрной кислоты (1 : 3). Затѣмъ, въ первый цилиндръ прибавляютъ 1 к. с., во 2-ой—2 к. с., въ 3-ій—3 и въ 4-й—4 к. с. раствора азотисто-каліевой соли, содержащаго въ 1 к. с. 0,01 миллигр. $N_2O_3$ [1]). Такимъ образомъ получается шкала, съ которой и сравниваютъ изслѣдуемую воду.

Нормы для удовлетворительной питьевой воды [2]).

Вода должна быть безцвѣтна (въ не слишкомъ толстыхъ слояхъ), прозрачна, безъ запаха и безъ посторонняго вкуса.

Вода не должна содержать азотистой кислоты, можетъ содержать лишь слѣды амміака и очень небольшое количество микроорганизмовъ.

Количество растворенныхъ твердыхъ веществъ должно быть не болѣе 0,5 гр. на 1000 к. с.

Количество органическихъ веществъ, опредѣляемыхъ окисленіемъ посредствомъ хамелеона, должно быть не болѣе 0,05 гр. на 1000 к. с. По Фишеру, если органическія вещества исключительно

[1]) Растворяютъ 2,3 гр. $KNO_2$ въ 1000 воды. Титръ этого раствора опредѣляютъ такъ: къ раствору $KMnO_4$, титръ котораго установленъ по щавелевой кислотѣ, лучше сильно разбавленному, прибавляютъ нѣсколько куб. сант. разбавленной сѣрной кислоты, нагрѣваютъ до 40° и прибавляютъ изъ бюретки растворъ $KNO_2$ до полнаго обезцвѣчиванія. 1 к. с. $^1/_{10}$ нормальнаго $KMnO_4$ отвѣчаетъ 0,0019 гр. $N_2O_3$.

[2]) Н. Н. Любавинъ. Техническая химія, ч. I, стр. 62.



растительнаго происхожденія (изъ лѣсной или торфяной почвы), содержаніе хлора незначительно, азотистыхъ веществъ только слѣды, то можно допустить содержаніе органическихъ веществъ 0,07—0,1 гр. на 1000.

На 1 литръ воды должно содержаться: азотной кислоты не болѣе 5—15 милиграммовъ ($N_2O_5$), хлора не болѣе 20—30 мг., сѣрной кислоты ($SO_3$) не болѣе 80 мг., магнезіи ($MgO$) не болѣе 40 мг., общая жесткость не должна превышать 18 нѣмецкихъ градусовъ.

Вода должна имѣть въ растворѣ достаточное количество газовъ (кислорода, углекислоты), не менѣе 30 к. с. на 1000, и невысокую температуру (+6 до +12° С.).

## Вино.

Вино, подлежащее изслѣдованію, въ количествѣ около 1500 к. с., (не менѣе двухъ бутылокъ) должно сохраняться въ закупоренныхъ бутылкахъ въ темномъ прохладномъ мѣстѣ.

При изслѣдованіи вина производятся слѣдующія опредѣленія: 1) удѣльный вѣсъ, 2) количество спирта, 3) экстракта, 4) золы, 5) сѣрной кислоты (при красномъ винѣ), 6) свободныхъ кислотъ, 7) летучихъ кислотъ, 8) нелетучихъ кислотъ, 9) глицерина, 10) сахара, 11) поляризація, 12) нечистаго крахмальнаго сахара, 13) постороннихъ красящихъ веществъ (при красномъ винѣ).

Болѣе подробный анализъ производится очень рѣдко. Количество составныхъ частей вина выражаютъ въ граммахъ на 100 к. с. вина при 15° С.

Опредѣленіе удѣльнаго вѣса производится чаще пикнометромъ (объемъ около 50 к. с.); особенно это важно для винъ, содержащихъ болѣе 4 гр. экстракта на 100 к. с.

Опредѣленіе спирта. Вино, налитое въ пикнометръ для опредѣленія удѣльнаго вѣса, выливаютъ въ перегонную колбу (150—200 к. с.) и пикнометръ ополаскиваютъ раза 3 небольшими количествами воды. Колбочку соединяютъ, при помощи каучуковой пробки и трубки съ шариковымъ каплеуловителемъ, съ холодильникомъ и отгоняютъ спиртъ, употребляя въ качествѣ пріемника тотъ же самый пикнометръ. Если перегоняемое вино сильно вспѣ-

нивается, то въ перегонную колбу бросаютъ небольшое количество таннина. Когда перегонится около 35 к. с., пикнометръ наполняютъ водой почти до шейки, побалтываніемъ заставляютъ перемѣшаться отогнанный спиртъ съ прибавленной водой и ставятъ пикнометръ на $^1/_2$ часа въ воду 15° С.; затѣмъ, при помощи пипетки, оттянутой въ капилляръ, добавляютъ водой, имѣющей ту же самую температуру 15°, до черты. Пикнометръ насухо обтираютъ пропускной бумагой и взвѣшиваютъ. По удѣльному вѣсу при помощи таблицы ( $\gamma$ ) опредѣляютъ содержаніе спирта. Если вино очень кисло, то въ перегонъ можетъ перейти уксусная кислота, во избѣжаніе чего, вино передъ перегонкой нейтрализуютъ.

Опредѣленіе экстракта, вслѣдствіе летучести глицерина и нѣкоторыхъ продуктовъ разложенія, появляющихся при выпариваніи вина, не можетъ быть точнымъ. Поэтому, для полученія сравнимыхъ результатовъ одно опредѣленіе должно, по возможности, больше походить на другое. Въ послѣднее время предложено поступать такъ: 50 к. с. вина при 15° С. выпариваютъ на сильно кипящей водяной банѣ въ платиновой чашечкѣ, вѣсомъ около 20 гр., вмѣстимостью около 75 к. с., имѣющей плоское дно и верхнее отверстіе діаметромъ 85 миллиметровъ Чашечка держится надъ кипящей водой при помощи кольца, діаметромъ 60 миллиметровъ. Выпариваніе (не подъ тягой) должно производиться до тѣхъ поръ, пока ие получится густая жидкость (приблизительно черезъ 40 минутъ). Съ этого времени выпариваніе производятъ, постоянно наклоняя чашечку то въ ту, то въ другую сторону, заботясь о томъ, чтобы свободная поверхность постоянно обновлялась. Выпариваніе оканчивается тогда, когда оставшаяся горячая еще масса при наклоненіи чашечки не сразу начинаетъ стекать, а только по прошествіи нѣкотораго времени; по охлажденіи содержимое чашечки совершенно не должно течь. Затѣмъ, обтертую пропускной бумагой чашечку переносятъ въ сушильный шкафъ съ двойными стѣнками, между которыми находится уже кипящая вода. Въ сушильномъ шкафу чашка должна находиться $2^1/_2$ часа, и въ это время шкафъ открывать не слѣдуетъ. По окончаніи указаннаго выше времени, чашечку съ экстрактомъ покрываютъ стекломъ, быстро переносятъ въ эксикаторъ, даютъ охладиться и затѣмъ взвѣшиваютъ.



Опредѣленіе минеральныхъ веществъ производится сжиганіемъ полученнаго по предыдущему экстракта. Сжиганіе нужно производить очень осторожно, особенно при сладкихъ винахъ, ибо содержимое при этомъ сильно вспучивается. Послѣ обугливанія [1]) золу извлекаютъ водой и поступаютъ, какъ указано при анализѣ кормовыхъ веществъ.

Опредѣленіе сѣрной кислоты производится только при изслѣдованіи красныхъ винъ, для чего къ 50 к. с. горячаго вина, подкисленнаго соляной кислотой, прибавляютъ при нагрѣваніи хлористаго барія. Вмѣстѣ съ Ba $SO_4$. при этомъ осаждаются и другія вещества, почему осадокъ бываетъ краснаго цвѣта. Осадокъ прокаливаютъ при полномъ доступѣ воздуха. (Подробности стр. 125, I.).

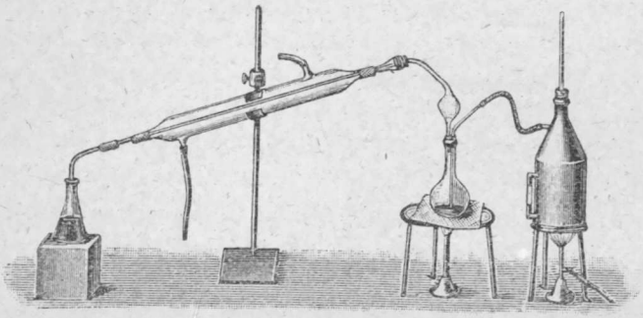


Рис. 21. Отгонка летучихъ веществъ съ водянымъ паромъ.

Опредѣленіе общаго количества свободныхъ кислотъ (кислотность вина). 25 к. с. вина нагрѣваютъ до начала кипѣнія и горячую жидкость титруютъ ѣдкой щелочью ($^1/_2$—$^1/_4$ нормальн.). Конецъ реакціи узнается по окрашиванію чувствительной лакмусовой бумажки, на которую помѣщаютъ каплю титруемой жидкости. Концомъ реакціи считается моментъ, когда покраснѣніе перестанетъ появляться. Свободныя кислоты перечисляютъ на виннокаменную кислоту.

Летучія кислоты опредѣляютъ такъ: 50 к. с. вина нагрѣ-

[1]) Если выгораніе угля изъ золы идетъ очень медленно, полезно смочить золу чистой, не содержащей минеральныхъ веществъ, перекисью водорода. осторожно выпарить и вновь прокалить.

ваютъ въ колбѣ, заткнутой пробкой съ 2 отверстіями; черезъ одно проходитъ почти до дна стеклянная трубка, проводящая паръ изъ парообразователя; въ другое же вставлена согнутая подъ острымъ угломъ другая трубка, которая пробкой соединяется съ холодильникомъ. Рис. 21. Сначала вино нагрѣваютъ, не пропуская паръ; когда же отгонится около 25 к. с., то гонятъ дальше съ паромъ, регулируя нагрѣваніе перегонной колбы и пропусканіе пара такъ, чтобы объемъ перегоняемой жидкости по возможности мало измѣнялся. Отгонъ, когда его наберется 200 к. с., титруютъ ѣдкой щелочью, употребляя въ качествѣ индикатора фенолфталеинъ. Потраченное количество щелочи перечисляютъ на уксусную кислоту. Количество нелетучихъ кислотъ опредѣляется изъ разности между первымъ и вторымъ опредѣленіемъ. Можно также и прямо опредѣлить нелетучія кислоты титрованіемъ остатка.

1 к. с. $^1/_4$ нормальнаго KOH = 0,01875 gr. $C_4 H_6 O_6$. (нормальн. = 0.075 gr).

1 к. с. $^1/_{10}$ нормальнаго KOH = 0,006 gr. $C_2 H_4 O_2$.

### Опредѣленіе глицерина.

А) Въ винѣ, содержащемъ менѣе 2 гр. сахара на 100 к. с. 100 к. с. вина выпариваютъ въ фарфоровой чашкѣ до 10 к. с., остатокъ смѣшиваютъ съ 1 гр. песку и, прибавивъ столько известковаго (40% $Ca(OH)_2$) молока, чтобы его на 1 гр. экстракта приходилось 1,5—2 к. с., выпариваютъ почти досуха. Влажный остатокъ смачивается 5 к. с. спирта (96% объем.); частицы вещества, приставшія къ стѣнкамъ чашки, отскабливаются шпателемъ, и всю массу растираютъ съ небольшимъ количествомъ 96% спирта маленькимъ пестикомъ въ тонкую кашицу. Пестикъ обмывается спиртомъ. При постоянномъ помѣшиваніи нагрѣваютъ чашку на водяной банѣ до начала кипѣнія спирта и мутный спиртовый растворъ черезъ маленькій фильтръ сливаютъ въ мѣрную колбу (100 к. с.). Оставшійся въ чашкѣ остатокъ вновь обрабатываютъ 96% спиртомъ, который затѣмъ сливаютъ въ ту же колбу. Эту операцію повторяютъ до тѣхъ поръ, пока колба не наполнится. Затѣмъ, охладивъ спиртовую вытяжку до 15° и наполнивъ колбу спиртомъ же до черты, отфильтровываютъ черезъ сухой складчатый фильтръ 90 к. с. въ мѣрчый цилиндръ. Фильтратъ выпа-



риваютъ на водяной банѣ, стараясь, чтобы спиртъ не кипѣлъ. Остатокъ отъ выпариванія обрабатываютъ небольшимъ количествомъ абсолютнаго спирта, переливаютъ растворъ въ стеклянный цилиндръ съ пришлифованной пробкой, а чашку ополаскиваютъ небольшимъ количествомъ абсолютнаго спирта. Всего спиртовой жидкости набирается 15 к. с. Къ спиртовому раствору 3 раза прибавляютъ по 7,5 к. с. абсолютнаго эѳира, каждый разъ тщательно перебалтывая. Заткнувъ цилиндръ пробкой, оставляютъ его стоять до полнаго освѣтленія спирто-эѳирнаго раствора. Затѣмъ растворъ сливаютъ во взвѣшенный стаканчикъ съ пришлифованной пробкой. Цилиндръ ополаскиваютъ 5 к. с. смѣси спирта (1 объемъ) и эѳира ($1/^1/_2$ объема) и, осторожно нагрѣвая стаканчикъ на водяной банѣ, выпариваютъ растворъ до тѣхъ поръ, пока онъ не станетъ густымъ. Высушивъ его окончательно въ сушильномъ шкафу съ кипящей водой (см. опред. экстракта) и охладивъ въ эксикаторѣ, взвѣшиваютъ. Если привѣсъ стаканчика а, то x = 1,111a гр. глицерина въ 100 к. с. вина.

В) Въ винѣ, содержащемъ 2 и болѣе граммовъ сахара въ 100 к. с. 50 к. с. вина нагрѣваютъ на водяной банѣ въ большой колбѣ, прибавляютъ 1 гр. песку и столько известковаго молока, чтобы сначала потемнѣвшая смѣсь опять посвѣтлѣла и появился бы характерный запахъ щелочи. Смѣсь затѣмъ нагрѣваютъ на водяной банѣ, постоянно побалтывая. По охлажденіи прибавляютъ 100 к. с. 96% спирта, даютъ отстояться образовавшемуся осадку, спиртовый растворъ отфильтровываютъ, а осадокъ промываютъ 96% спиртомъ. Фильтратъ выпариваютъ и поступаютъ дальше, какъ указано выше.

Если привѣсъ стаканчика а, то X=2,222a граммовъ глицерина въ 100 к. с. вина.

Опредѣленіе сахара получается точнымъ только въ томъ случаѣ, если растворъ его будетъ не крѣпче, чѣмъ въ 1%. Поэтому вино передъ опредѣленіемъ сахара часто приходится соотвѣтствующимъ образомъ разбавлять. Для приблизительнаго сужденія о томъ, во сколько разъ нужно разбавить вино, пользуются числомъ, полученнымъ для экстракта, вычитая изъ него 2, при чемъ разность округляютъ до цѣлаго числа. Если напр., найдено экстракта 4,77, то разбавить нужно въ 4,77—2=2,77 разъ или круглымъ числомъ въ 3 раза. Для этого въ колбу въ 100 к. с.

приливаютъ изъ бюретки 33, 3 к. с. вина и добавляютъ до 100 к. с. водою. Если количество экстракта менѣе 2, то вино не разбавляютъ.

100 к. с. вина, не разбавленнаго или разбавленнаго, какъ только что указано, помѣщаютъ въ фарфоровую чашку, точно нейтрализуютъ ѣдкой щелочью и выпариваютъ на водяной банѣ до 25 к. с. Для удаленія дубильныхъ и красящихъ веществъ къ лишенному спирта остатку прибавляютъ 5—10 гр. животнаго угля, тщательно перемѣшиваютъ смѣсь стеклянной палочкой при нагрѣваніи и фильтруютъ въ мѣрную колбу въ 100 к. с. Животный уголь промываютъ горячей водой до тѣхъ поръ, пока фильтрата не наберется около 100 к. с. Затѣмъ къ фильтрату прибавляютъ 3 капли насыщеннаго раствора соды, взбалтываютъ и добавляютъ водой до черты. Если фильтратъ отъ соды замутится, то жидкости даютъ постоять часа 2 и затѣмъ фильтруютъ. Фильтратъ служитъ для опредѣленія инвертированнаго и тростниковаго сахара.

Для опредѣленія инвертированнаго сахара берутъ 25 к. с. этой жидкости. Опредѣленіе см. стр. 172, II. Для опредѣленія тростниковаго сахара 50 к. с. приготовленнаго, какъ только-что указано, раствора помѣщаютъ въ колбу приблизительно въ 100 к. с., точно нейтрализуютъ соляной кислотой и, прибавивъ еще 5 к. с. 1% соляной кислоты, нагрѣваютъ $^1/_2$ часа въ кипящей водяной банѣ, точно нейтрализуютъ содой, выпариваютъ до 40 к. с., переносятъ въ мѣрную колбу въ 50 к. с., добавляютъ водой до черты и вновь опредѣляютъ количество инвертированнаго сахара (см. стр. 177, II.), употребляя для этого 25 к. с. жидкости.

Если a количество инвертированнаго сахара въ 100 к. с. вина до инверсіи при помощи соляной кислоты (найдено при первомъ опредѣленіи), b колич. инвертированнаго сахара въ 100 к. с. послѣ инверсіи соляной кислотой, x количество тростниковаго сахара въ 100 гр. вина, то

$$x = 0{,}95\ (b - a)\ \text{гр.}$$

Поляризація. Отношеніе изслѣдуемаго вина къ поляризованному свѣту испытывается только въ большихъ, очень точныхъ аппаратахъ, при помощи которыхъ можно отсчитать $^1/_{10}$ градуса. Найденную величину относятъ къ трубкѣ, длиной въ 200 миллим. Опредѣленіе производится при 15° С.

Если изслѣдованію подвергается бѣлое вино, то 60 к. с. точно



нейтрализованнаго ѣдкой щелочью вина выпариваютъ на водяной банѣ до $^1/_3$. Добавляютъ водой до прежняго объема и прибавляютъ 3 к. с. свинцоваго уксуса. Осадокъ, появившійся при этомъ, отфильтровывается. Къ 31,5 к. с. фильтрата прибавляютъ 1,5 к. с. насыщеннаго раствора $Na_2CO_3$ или $Na_2SO_4$, осадокъ отфильтровываютъ, а фильтратъ поляризуютъ. Найденную величину увеличиваютъ на $^1/_{10}$.

При изслѣдованіи красныхъ винъ берутъ свинцоваго уксуса и $Na_2CO_3$ или $Na_2SO_4$ вдвое больше, т.-е. къ предварительно нейтрализованному и упаренному до $^1/_3$ объема и затѣмъ вновь доведенному до 60 к. с. вину прибавляютъ 6 к. с. свинцоваго уксуса и, отфильтровавъ отъ осадка, къ 33 к. с. фильтрата приливаютъ 3 к. с. насыщеннаго раствора $Na_2CO_3$ или $Na_2SO_4$ (при 20°), осадокъ отфильтровываютъ, а фильтратъ поляризуютъ. Найденную величину увеливаютъ на $^1/_5$.

Если при помощи свинцоваго уксуса не достигается обезцвѣчиванія, то примѣняютъ животный уголь: 50 к. с. вина, точно нейтрализованнаго ѣдкой щелочью, выпариваютъ въ фарфоровой чашкѣ до 25 к. с. Затѣмъ въ чашку прибавляютъ 5—10 гр. животнаго угля, нагрѣваютъ нѣкоторое время при постоянномъ побалтываніи на водяной банѣ и фильтруютъ въ колбу (около 100 к. с.). Уголь тщательно промываютъ горячей водой до тѣхъ поръ, пока фильтрата не наберется 75—100 к. с. Затѣмъ фильтратъ на водяной банѣ упариваютъ до 30—40 к. с., вновь фильтруютъ въ мѣрную колбу въ 50 к. с., добавляютъ водой до черты и поляризуютъ.

Изслѣдованіе на нечистый крахмальный сахаръ при помощи поляризаціи.

a) Если вино содержитъ не болѣе 0,1 гр. сахара въ 100 к. с. и совсѣмъ не вращаетъ плоскость поляризаціи влѣво или самое большое вправо на 0,3°, то въ вино не прибавлено нечистаго крахмальнаго сахара.

b) Если вино содержитъ не болѣе 0,1 гр. сахара и вращаетъ вправо болѣе чѣмъ на 0,3° и менѣе 0,6°, то можно подозрѣвать въ винѣ присутствіе декстрина и кромѣ того нужно испытать на присутствіе неперебродившаго крахмальнаго сахара.

c) Если вино содержитъ не болѣе 0,1 гр. сахара и вращаетъ вправо болѣе, чѣмъ на 0,6°, то слѣдуетъ испытать его на дек-

стринъ. Если онъ будетъ найденъ, то, какъ указано ниже, пробуютъ на крахмальный сахаръ. Если же декстрина не будетъ найдено, то въ винѣ находится неперебродившій крахмальный сахаръ.

d) Если вино содержитъ болѣе 0,1 гр. сахара, то 210 к. с. вина на водяной банѣ выпариваютъ до $^1/_3$ объема, дополняютъ до первоначальнаго объема водой, переносятъ въ колбу, куда прибавляютъ около 5 гр. пивныхъ дрожжей, несодержащихъ оптически дѣйствующихъ веществъ, и оставляютъ при 20 — 25° до окончанія броженія. Къ перебродившей жидкости прибавляютъ нѣсколько капель 20% раствора уксусно-кислаго натра и выпариваютъ въ фарфоровой чашкѣ, прибавивъ песку, на водяной банѣ до густоты сиропа; къ остатку, при постоянномъ помѣшиваніи, понемногу прибавляютъ 200 к. с. спирта (90% по объему); послѣ того какъ жидкость просвѣтлѣетъ, спиртовую вытяжку фильтруютъ въ колбу, остатокъ и фильтръ промываютъ 90% спиртомъ. Затѣмъ спиртовую вытяжку выпариваютъ (лучше отогнать предварительно большую часть спирта) досуха и остатокъ растворяютъ въ 10 к. с. воды. Прибавивъ 2—3 гр. животнаго угля, смоченнаго водой, тщательно размѣшиваютъ стеклянной палочкой, отфильтровываютъ обезцвѣченную жидкость въ мѣрный цилиндръ и промываютъ уголь горячей водой до тѣхъ поръ, пока фильтрата не наберется 30 к. с. По охлажденіи до 15° фильтратъ поляризуютъ. Если онъ показываетъ правое вращеніе болѣе чѣмъ 0,5°, то въ винѣ находится неперебродившій крахмальный сахаръ. Если же вращеніе точно 0,5° или только немного выше или ниже этого числа, то животный уголь вновь промываютъ горячей водой до тѣхъ поръ, пока охлажденнаго до 15° фильтрата не наберется 30 к. с. Найденное при поляризаціи этого фильтрата правое вращеніе прибавляется къ прежденайденной величинѣ; если эта прибавка будетъ болѣе $^1/_5$ первоначальнаго вращенія, то обработку животнаго угля горячей водой повторяютъ еще разъ и вновь поляризуютъ растворъ.

Проба на гумми и декстринъ. Къ 4 к. с. вина прибавляютъ 10 к. с. спирта 96°. Если при этомъ появится только муть, осѣдающая въ видѣ хлопьевъ, то это служитъ признакомъ отсутствія декстрина и гумми. Если же появится обильный тягучій осадокъ, частію осѣдающій на дно, частію остающійся на стѣнкахъ, то слѣдуетъ сдѣлать слѣдующую пробу.



100 к. с. вина выпариваютъ до 5 к. ст. и прибавляютъ при побалтываніи 90% (объемн.) спирта до тѣхъ поръ, пока будетъ появляться осадокъ. Черезъ 2 часа осадокъ отфильтровываютъ, растворяютъ въ 30 к. с. воды и нагрѣваютъ въ теченіе 3 часовъ въ кипящей водяной банѣ съ 1 к. с. HCl уд. в. 1,12. Чтобы концентрація кислоты не мѣнялась, колбу съ изслѣдуемымъ веществомъ затыкаютъ пробкой, въ которую вставлена открытая съ обоихъ концовъ стеклянная трубка, высотой около метра. Трубка эта играетъ роль холодильника. По охлажденіи жидкость доводятъ до щелочной реакціи содой и затѣмъ опредѣляютъ образовавшійся сахаръ, какъ указано на стр. 172.

Въ отсутствіи декстрина и гумми получаются толко едва замѣтные слѣды закиси мѣди.

Изслѣдованіе вина на постороннія красящія вещества. Красныя вина подкрашиваются иногда или искусственными (анилиновыми и др.) красками, или растительными, главнымъ образомъ: или красящимъ веществомъ кошенилеваго дерева, или черники. Присутствіе искусственной краски узнаютъ такъ: 50—100 к. с. вина и 5—10 к. с. 10% раствора $K_2SO_4$, кипятятъ съ 3—4 бѣлыми шерстяными нитками, протравленными предварительно квасцами и уксуснокислымъ натромъ, въ теченіе 10 минутъ. Затѣмъ шерсть промываютъ водой. Если въ винѣ находится краска, то шерсть принимаетъ болѣе или менѣе интенсивный красный цвѣтъ. Нужно, впрочемъ, замѣтитъ, что и чистое красное вино иногда слабо окрашиваетъ шерсть. Если окрашенную такимъ образомъ шерсть обработать амміакомъ, то въ присутствіи искуственной краски цвѣтъ не измѣняется или, если и измѣняется въ желтый, то послѣ промывки водой окраска возобновляется. Шерсть, окрашенная нефальсифицированнымъ виномъ, отъ амміака дѣлается грязнаго зеленоватаго цвѣта.

Изъ растительныхъ красокъ единственно только окраска отъ кошенилеваго дерева можетъ быть доказана съ достовѣрностью. Для этого поступаютъ такъ: 1) 20 к. с. вина обрабатываютъ 5 к. с. свинцоваго уксуса. Въ присутствіи кошенилевой краски появляется краснофіолетовый осадокъ. 2) Къ 20 к. с. вина прибавляютъ 10 к. с. 10% раствора каліевыхъ квасцовъ, а затѣмъ столько соды, чтобы растворъ сдѣлался нейтральнымъ, или очень слабо щелочнымъ. Затѣмъ смѣсь взбалтываютъ и фильтруютъ. Въ присутствіи краски кошенилеваго дерева фильтратъ бываетъ окрашенъ въ красный цвѣтъ.

**Результаты анализа русскихъ винъ (сводъ данныхъ по руков. Соломона*).**

| | Уд. в. | Алкоголь объем. % среднее. | Алкоголь вѣсовые % средн. | Общая кислотность % винной кисл. (средн.) | Сухой остатокъ среднее. | Глицеринъ среднее. | Сахаръ среднее. | Дубильное вещество среднее. | Летучія кислоты среднее. | Янтарная кислота среднее. | Винная кислота среднее. | Азотъ среднее. | Зола среднее. |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| **Крымскія вина.** | | | | | | | | | | | | | |
| 1. Южный берегъ: | | | | | | | | | | | | | |
| a) Красныя. . . . . | 0,9939 | 13,3 | 10,71 | 0,621 | 2,761 | 0,638 | — | 0,272 | 0,142 | 0,112 | 0,182 | 0,034 | 0,267 |
| b) Бѣлыя. . . . . | 0,9927 | 14,85 | 11,86 | 0,492 | 2,569 | 0,589 | 1,223 | — | 0,100 | 0,119 | 0,165 | 0,026 | 0,204 |
| c) Десертныя . . . . . | 1,040 | 12,92 | 11,03 | 0,493 | 14,925 | 0,232 | 6,554 | — | 0,111 | — | 0,053 | 0,017 | 0,426 |
| 2. Долины: | | | | | | | | | | | | | |
| a) Красныя. . . . . | 0,9964 | 11,19 | 8,93 | 0,638 | 2,409 | 0,324 | — | 0,143 | 0,174 | 0,065 | 0,180 | 0,028 | 0,217 |
| b) Бѣлыя . . . . . | 0,9939 | 11,88 | 9,54 | 0,616 | 2,317 | 0,510 | — | — | 0,174 | 0,085 | 0,118 | 0,029 | 0,220 |
| c) Десертныя . . . . . | 1,0390 | 15,33 | 12,14 | 0,567 | 5,540 | 0,505 | 3,234 | — | 0,660 | 0,101 | 0,041 | 0,022 | 0,314 |
| **Бессарабскія вина.** | | | | | | | | | | | | | |
| a) Красныя. . . . . | 0,9941 | 11,20 | 8,79 | 0,544 | 2 266 | 0,329 | 0,387 | 0,209 | 0,140 | 0,060 | 0,188 | 0,031 | 0,199 |
| b) Бѣлыя. . . . . | 0,9922 | 11,61 | 9,47 | 0,577 | 1,614 | 0,437 | — | — | 0,092 | 0,080 | 0,162 | 0,024 | 0,175 |
| **Донскія вина.** | | | | | | | | | | | | | |
| a) Красныя. . . . . | 1,278 | 8,06 | 5,02 | 0,340 | 8,33 | 0,250 | 7,260 | 0,186 | 0,024 | 0,050 | 0,129 | 0,011 | 0,140 |
| b) Бѣлыя. . . . . | 1,051 | 9,65 | 7,30 | 0,525 | 1,640 | 0,312 | 8,260 | — | 0,131 | 0,062 | 0,071 | — | 0,250 |
| **Кавказскія вина.** | | | | | | | | | | | | | |
| a) Красныя. . . . . | 0,9962 | 11,92 | 9,04 | 0,484 | 2,745 | 0,449 | — | 0,507 | 0,047 | 0,089 | 0,130 | 0,046 | 0,265 |
| b) Бѣлыя . . . . . | 0,9953 | 13,18 | 10,43 | 0,414 | 2,977 | 0,519 | — | — | 0,135 | 0,121 | 0,122 | 0,026 | 0,247 |

*) Взято изъ статьи Альмединтена, Энцикл. слов. Брокгауза-Ефрона II.

# ПРИЛОЖЕНІЯ.

## Важнѣйшіе реактивы.

### 1) Фенолфталеинъ.

Растворяютъ одну часть фенолфталеина въ 30 ч. 90% алкоголя и на каждыя 100 куб. цент. титруемой жидкости прибавляютъ 1—2 капли индикатора. Непригоденъ для титрованія въ присутствіи амміачныхъ солей; особенно пригоденъ для титрованія органическихъ кислотъ и въ присутствіи органическихъ веществъ.

### 2) Розоловая кислота.

1 часть чистой розоловой к-ты растворяется въ 500 частяхъ 80% алкоголя и къ раствору прибавляютъ гидрата окиси барія до появленія красноватаго окрашиванія.

Этотъ индикаторъ окрашивается кислотами въ блѣдно-желтый, а щелочами въ красивый розово-красный цвѣтъ. Въ присутствіи свободной углекислоты желтый цвѣтъ, отъ двууглекислыхъ солей, принимаетъ розовое окрашиваніе.

### 3) Молибденовый растворъ.

150 gr. молибденовокислаго аммонія растворяются въ теплой водѣ, растворъ доводится до 1 литра и вливается въ 1 литръ азотной к-ты уд. в. 1,2. Приготовленный такимъ образомъ молибденовый растворъ оставляется на 24 часа стоять при 35° С.; въ случаѣ, если осядетъ при этомъ желтый осадокъ, послѣдній отфильтровываютъ.

Магнезіальная смѣсь.

55 gr. кристаллическаго хлористаго магнія и 70 гр. хлористаго аммонія растворяютъ въ 1 литрѣ 2,5% раствора амміака (или въ 650 к. с. воды и 350 к. с. 10% амміака).

На нѣмецкихъ испытательныхъ станціяхъ употребляется такая смѣсь: 55 гр. хлористаго магнія, 105 гр. нашатыря растворяютъ въ водѣ, прибавляютъ 350 куб. с. амміака уд. в. 0,91 (25%) и доводятъ до литра.

## 4) Гидратъ окиси мѣди по Фассбендеру.

Въ 5 литр. воды растворяютъ 100 гр. воднаго $CuSO_4$, прибавляютъ 2,5 куб. см. глицерина и осаждаютъ окись мѣди такимъ количествомъ слабаго раствора NaOH, чтобы жидкость надъ осадкомъ была слабо-щелочной; осадокъ гидрата окиси мѣди промываютъ сначала декантаціей, а потомъ на фильтрѣ водой, содержащей на 1 литръ 5 куб. см. глицерина; снявъ съ фильтра, осадокъ растираютъ въ чашкѣ съ водой, содержащей глицеринъ; жидкость сперва удаляютъ сливаніемъ, а затѣмъ фильтрованіемъ; послѣдніе слѣды щелочи отмываютъ отъ осадка на фильтрѣ. Вполнѣ промытая окись мѣди растирается съ такимъ количествомъ десятипроцентнаго раствора глицерина, чтобы жидкость со взболтаннымъ въ ней осадкомъ можно было перелить; густую жидкость помѣщаютъ въ стклянку съ притертой пробкой, гдѣ ее и сохраняютъ; каждый разъ передъ употребленіемъ реактива стклянку сильно взбалтываютъ и пипеткой или маленькимъ измѣрительнымъ цилиндрикомъ отмѣриваютъ опредѣленный объемъ густой жидкости. Количество окиси мѣди въ извѣстномъ объемѣ жидкости разъ навсегда устанавливается нѣсколькими предварительными опытами; для этого извѣстный объемъ взболтанной жидкости выпариваютъ во взвѣшенной платиновой чашкѣ и, прокаливъ, взвѣшиваютъ безводную окись мѣди; ее перечисляютъ на гидратъ окиси мѣди.

## 5. Фелингова жидкость по Сокслэту.

34,630 gr. химически чистой сѣрнокислой мѣди растворяютъ въ 500 куб. сант. воды.

Растворъ сегнетовой соли (лучше имѣть его возможно чаще



свѣжимъ) приготовляютъ слѣдующимъ образомъ: растворяютъ 173 гр. виннокислой соли калія-натрія въ 400 к. с. воды и къ полученному раствору прибавляютъ 100 к. с. раствора NaOH, содержащаго 516 gr. NaOH въ одномъ литрѣ.

Смѣшавъ равные объемы растворовъ $CuSO_4$ и сегнетовой соли (оба раствора хранятся отдѣльно и смѣшиваются лишь передъ самымъ употребленіемъ), получаемъ, такъ называемую, Фелингову жидкость.

По Мейслю и Аллину вмѣсто ѣдкаго натра къ сегнетовой соли прибавляется 125 гр. ѣдкаго кали.

## 6) Приготовленіе діастаза.

1 вѣсовая часть ячменнаго солода настаивается въ теченіе 24 часовъ съ 2 — 4 частями 20% спирта. Вытяжка, отдѣленная отъ твердаго субстрата отсасываніемъ, осаждается двойнымъ или $2^1/_2$ объемомъ абсолютнаго спирта. (Бо́льшихъ количествъ спирта брать не рекомендуется, иначе, вмѣстѣ съ небольшимъ количествомъ діастаза, осядутъ лишь слизистыя вещества). Осадокъ появляется въ видѣ бѣловато-желтыхъ хлопьевъ, быстро осѣдающихъ при помѣшиваніи на дно. Жидкость сливается съ осадка, послѣдній переносятъ на фильтръ, отсасываютъ, возможно быстрѣе, спиртъ, переносятъ оставшееся на фильтрѣ въ ступку, растираютъ съ абсолютнымъ спиртомъ, снова фильтруютъ и промываютъ абсолютнымъ спиртомъ. Затѣмъ осадокъ растираютъ съ эѳиромъ и, по отсасываніи послѣдняго, сушатъ въ вакуумѣ надъ сѣрной кислотой. Для полученія сильнодѣйствующаго діастаза въ видѣ желтовато-бѣлаго порошка тщательное обезвоживаніе при посредствѣ спирта и эѳира необходимо.

Для полученія діастаза изъ пшеничнаго солода поступаютъ такъ: 1 килограммъ пшеничнаго солода (Weizenmalzschrot) размѣшивается съ водой въ кашицу, и послѣ 6—12-часового настаиванія фильтруется, промывается на фильтрѣ такимъ количествомъ воды, чтобы объемъ промывныхъ водъ равнялся объему воды, употреблечной для извлеченія.

Фильтратъ обрабатываютъ при помѣшиваніи абсолютнымъ спиртомъ, пока не образуется быстро осѣдающій хлопчатый осадокъ. Послѣдній отфильтровываютъ, а отфильтровавшуюся жид-

кость обрабатываютъ $1^1/_2$—2 объемами спирта. Образующійся при этомъ осадокъ отдѣляютъ и поступаютъ съ нимъ какъ указано выше. Нѣсколько разъ растворяя въ водѣ и снова осаждая спиртомъ, очищаютъ діастазъ. Осадокъ, появляющійся при первой обработкѣ спиртомъ, содержитъ очень мало діастаза, такъ же, какъ и осадокъ, образующійся при употребленіи большого избытка спирта.

За неимѣніемъ солода, его приготовляютъ сдѣдующимъ образомъ.

Ячмень или пшеницу вымачиваютъ въ теченіе 24 часовъ, затѣмъ помѣщаютъ размокшія зерна въ большую чашку и черезъ два-три дня, а иногда и черезъ день, переворачиваютъ, смачивая такимъ количествомъ воды, чтобы зерна были влажными. Когда ростки достигнутъ длины зерна или въ $1^1/_2$ раза больше, то солодъ (Grünmalz) готовъ, что происходитъ на 6-й или 8-й день. Наилучшая температура 15° С.

По Густавсону 500 gr. хорошаго измолотаго ячменнаго солода обливаютъ 350 куб. с. воды и 700 куб. с. концентрированнаго глицерина, взбалтываютъ въ теченіи 8 сутокъ возможно чаще и фильтруютъ съ отсасываніемъ чрезъ бумажный фильтръ. Трехъ капель такого раствора, содержащихъ менѣе одного милиграмма мальтозы, достаточно для растворенія двухъ граммовъ крахмала. Растворъ можетъ сохраняться безъ измѣненія по нѣсколько лѣтъ.

## 7) $^1/_{100}$—нормальный растворъ хамелеона и $^1/_{100}$—нормальный растворъ щавелевой кислоты для опредѣленія органическихъ веществъ въ водѣ.

Растворяютъ 0,33 (0,32—034) gr. кристаллическаго марганцовокислаго калія въ 1 литрѣ дестиллированной воды, 0,63 gr. чистой кристаллической щавелевой кислоты въ 1 литрѣ и строго точно устанавливаютъ ихъ взаимное соотношеніе.

Изъ бюретки отмѣриваютъ въ стаканъ 10 к. ц. раствора щавелевой кислоты, разбавляютъ 50 к. ц. чистой дестиллированной воды, прибавляютъ 5 к. ц. разбавленной сѣрной кислоты (1 объемъ концентрированной сѣрной кисл. и 3 объема воды), нагрѣваютъ до 60° С. и титруютъ растворомъ хамелеона до появленія слабой розово-красной окраски, не исчезающей въ теченіе



нѣсколькихъ минутъ. При правильной концентраціи раствора хамелеона 10 к. ц. послѣдняго должны точно соотвѣтствовать 10 куб. ц. раствора щавелевой кислоты, т.-е. въ 10 куб. сант. раствора щавелевой кислоты должно содержаться 6,3 миллигр. щавелевой кислоты, на окисленіе которыхъ должно пойти ровно 3,16 миллигр. марганцовокислаго калія, выдѣляющаго 0,8 миллигр. активнаго кислорода.

## 8) Растворъ іодистаго цинка въ крахмальномъ клейстерѣ

(Zinkjodidstärkelösung).

Въ фарфоровой ступкѣ растираютъ съ водой 4 гр. крахмала и полученное такимъ образомъ крахмальное молоко понемногу подливаютъ при постоянномъ помѣшиваніи къ нагрѣтому до кипѣнія раствору 20 гр. хлористаго цинка въ 100 к. с. воды. Нагрѣваніе продолжаютъ, подливая испаряющуюся воду, до тѣхъ поръ, пока крахмалъ не растворится и жидкость сдѣлается почти прозрачной. Затѣмъ разбавляютъ водой и прибавляютъ 2 гр. сухого іодистаго цинка, дополняютъ до литра и фильтруютъ. Фильтрованіе идетъ очень медленно. Реактивъ долженъ сохраняться въ темнотѣ и, разбавленный въ 50 разъ, при подкисленіи сѣрной кислотой не долженъ окрашиваться въ синій цвѣтъ.

## 9) Несслеровъ реактивъ.

Іодистой ртути 10 гр., іодистаго калія 5 гр., ѣдкаго натра 20 гр., дестиллированной воды 100 к. с.

Іодистая ртуть растирается съ водой въ фарфоровой ступкѣ и смывается въ колбу, куда прибавляютъ іодистый калій. Ѣдкій натръ растворяется въ неистраченной еще водѣ и вполнѣ охлажденный растворъ вливается въ ту же колбу.

Реактивъ готовъ черезъ нѣсколько дней, когда онъ сдѣлается вполнѣ прозрачнымъ.

Сохранять въ темнотѣ, въ плотно закупоренной стклянкѣ.

## 10) Основиой уксуснокислый свинецъ.

600 gr. свинцоваго сахара [$(C_2H_3O_2)_2Pb$] смѣшиваютъ съ 200 gr. свинцоваго глета (PbO), нагрѣваютъ до сплавленія на водяной банѣ и обливаютъ 2 литрами воды. Послѣ 12-часового стоянія въ тепломъ мѣстѣ (отъ времени до времени смѣсь взбалтываютъ) фильтруютъ. Фильтратъ сохраняютъ въ хорошо закупоренныхъ стклянкахъ.

## 11) Реактивъ Сакса для осажденія сахаристыхъ веществъ.

18 gr. чистой и сухой іодной ртути (получается осажденіемъ раствора хлорной ртути іодистымъ каліемъ; осадокъ промываютъ и сушатъ при 100° С.) прибавляютъ къ водному раствору 25 гр. іодистаго калія; къ полученной жидкости приливаютъ воднаго раствора 80 gr. ѣдкаго кали и объемъ жидкости доводятъ до 1 литра. Растворъ содержитъ 7,9295 гр. ртути на литръ.

Для распознаванія конца реакціи (при титрованіи) всего лучше пользоваться щелочнымъ растворомъ гидрата закиси олова; послѣдній приготовляется дѣйствіемъ избытка раствора ѣдкаго кали на растворъ продажнаго хлористаго олова. За ходомъ возстановленія слѣдятъ, разлагая отъ времени до времени каплю жидкости растворомъ олова. Сначала начинаетъ появляться черный осадокъ, затѣмъ жидкость дѣлается коричневой и, наконецъ, окраска перестаетъ измѣняться, какъ только вся ртуть перейдетъ въ осадокъ.



### Вѣса газовъ при 0° и 760 мм. давленія.

1 куб. с. = миллиграммовъ:

| | |
|---|---|
| Воздухъ | = 1,2936 |
| Водородъ | = 0.0899 |
| Азотъ | = 1.2505 |
| Кислородъ | = 1.4298 |
| Окись азота | = 1.3436 |
| Углекислый газъ | = 1.9772 |
| Амміакъ | = 0.7707 |
| Хлоръ | = 3.1801 |
| Хлористый водородъ | = 1.6131 |

### Упругость водянаго пара.

(Въ миллиметрахъ ртутнаго столба).

| | |
|---|---|
| 10° — 9.16 | 18 — 15.36 |
| 11 — 9.79 | 19 — 16.35 |
| 12 — 10.46 | 20 — 17.39 |
| 13 — 11.16 | 21 — 18.49 |
| 14 — 11.91 | 22 — 19.66 |
| 15 — 12.79 | 23 — 20.89 |
| 16 — 13.54 | 24 — 22.18 |
| 17 — 14.42 | 25 — 23.55 |

# Атомные вѣса элементовъ.
## 1906.

O = 16,00.

| | | |
|---|---|---|
| Азотъ | N | 14,04 |
| Алюминій | Al | 27,1 |
| Аргонъ | A | 39,9 |
| Барій | Ba | 137,4 |
| Бериллій | Be | 9,1 |
| Боръ | B | 11 |
| Бромъ | Br | 79,96 |
| Ванадій | V | 51,2 |
| Висмутъ | Bi | 208,5 |
| Водородъ | H | 1,008 |
| Вольфрамъ | W | 184 |
| Гадолиній | Gd | 156 |
| Галлій | Ga | 70 |
| Гелій | He | 4 |
| Германій | Ge | 72,5 |
| Желѣзо | Fe | 55,9 |
| Золото | Au | 197,2 |
| Индій | In | 115 |
| Иридій | Ir | 193 |
| Иттербій | Yb | 173 |
| Иттрій | Y | 89 |
| Іодъ | J | 126,97 |
| Кадмій | Cd | 112,4 |
| Калій | K | 39,15 |
| Кальцій | Ca | 40,1 |
| Кислородъ | O | 16 |
| Кобальтъ | Co | 59 |
| Кремній | Si | 28,4 |
| Криптонъ | Kr | 81,8 |
| Ксенонъ | X | 128 |
| Лантанъ | La | 138,9 |
| Литій | Li | 7,03 |
| Магній | Mg | 24,36 |
| Марганецъ | Mn | 55 |
| Молибденъ | Mo | 96 |
| Мышьякъ | As | 75,0 |
| Мѣдь | Cu | 63,6 |
| Натрій | Na | 23,05 |
| Неодимій | Nd | 143,6 |
| Неонъ | Ne | 20 |
| Никкель | Ni | 58,7 |
| Ніобій | Nb | 94 |
| Олово | Sn | 119 |
| Осмій | Os | 191 |
| Палладій | Pd | 106,5 |
| Платина | Pt | 194,8 |
| Празеодимій | Pr | 140,5 |
| Радій | Ra | 225 |
| Родій | Rh | 103 |
| Ртуть | Hg | 200 |
| Рубидій | Rb | 85,5 |
| Рутеній | Ru | 101,7 |
| Самарій | Sa | 150,3 |
| Свинецъ | Pb | 206,9 |
| Селенъ | Se | 79,2 |
| Серебро | Ag | 107,93 |
| Скандій | Sc | 44,1 |
| Стронцій | Sr | 87,6 |
| Сурьма | Sb | 120,2 |
| Сѣра | S | 32,06 |
| Таллій | Tl | 204,1 |
| Танталъ | Ta | 183 |
| Теллуръ | Te | 127,6 |
| Тербій | Tb | 160 |
| Титанъ | Ti | 48,1 |
| Торій | Th | 232,5 |
| Тулій | Tu | 171 |
| Углеродъ | C | 12 |
| Уранъ | U | 238,5 |
| Фосфоръ | P | 31 |
| Фторъ | F | 19 |
| Хлоръ | Cl | 35,45 |
| Хромъ | Cr | 52,1 |
| Цезій | Cs | 132,9 |
| Церій | Ce | 140,25 |
| Цинкъ | Zn | 65,4 |
| Цирконій | Zr | 90,6 |
| Эрбій | Er | 166 |



Таблица Мейсля и Аллина для вычисленія вѣса *глюкозы* при вѣсовомъ способѣ опредѣленія ея; количество металлической мѣди и соотвѣтствующее ему количество глюкозы выражены въ миллиграммахъ.

| Мѣдь миллигр. | Декстроза миллигр. | Мѣдь миллигр. | Декстроза миллигр. | Мѣдь миллигр. | Декстроза миллигр. | Мѣдь миллигр. | Декстроза миллигр. | Мѣдь миллигр. | Декстроза миллигр. |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 10 | 6,1 | 63 | 32,3 | 116 | 59,1 | 169 | 86,4 | 222 | 114,3 |
| 11 | 6,6 | 64 | 32,8 | 117 | 59,6 | 170 | 86,9 | 223 | 114,8 |
| 12 | 7,1 | 65 | 33,3 | 118 | 60,1 | 171 | 87,4 | 224 | 115,3 |
| 13 | 7,6 | 66 | 33,8 | 119 | 60,6 | 172 | 87,9 | 225 | 115,9 |
| 14 | 8,1 | 67 | 34,3 | 120 | 61,1 | 173 | 88,5 | 226 | 116,4 |
| 15 | 8,6 | 68 | 34,8 | 121 | 61,6 | 174 | 89,0 | 227 | 116,9 |
| 16 | 9,0 | 69 | 35,3 | 122 | 62,1 | 175 | 89,5 | 228 | 117,4 |
| 17 | 9,5 | 70 | 35,8 | 123 | 62,6 | 176 | 90,0 | 229 | 118,0 |
| 18 | 10,0 | 71 | 36,3 | 124 | 63,1 | 177 | 90,5 | 230 | 118,5 |
| 19 | 10,5 | 72 | 36,8 | 125 | 63,7 | 178 | 91,1 | 231 | 119,0 |
| 20 | 11,0 | 73 | 37,3 | 126 | 64,2 | 179 | 91,6 | 232 | 119,6 |
| 21 | 11,5 | 74 | 37,8 | 127 | 64,7 | 180 | 92,1 | 233 | 120,1 |
| 22 | 12,0 | 75 | 38,3 | 128 | 65,2 | 181 | 92,6 | 234 | 120,7 |
| 23 | 12,5 | 76 | 38,8 | 129 | 65,7 | 182 | 93,1 | 235 | 121,2 |
| 24 | 13,0 | 77 | 39,3 | 130 | 66,2 | 183 | 93,7 | 236 | 121,7 |
| 25 | 13,5 | 78 | 39,8 | 131 | 66,7 | 184 | 94,2 | 237 | 122,3 |
| 26 | 14,0 | 79 | 40,3 | 132 | 67,2 | 185 | 94,7 | 238 | 122,8 |
| 27 | 14,5 | 80 | 40,8 | 133 | 67,7 | 186 | 95,2 | 239 | 123,4 |
| 28 | 15,0 | 81 | 41,3 | 134 | 68,2 | 187 | 95,7 | 240 | 123,9 |
| 29 | 15,5 | 82 | 41,8 | 135 | 68,8 | 188 | 96,3 | 241 | 124,4 |
| 30 | 16,0 | 83 | 42,3 | 136 | 69,3 | 189 | 96,8 | 242 | 125,0 |
| 31 | 16,5 | 84 | 42,8 | 137 | 69,8 | 190 | 97,3 | 243 | 125,5 |
| 32 | 17,0 | 85 | 43,4 | 138 | 70,3 | 191 | 97,8 | 244 | 126,0 |
| 33 | 17,5 | 86 | 43,9 | 139 | 70,8 | 192 | 98,4 | 245 | 126,6 |
| 34 | 18,0 | 87 | 44,4 | 140 | 71,3 | 193 | 98,9 | 246 | 127,1 |
| 35 | 18,5 | 88 | 44,9 | 141 | 71,8 | 194 | 99,4 | 247 | 127,6 |
| 36 | 18,9 | 89 | 45,4 | 142 | 72,3 | 195 | 100,0 | 248 | 128,1 |
| 37 | 19,4 | 90 | 45,9 | 143 | 72,9 | 196 | 100,5 | 249 | 128,7 |
| 38 | 19,9 | 91 | 46,4 | 144 | 73,4 | 197 | 101,0 | 250 | 129,2 |
| 39 | 20,4 | 92 | 46,9 | 145 | 73,9 | 198 | 101,5 | 251 | 129,7 |
| 40 | 20,9 | 93 | 47,4 | 146 | 74,4 | 199 | 102,0 | 252 | 130,3 |
| 41 | 21,4 | 94 | 47,9 | 147 | 74,9 | 200 | 102,6 | 253 | 130,8 |
| 42 | 21,9 | 95 | 48,4 | 148 | 75,5 | 201 | 103,2 | 254 | 131,4 |
| 43 | 22,4 | 96 | 48,9 | 149 | 76,0 | 202 | 103,7 | 255 | 131,9 |
| 44 | 22,9 | 97 | 49,4 | 150 | 76,5 | 203 | 104,2 | 256 | 132,4 |
| 45 | 23,4 | 98 | 49,9 | 151 | 77,0 | 204 | 104,7 | 257 | 133,0 |
| 46 | 23,9 | 99 | 50,4 | 152 | 77,5 | 205 | 105,3 | 258 | 133,5 |
| 47 | 24,4 | 100 | 50,9 | 153 | 78,1 | 206 | 105,8 | 259 | 134,1 |
| 48 | 24,9 | 101 | 51,4 | 154 | 78,6 | 207 | 106,3 | 260 | 134,6 |
| 49 | 25,4 | 102 | 51,9 | 155 | 79,1 | 208 | 106,8 | 261 | 135,1 |
| 50 | 25,9 | 103 | 52,4 | 156 | 79,6 | 209 | 107,4 | 262 | 135,7 |
| 51 | 26,4 | 104 | 52,9 | 157 | 80,1 | 210 | 107,9 | 263 | 136,2 |
| 52 | 26,9 | 105 | 53,5 | 158 | 8 ,7 | 211 | 108,4 | 264 | 136,8 |
| 53 | 27,4 | 106 | 54,0 | 159 | 81,2 | 212 | 109,0 | 265 | 137,3 |
| 54 | 27,9 | 107 | 54,5 | 160 | 81,7 | 213 | 109,5 | 266 | 137,8 |
| 55 | 28,4 | 108 | 55,0 | 161 | 82,2 | 214 | 110,0 | 267 | 138,4 |
| 56 | 28,8 | 109 | 55,5 | 162 | 82,7 | 215 | 110,6 | 268 | 138,9 |
| 57 | 29,3 | 110 | 56,0 | 163 | 83,3 | 216 | 111,1 | 269 | 139,5 |
| 58 | 29,8 | 111 | 56,5 | 164 | 83,8 | 217 | 111,6 | 270 | 140,0 |
| 59 | 30,3 | 112 | 57,0 | 165 | 84,3 | 218 | 112,1 | 271 | 140,6 |
| 60 | 30,8 | 113 | 57,5 | 166 | 84,8 | 219 | 112,7 | 272 | 141,1 |
| 61 | 31,3 | 114 | 58,0 | 167 | 85,3 | 220 | 113,2 | 273 | 141,7 |
| 62 | 31,8 | 115 | 58,6 | 168 | 85,9 | 221 | 113,7 | 274 | 142,2 |

# ТАБЛИЦА II.

Таблица Вейна для опредѣленія *декстрина* или *крахмала* вѣсовымъ путемъ; количества мѣди и декстрина или крахмала выражены въ миллиграммахъ.

| Мѣдь миллигр. | Крахмалъ или декстринъ миллигр. | Мѣдь миллигр. | Крахмалъ или декстринъ миллигр. | Мѣдь миллигр. | Крахмалъ или декстринъ миллигр. | Мѣдь миллигр. | Крахмалъ или декстринъ миллигр. | Мѣдь миллигр. | Крахмалъ или декстринъ миллигр. |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 10 | 5,5 | 56 | 25,9 | 102 | 46,7 | 148 | 67,9 | 194 | 89,5 |
| 11 | 5,9 | 57 | 26,4 | 103 | 47,2 | 149 | 68,4 | 195 | 90,0 |
| 12 | 6,4 | 58 | 26,8 | 104 | 47,6 | 150 | 68,9 | 196 | 90,5 |
| 13 | 6,8 | 59 | 27,3 | 105 | 48,1 | 151 | 69,3 | 197 | 91,0 |
| 14 | 7,3 | 60 | 27,7 | 106 | 48,6 | 152 | 69,8 | 198 | 91,4 |
| 15 | 7,7 | 61 | 28,2 | 107 | 49,1 | 153 | 70,3 | 199 | 91,8 |
| 16 | 8,1 | 62 | 28,6 | 108 | 49,5 | 154 | 70,7 | 200 | 92,3 |
| 17 | 8,6 | 63 | 29,1 | 109 | 50,0 | 155 | 71,2 | 201 | 92,8 |
| 18 | 9,0 | 64 | 29,5 | 110 | 50,4 | 156 | 71,6 | 202 | 93,3 |
| 19 | 9,5 | 65 | 30,0 | 111 | 50,9 | 157 | 72,1 | 203 | 93,8 |
| 20 | 9,9 | 66 | 30,4 | 112 | 51,3 | 158 | 72,6 | 204 | 94,3 |
| 21 | 10,4 | 67 | 30,9 | 113 | 51,8 | 159 | 73,1 | 205 | 94,8 |
| 22 | 10,8 | 68 | 31,3 | 114 | 52,2 | 160 | 73,5 | 206 | 95,2 |
| 23 | 11,3 | 69 | 31,8 | 115 | 52,7 | 161 | 74,0 | 207 | 95,7 |
| 24 | 11,7 | 70 | 32,2 | 116 | 53,2 | 162 | 74,5 | 208 | 96,2 |
| 25 | 12,2 | 71 | 32,7 | 117 | 53,6 | 163 | 75,0 | 209 | 96,7 |
| 26 | 12,6 | 72 | 33,1 | 118 | 54,1 | 164 | 75,4 | 210 | 97,1 |
| 27 | 13,1 | 73 | 33,6 | 119 | 54,5 | 165 | 75,9 | 211 | 97,6 |
| 28 | 13,5 | 74 | 34,0 | 120 | 55,0 | 166 | 76,3 | 212 | 98,1 |
| 29 | 14,0 | 75 | 34,5 | 121 | 55,4 | 167 | 76,8 | 313 | 98,6 |
| 30 | 14,4 | 76 | 34,9 | 122 | 55,9 | 168 | 77,3 | 214 | 99,0 |
| 31 | 14,9 | 77 | 35,4 | 123 | 56,3 | 169 | 77,8 | 215 | 99,5 |
| 32 | 15,3 | 78 | 35,8 | 124 | 56,8 | 170 | 78,2 | 216 | 100,0 |
| 33 | 15,8 | 79 | 36,2 | 125 | 57,3 | 171 | 78,7 | 217 | 100,4 |
| 34 | 16,2 | 80 | 36,7 | 126 | 57,8 | 172 | 79,1 | 218 | 100,9 |
| 35 | 16,7 | 81 | 37,2 | 127 | 58,2 | 173 | 79,6 | 219 | 101,4 |
| 36 | 17,0 | 82 | 37,6 | 128 | 58,7 | 174 | 80,1 | 220 | 101,9 |
| 37 | 17,5 | 83 | 38,1 | 129 | 59,1 | 175 | 80,6 | 221 | 102,4 |
| 38 | 17,9 | 84 | 38,6 | 130 | 59,6 | 176 | 81,0 | 222 | 102,9 |
| 39 | 18,4 | 85 | 39,1 | 131 | 60,0 | 177 | 81,5 | 223 | 103,3 |
| 40 | 18,8 | 86 | 39,5 | 132 | 60,5 | 178 | 82,0 | 224 | 103,8 |
| 41 | 19,3 | 87 | 40,0 | 133 | 60,9 | 179 | 82,4 | 225 | 104,3 |
| 42 | 19,7 | 88 | 40,4 | 134 | 61,4 | 180 | 82,9 | 226 | 104,8 |
| 43 | 20,2 | 89 | 40,9 | 135 | 61,9 | 181 | 83,4 | 227 | 105,2 |
| 44 | 20,6 | 90 | 41,3 | 136 | 62,4 | 182 | 83,8 | 228 | 105,7 |
| 45 | 21,1 | 91 | 41,8 | 137 | 62,8 | 183 | 84,3 | 229 | 106,2 |
| 46 | 21,5 | 92 | 42,2 | 138 | 63,3 | 184 | 84,8 | 230 | 106,7 |
| 47 | 22,0 | 93 | 42,6 | 139 | 63,7 | 185 | 85,2 | 231 | 107,1 |
| 48 | 22,4 | 94 | 43,1 | 140 | 64,2 | 186 | 85,7 | 232 | 107,6 |
| 49 | 22,9 | 95 | 43,6 | 141 | 64,6 | 187 | 86,2 | 233 | 108,1 |
| 50 | 23,3 | 96 | 44,0 | 142 | 65,1 | 188 | 86,7 | 234 | 108,6 |
| 51 | 23,8 | 97 | 44,5 | 143 | 65,6 | 189 | 87,1 | 235 | 109,1 |
| 52 | 24,2 | 98 | 44,9 | 144 | 66,1 | 190 | 87,6 | 236 | 109,6 |
| 53 | 24,7 | 99 | 45,4 | 145 | 66,5 | 191 | 88,1 | 237 | 110,1 |
| 54 | 25,1 | 100 | 45,8 | 146 | 67,0 | 192 | 88,6 | 238 | 110,6 |
| 55 | 25,5 | 101 | 46,3 | 147 | 67,4 | 193 | 89,1 | 239 | 111,1 |



# ТАБЛИЦА III.

Таблица Сокслэта для опредѣленія *молочнаго сахара* вѣсовымъ путемъ; количества мѣди и молочнаго сахара выражены въ миллиграммахъ.

| Мѣдь миллигр. | Молочный сахаръ миллигр. | Мѣдь миллигр. | Молочный сахаръ миллигр. | Мѣдь миллигр. | Молочный сахаръ миллигр. | Мѣдь миллигр. | Молочный сахаръ миллигр. | Мѣдь миллигр. | Молочный сахаръ миллигр. | Мѣдь миллигр. | Молочный сахаръ миллигр. |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 100 | 71,6 | 151 | 109,6 | 201 | 147,7 | 251 | 185,5 | 301 | 225,2 | 351 | 264,7 |
| 101 | 72,4 | 152 | 110,3 | 202 | 148,5 | 252 | 186,3 | 302 | 225,9 | 352 | 265,5 |
| 102 | 73,1 | 153 | 111,1 | 203 | 149,2 | 253 | 187,1 | 303 | 226,7 | 353 | 266,3 |
| 103 | 73,8 | 154 | 111,9 | 204 | 150,0 | 254 | 187,9 | 304 | 227,5 | 354 | 267,2 |
| 104 | 74,6 | 155 | 112,6 | 205 | 150,7 | 255 | 188,7 | 305 | 228,3 | 355 | 268,0 |
| 105 | 75,3 | 156 | 113,4 | 206 | 151,5 | 256 | 189,4 | 306 | 229,1 | 356 | 268,8 |
| 106 | 76,1 | 157 | 114,1 | 207 | 152,2 | 257 | 190,2 | 307 | 229,8 | 357 | 269,6 |
| 107 | 76,8 | 158 | 114,9 | 208 | 153,0 | 258 | 191,0 | 308 | 230,6 | 358 | 270,4 |
| 108 | 77,6 | 159 | 115,6 | 209 | 153,7 | 259 | 191,8 | 309 | 231,4 | 359 | 271,2 |
| 109 | 78,3 | 160 | 116,4 | 210 | 154,5 | 260 | 192,5 | 310 | 232,2 | 360 | 272,1 |
| 110 | 79,0 | 161 | 117,1 | 211 | 155,2 | 261 | 193,3 | 311 | 232,9 | 361 | 272,9 |
| 111 | 79,8 | 162 | 117,9 | 212 | 156,0 | 262 | 194,1 | 312 | 233,7 | 362 | 273,7 |
| 112 | 80,5 | 163 | 118,6 | 213 | 156,7 | 263 | 194,9 | 213 | 234,5 | 363 | 274,5 |
| 113 | 81,3 | 164 | 119,4 | 214 | 157,5 | 264 | 195,7 | 314 | 235,3 | 364 | 275,3 |
| 114 | 82,0 | 165 | 120,2 | 215 | 158,2 | 265 | 196,4 | 315 | 236,1 | 365 | 276,2 |
| 115 | 82,7 | 166 | 120,9 | 216 | 159,0 | 266 | 197,2 | 316 | 236,8 | 366 | 277,1 |
| 116 | 83,5 | 167 | 121,7 | 217 | 159,7 | 267 | 198,0 | 317 | 237,6 | 367 | 277,9 |
| 117 | 84,2 | 168 | 122,4 | 218 | 160,4 | 268 | 198,8 | 318 | 238,4 | 368 | 278,8 |
| 118 | 85,0 | 169 | 123,2 | 219 | 161,2 | 269 | 199,5 | 319 | 239,2 | 369 | 279,6 |
| 119 | 85,7 | 170 | 123,9 | 220 | 161,9 | 270 | 200,3 | 320 | 240,0 | 370 | 280,5 |
| 120 | 86,4 | 171 | 124,7 | 221 | 162,7 | 271 | 201,1 | 321 | 240,7 | 371 | 281,4 |
| 121 | 87,2 | 172 | 125,5 | 222 | 163,4 | 272 | 201,9 | 322 | 241,5 | 372 | 282,2 |
| 122 | 87,9 | 173 | 126,2 | 223 | 164,2 | 273 | 202,7 | 323 | 242,3 | 373 | 283,1 |
| 123 | 88,7 | 174 | 127,0 | 224 | 164,9 | 274 | 203,5 | 324 | 243,1 | 374 | 283,9 |
| 124 | 89,4 | 175 | 127,8 | 225 | 165,7 | 275 | 204,3 | 325 | 243,9 | 375 | 284,8 |
| 125 | 90,1 | 176 | 128,5 | 226 | 166,4 | 276 | 205,1 | 326 | 244,6 | 376 | 285,7 |
| 126 | 90,9 | 177 | 129,3 | 227 | 167,2 | 277 | 205,9 | 327 | 245,4 | 377 | 286,5 |
| 127 | 91,6 | 178 | 130,1 | 228 | 167,9 | 278 | 206,7 | 328 | 246,2 | 378 | 287,4 |
| 128 | 92,4 | 179 | 130,8 | 229 | 168,6 | 279 | 207,5 | 329 | 247,0 | 379 | 288,2 |
| 129 | 93,1 | 180 | 131,6 | 230 | 169,4 | 280 | 208,3 | 330 | 247,7 | 380 | 289,1 |
| 130 | 93,8 | 181 | 132,4 | 231 | 170,1 | 281 | 209,1 | 331 | 248,5 | 381 | 289,9 |
| 131 | 94,6 | 182 | 133,1 | 232 | 170,7 | 282 | 209,9 | 332 | 249,2 | 382 | 290,8 |
| 132 | 95,3 | 183 | 133,9 | 233 | 171,6 | 283 | 210,7 | 333 | 250,0 | 383 | 291,7 |
| 133 | 96,1 | 184 | 134,7 | 234 | 172,4 | 284 | 211,5 | 334 | 250,8 | 384 | 292,5 |
| 134 | 96,9 | 185 | 135,4 | 235 | 173,1 | 285 | 212,3 | 335 | 251,6 | 385 | 293,4 |
| 135 | 97,6 | 186 | 136,2 | 236 | 173,9 | 286 | 213,1 | 336 | 252,5 | 386 | 294,2 |
| 136 | 98,3 | 187 | 137,0 | 237 | 174,6 | 287 | 213,9 | 337 | 253,3 | 387 | 295,1 |
| 137 | 99,1 | 188 | 137,8 | 238 | 175,4 | 288 | 214,7 | 338 | 254,1 | 388 | 296,0 |
| 138 | 99,8 | 189 | 138,5 | 239 | 176,2 | 289 | 215,5 | 339 | 254,9 | 389 | 296,8 |
| 139 | 100,5 | 190 | 139,3 | 240 | 176,9 | 290 | 216,3 | 340 | 255,7 | 390 | 297,7 |
| 140 | 101,3 | 191 | 140,0 | 241 | 177,7 | 291 | 217,1 | 341 | 256,5 | 391 | 298,5 |
| 141 | 102,0 | 192 | 140,8 | 242 | 178,5 | 292 | 217,9 | 342 | 257,4 | 392 | 299,4 |
| 142 | 102,8 | 193 | 141,6 | 243 | 179,3 | 293 | 218,7 | 343 | 258,2 | 393 | 300,3 |
| 143 | 103,5 | 194 | 142,3 | 244 | 180,1 | 294 | 219,5 | 344 | 259,0 | 394 | 301,1 |
| 144 | 104,3 | 195 | 143,1 | 245 | 180,8 | 295 | 220,3 | 345 | 259,8 | 395 | 302,0 |
| 145 | 105,1 | 196 | 143,9 | 246 | 181,6 | 296 | 221,1 | 346 | 260,6 | 396 | 302,8 |
| 146 | 105,8 | 197 | 144,6 | 247 | 182,4 | 297 | 221,9 | 347 | 261,4 | 397 | 303,7 |
| 147 | 106,6 | 198 | 145,4 | 248 | 183,2 | 298 | 222,7 | 348 | 262,3 | 398 | 304,6 |
| 148 | 107,3 | 199 | 146,2 | 249 | 184,0 | 299 | 223,5 | 349 | 263,1 | 399 | 305,4 |
| 149 | 108,1 | 200 | 146,9 | 250 | 184,8 | 300 | 224,4 | 350 | 263,9 | 400 | 306,3 |
| 150 | 108,8 | | | | | | | | | | |

# ТАБЛИЦА IV.

Таблица Крёбера для опредѣленія *фурфурола и пентозъ;* количества фурфурола и пентозъ выражены въ миллиграммахъ.

| Флороглюцидъ. | Фурфуролъ. | Арабиноза. | Ксилоза. | Флороглюцидъ. | Фурфуролъ. | Арабиноза. | Ксилоза. | Флороглюцидъ. | Фурфуролъ. | Арабиноза. | Ксилоза. |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 30 | 18,2 | 39,1 | 32,4 | 77 | 42,7 | 90,8 | 75,4 | 124 | 67,1 | 142,4 | 118,2 |
| 31 | 18,8 | 40,2 | 33,3 | 78 | 43,2 | 91,9 | 76,3 | 125 | 67,6 | 143,5 | 119,2 |
| 32 | 19,3 | 41,3 | 34,2 | 79 | 43,7 | 93,0 | 77,2 | 126 | 68,1 | 144,6 | 120,1 |
| 33 | 19,8 | 42,4 | 35,2 | 80 | 44,2 | 94,1 | 78,1 | 127 | 68,6 | 145,7 | 121,0 |
| 34 | 20,3 | 43,5 | 36,1 | 81 | 44,8 | 95,2 | 79,0 | 128 | 69,1 | 146,8 | 121,9 |
| 35 | 20,9 | 44,6 | 37,0 | 82 | 45,3 | 96,3 | 79,9 | 129 | 69,7 | 147,9 | 122,8 |
| 36 | 21,4 | 45,7 | 37,9 | 83 | 45,8 | 97,4 | 80,8 | 130 | 70,2 | 149,0 | 123,7 |
| 37 | 21,9 | 46,8 | 38,8 | 84 | 46,3 | 98,5 | 81,7 | 131 | 70,7 | 150,1 | 124,6 |
| 38 | 22,4 | 47,9 | 39,8 | 85 | 46,8 | 99,6 | 82,7 | 132 | 71,2 | 151,2 | 125,5 |
| 39 | 22,9 | 49,0 | 40,7 | 86 | 47,4 | 100,7 | 83,6 | 133 | 71,7 | 152,3 | 126,4 |
| 40 | 23,5 | 50,1 | 41,6 | 87 | 47,9 | 101,8 | 84,5 | 134 | 72,3 | 153,4 | 127,3 |
| 41 | 24,0 | 51,2 | 42,5 | 88 | 48,4 | 102,9 | 85,4 | 135 | 72,8 | 154,5 | 128,3 |
| 42 | 24,5 | 52,3 | 43,4 | 89 | 48,9 | 104,0 | 86,3 | 136 | 73,3 | 155,6 | 129,2 |
| 43 | 25,0 | 53,4 | 44,3 | 90 | 49,4 | 105,1 | 87,2 | 137 | 73,8 | 156,7 | 130,1 |
| 44 | 25,5 | 54,5 | 45,2 | 91 | 49,9 | 106,2 | 88,1 | 138 | 74,3 | 157,8 | 131,0 |
| 45 | 26,0 | 55,6 | 46,2 | 92 | 50,5 | 107,3 | 89,0 | 139 | 74,8 | 158,9 | 131,9 |
| 46 | 26,6 | 56,7 | 47,1 | 93 | 51,0 | 108,4 | 90,0 | 140 | 75,4 | 160,0 | 132,8 |
| 47 | 27,1 | 57,8 | 48,0 | 94 | 51,5 | 109,5 | 90,9 | 141 | 75,9 | 161,1 | 133,7 |
| 48 | 27,6 | 58,9 | 48,9 | 95 | 52,0 | 110,6 | 91,8 | 142 | 76,4 | 162,2 | 134,6 |
| 49 | 28,1 | 60,0 | 49,8 | 96 | 52,5 | 111,7 | 92,7 | 143 | 76,9 | 163,3 | 135,5 |
| 50 | 28,6 | 61,1 | 50,7 | 97 | 53,1 | 112,8 | 93,6 | 144 | 77,4 | 164,4 | 136,4 |
| 51 | 29,2 | 62,2 | 51,6 | 98 | 53,6 | 113,9 | 94,6 | 145 | 78,0 | 165,5 | 137,4 |
| 52 | 29,7 | 63,3 | 52,5 | 99 | 54,1 | 115,0 | 95,5 | 146 | 78,5 | 166,6 | 138,3 |
| 53 | 30,2 | 64,4 | 53,4 | 100 | 54,6 | 116,1 | 96,4 | 147 | 79,0 | 167,7 | 139,2 |
| 54 | 30,7 | 65,5 | 54,3 | 101 | 55,1 | 117,1 | 97,3 | 148 | 79,5 | 168,8 | 140,1 |
| 55 | 31,2 | 66,6 | 55,3 | 102 | 55,7 | 118,2 | 98,2 | 149 | 80,0 | 169,9 | 141,0 |
| 56 | 31,8 | 67,7 | 56,2 | 103 | 56,2 | 119,3 | 99,1 | 150 | 80,5 | 171,0 | 141,9 |
| 57 | 32,3 | 68,8 | 57,1 | 104 | 56,7 | 120,4 | 100,0 | 151 | 81,1 | 172,1 | 142,8 |
| 58 | 32,8 | 69,9 | 58,0 | 105 | 57,2 | 121,5 | 101,0 | 152 | 81,6 | 173,2 | 143,7 |
| 59 | 33,3 | 71,0 | 58,9 | 106 | 57,7 | 122,6 | 101,9 | 153 | 82,1 | 174,3 | 144,6 |
| 60 | 33,8 | 72,1 | 59,8 | 107 | 58,2 | 123,7 | 102,8 | 154 | 82,6 | 175,4 | 145,5 |
| 61 | 34,4 | 73,2 | 60,7 | 108 | 58,8 | 124,8 | 103,7 | 155 | 83,1 | 176,5 | 146,5 |
| 62 | 34,9 | 74,3 | 61,6 | 109 | 59,3 | 125,9 | 104,6 | 156 | 83,7 | 177,6 | 147,4 |
| 63 | 35,4 | 75,4 | 62,6 | 110 | 59,8 | 127,0 | 105,5 | 157 | 84,2 | 178,7 | 148,3 |
| 64 | 35,9 | 76,5 | 63,5 | 111 | 60,3 | 128,1 | 106,4 | 158 | 84,7 | 179,8 | 149,2 |
| 65 | 36,4 | 77,6 | 64,4 | 112 | 60,8 | 129,2 | 107,3 | 159 | 85,2 | 180,9 | 150,1 |
| 66 | 37,0 | 78,7 | 65,3 | 113 | 61,4 | 130,3 | 108,2 | 160 | 85,7 | 182,0 | 151,0 |
| 67 | 37,5 | 79,8 | 66,2 | 114 | 61,9 | 131,4 | 109,1 | 161 | 86,3 | 183,1 | 151,9 |
| 68 | 38,0 | 80,9 | 67,2 | 115 | 62,4 | 132,5 | 110,1 | 162 | 86,8 | 184,2 | 152,8 |
| 69 | 38,5 | 82,0 | 68,1 | 116 | 62,9 | 133,6 | 111,0 | 163 | 87,3 | 185,3 | 153,7 |
| 70 | 39,0 | 83,1 | 69,0 | 117 | 63,4 | 134,7 | 111,9 | 164 | 87,8 | 186,4 | 154,6 |
| 71 | 39,6 | 84,2 | 69,9 | 118 | 64,0 | 135,8 | 112,8 | 165 | 88,3 | 187,5 | 155,6 |
| 72 | 40,1 | 85,3 | 70,8 | 119 | 64,5 | 136,9 | 113,7 | 166 | 88,8 | 188,6 | 156,5 |
| 73 | 40,6 | 86,4 | 71,7 | 120 | 65,0 | 138,0 | 114,6 | 167 | 89,4 | 189,7 | 157,4 |
| 74 | 41,1 | 87,5 | 72,6 | 121 | 65,5 | 139,1 | 115,5 | 168 | 89,9 | 190,8 | 158,3 |
| 75 | 41,6 | 88,6 | 73,6 | 122 | 66,0 | 140,2 | 116,4 | 169 | 90,4 | 191,9 | 159,2 |
| 76 | 42,2 | 89,7 | 74,5 | 123 | 66,5 | 141,3 | 117,3 | 170 | 90,9 | 193,0 | 160,1 |



# ТАБЛИЦА IV (продолженіе).

Таблица Кребера для опредѣленія *фурфурола и пентозъ;* количества фурфурола и пентозъ выражены въ милиграммахъ.

| Флороглюцидъ. | Фурфуролъ. | Арабиноза. | Ксилоза. | Флороглюцидъ. | Фурфуролъ. | Арабиноза. | Ксилоза. | Флороглюцидъ. | Фурфуролъ. | Арабиноза. | Ксилоза. |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 171 | 91,4 | 194,1 | 161,0 | 215 | 114,2 | 241,7 | 201,1 | 259 | 136,9 | 289,2 | 241,1 |
| 172 | 92,0 | 195,2 | 161,9 | 216 | 114,7 | 242,8 | 202,0 | 260 | 137,4 | 290,3 | 242,0 |
| 173 | 92,5 | 196,3 | 162,8 | 217 | 115,2 | 243,8 | 202,9 | 261 | 138,0 | 291,4 | 242,9 |
| 174 | 93,0 | 197,4 | 163,7 | 218 | 115,8 | 244,9 | 203,8 | 262 | 138,5 | 292,4 | 243,8 |
| 175 | 93,5 | 198,5 | 164,7 | 219 | 116,3 | 246,0 | 204,7 | 263 | 139,0 | 293,5 | 244,7 |
| 176 | 94,0 | 199,6 | 165,6 | 220 | 116,8 | 247,1 | 205,7 | 264 | 139,5 | 294,6 | 245,6 |
| 177 | 94,6 | 200,7 | 166,5 | 221 | 117,3 | 248,2 | 206,6 | 265 | 140,0 | 295,7 | 246,5 |
| 178 | 95,1 | 201,8 | 167,4 | 222 | 117,8 | 249,2 | 207,5 | 266 | 140,5 | 296,8 | 247,4 |
| 179 | 95,6 | 202,9 | 168,3 | 223 | 118,3 | 250,3 | 208,4 | 267 | 141,1 | 297,8 | 248,3 |
| 180 | 96,1 | 203,9 | 169,2 | 224 | 118,9 | 151,4 | 209,3 | 268 | 141,6 | 298,9 | 249,2 |
| 181 | 96,6 | 205,0 | 170,1 | 225 | 119,4 | 252,5 | 210,2 | 269 | 142,1 | 300,0 | 250,2 |
| 182 | 97,1 | 206,1 | 171,0 | 226 | 119,9 | 253,6 | 211,1 | 270 | 142,6 | 301,1 | 251,1 |
| 183 | 97,7 | 207,2 | 171,9 | 227 | 120,4 | 254,6 | 212,1 | 271 | 143,1 | 302,2 | 252,0 |
| 184 | 98,2 | 208,2 | 172,8 | 228 | 120,9 | 255,7 | 213,0 | 272 | 143,6 | 303,2 | 252,9 |
| 185 | 98,7 | 209,3 | 173,8 | 229 | 121,4 | 256,8 | 213,9 | 273 | 144,2 | 304,3 | 253,8 |
| 186 | 99,2 | 210,4 | 174,7 | 230 | 122,0 | 257,9 | 214,8 | 274 | 144,7 | 305,4 | 254,7 |
| 187 | 99,7 | 211,5 | 175,6 | 231 | 122,5 | 259,0 | 215,7 | 275 | 145,2 | 306,5 | 255,6 |
| 188 | 100,3 | 212,6 | 176,5 | 232 | 123,0 | 260,0 | 216,6 | 276 | 145,7 | 307,6 | 256,5 |
| 189 | 100,8 | 213,6 | 177,4 | 233 | 123,5 | 261,1 | 217,5 | 277 | 146,2 | 308,6 | 257,4 |
| 190 | 101,3 | 214,7 | 178,3 | 234 | 124,0 | 262,2 | 218,4 | 278 | 146,7 | 309,7 | 258,3 |
| 191 | 101,8 | 215,8 | 179,2 | 235 | 124,5 | 263,3 | 219,3 | 279 | 147,3 | 310,8 | 259,2 |
| 192 | 102,3 | 216,8 | 180,1 | 236 | 125,1 | 264,4 | 220,2 | 280 | 147,8 | 311,9 | 260,2 |
| 193 | 102,8 | 217,9 | 181,0 | 237 | 125,6 | 265,4 | 221,1 | 281 | 148,3 | 313,0 | 261,1 |
| 194 | 103,4 | 219,0 | 181,9 | 238 | 126,1 | 266,5 | 222,0 | 282 | 148,8 | 314,0 | 262,0 |
| 195 | 103,9 | 220,1 | 182,9 | 239 | 126,6 | 267,6 | 222,9 | 283 | 149,3 | 315,1 | 262,9 |
| 196 | 104,4 | 221,2 | 183,8 | 240 | 127,1 | 268,7 | 223,9 | 284 | 149,8 | 316,2 | 263,8 |
| 197 | 104,9 | 222,2 | 184,7 | 241 | 127,6 | 269,8 | 224,8 | 285 | 150,4 | 317,3 | 264,7 |
| 198 | 105,4 | 223,3 | 185,6 | 242 | 128,1 | 270,8 | 225,7 | 286 | 150,9 | 318,4 | 265,6 |
| 199 | 105,9 | 224,4 | 186,5 | 243 | 128,7 | 271,9 | 226,6 | 287 | 151,4 | 319,4 | 266,5 |
| 200 | 106,5 | 225,5 | 187,4 | 244 | 129,2 | 273,0 | 227,5 | 288 | 151,9 | 320,5 | 267,4 |
| 201 | 107,0 | 226,6 | 188,3 | 245 | 129,7 | 274,1 | 228,4 | 289 | 152,4 | 321,6 | 268,3 |
| 202 | 107,5 | 227,6 | 189,2 | 246 | 130,2 | 275,2 | 229,3 | 290 | 152,9 | 322,7 | 269,3 |
| 203 | 108,0 | 228,7 | 190,1 | 247 | 130,7 | 276,2 | 230,2 | 291 | 153,5 | 323,8 | 270,2 |
| 204 | 108,5 | 229,8 | 191,0 | 248 | 131,2 | 277,3 | 231,1 | 292 | 154,0 | 324,8 | 271,1 |
| 205 | 109,0 | 230,9 | 192,0 | 249 | 131,8 | 278,4 | 232,0 | 293 | 154,5 | 325,9 | 272,0 |
| 206 | 109,6 | 232,0 | 192,9 | 250 | 132,3 | 279,5 | 233,0 | 294 | 155,0 | 327,0 | 272,9 |
| 207 | 110,1 | 233,0 | 193,8 | 251 | 132,8 | 280,6 | 233,9 | 295 | 155,5 | 328,1 | 273,8 |
| 208 | 110,6 | 234,1 | 194,7 | 252 | 133,3 | 281,6 | 234,8 | 296 | 156,0 | 329,2 | 274,7 |
| 209 | 111,1 | 235,2 | 195,6 | 253 | 133,8 | 282,7 | 235,7 | 297 | 156,6 | 330,2 | 275,6 |
| 210 | 111,6 | 236,3 | 196,5 | 254 | 134,3 | 283,8 | 236,6 | 298 | 157,1 | 331,3 | 276,5 |
| 211 | 112,1 | 237,4 | 197,5 | 255 | 134,9 | 284,9 | 237,5 | 299 | 157,6 | 332,4 | 277,4 |
| 212 | 112,7 | 238,4 | 198,4 | 256 | 135,4 | 286,0 | 238,4 | 300 | 158,1 | 333,5 | 278,4 |
| 213 | 113,2 | 239,5 | 199,3 | 257 | 135,9 | 287,0 | 239,3 | | | | |
| 214 | 113,7 | 240,6 | 200,2 | 258 | 136,4 | 288,1 | 240,2 | | | | |

# ТАБЛИЦА V.

для опредѣленія алкоголя въ винѣ по удѣльному вѣсу при 15.5° C.
K. Windisch. 1893.

| Удѣльный вѣсъ. | Граммовъ алкоголя въ 100 к. с. | % алкоголя объемный. | Удѣльный вѣсъ. | Граммовъ алкоголя въ 100 к. с. | % алкоголя объемный. | Удѣльный вѣсъ. | Граммовъ алкоголя въ 100 к. с. | % алкоголя объемный. |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 0,9995 | 0,26 | 0,33 | 65 | 8,00 | 10,09 | 35 | 17,98 | 22,65 |
| 90 | 0,53 | 0,67 | 60 | 8,35 | 10,52 | 30 | 18,37 | 23,14 |
| 85 | 0,80 | 1,00 | 55 | 8,70 | 10,96 | 25 | 18,76 | 23,63 |
| 80 | 1,06 | 1,34 | 50 | 9,06 | 11,41 | 20 | 19,14 | 24,12 |
| 75 | 1,33 | 1,68 | 45 | 9,42 | 11,86 | 15 | 19,53 | 24,60 |
| 70 | 1,60 | 2,02 | 40 | 9,78 | 12,32 | 10 | 19,91 | 25,08 |
| 65 | 1,88 | 2,37 | 35 | 10,14 | 12,78 | 05 | 20,28 | 25,56 |
| 60 | 2,16 | 2,72 | 30 | 10,52 | 13,25 | 0,9700 | 20,66 | 26,03 |
| 55 | 2,43 | 3,07 | 25 | 10,89 | 13,72 | 0,9695 | 21,03 | 26,50 |
| 50 | 2,72 | 3,42 | 20 | 11,27 | 14,20 | 90 | 21,40 | 26,96 |
| 45 | 3,00 | 3,78 | 15 | 11,65 | 14,68 | 85 | 21,76 | 27,42 |
| 40 | 3,29 | 4,14 | 10 | 12,03 | 15,16 | 80 | 22,12 | 27,87 |
| 35 | 3,58 | 4,51 | 05 | 12,42 | 15,65 | 75 | 22,47 | 28,32 |
| 30 | 3,87 | 4,88 | 00 | 12,81 | 16,14 | 70 | 22,82 | 28,76 |
| 25 | 4,17 | 5,25 | 0,9795 | 13,20 | 16,64 | 65 | 23,17 | 29,20 |
| 20 | 4,47 | 5,63 | 90 | 13,60 | 17,14 | 60 | 23,52 | 29,64 |
| 15 | 4,77 | 6,01 | 85 | 14,00 | 17,64 | 55 | 23,86 | 30,06 |
| 10 | 5,08 | 6,40 | 80 | 14,39 | 18,14 | 50 | 24,19 | 30,49 |
| 05 | 5,38 | 6,79 | 75 | 14,79 | 18,64 | 45 | 24,53 | 30,91 |
| 00 | 5,70 | 7,18 | 70 | 15,19 | 19,14 | 40 | 24,85 | 31,32 |
| 0,9895 | 6,02 | 7,58 | 65 | 15,59 | 19,65 | 35 | 25,18 | 31,73 |
| 90 | 6,34 | 7,99 | 60 | 15,99 | 20,15 | 30 | 25,50 | 32,14 |
| 85 | 6,66 | 8,40 | 55 | 16,39 | 20,65 | 25 | 25,82 | 32,54 |
| 80 | 6,99 | 8,81 | 50 | 16,79 | 21,16 | 20 | 26,13 | 32,93 |
| 75 | 7,33 | 9,23 | 45 | 17,19 | 21,66 | | | |
| 70 | 7,66 | 9,66 | 40 | 17,58 | 22,16 | | | |

# ТАБЛИЦА VI.

Таблица Мейссля для опредѣленія *инвертированнаго сахара* вѣсовымъ путемъ; количества инвертированнаго сахара и мѣди выражены въ миллиграммахъ.

| Мѣдь миллигр. | Инвертиров. сахаръ миллигр. | Мѣдь миллигр. | Инвертиров. сахаръ миллигр. | Мѣдь миллигр. | Инвертиров. сахаръ миллигр. | Мѣдь миллигр. | Инвертиров. сахаръ миллигр. | Мѣдь миллигр. | Инвертиров. сахаръ миллигр. | Мѣдь миллигр. | Инвертиров. сахаръ миллигр. | Мѣдь миллигр. | Инвертиров. сахаръ миллигр. |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 90 | 46,9 | 139 | 72,9 | 188 | 99,5 | 237 | 127,2 | 286 | 155,5 | 335 | 184,7 | 383 | 214,3 |
| 91 | 47,4 | 140 | 73,5 | 189 | 100,1 | 238 | 127,8 | 287 | 156,1 | 336 | 185,4 | 384 | 214,9 |
| 92 | 47,9 | 141 | 74,0 | 190 | 100,6 | 239 | 128,3 | 288 | 156,7 | 337 | 186,0 | 385 | 215,5 |
| 93 | 48,4 | 142 | 74,5 | 191 | 101,2 | 240 | 128,9 | 289 | 157,2 | 338 | 186,6 | 386 | 216,1 |
| 94 | 48,9 | 143 | 75,1 | 192 | 101,7 | 241 | 129,5 | 290 | 157,8 | 339 | 187,2 | 387 | 216,8 |
| 95 | 49,5 | 144 | 75,6 | 193 | 102,3 | 242 | 130,0 | 291 | 158,4 | 340 | 187,8 | 388 | 217,4 |
| 96 | 50,0 | 145 | 76,1 | 194 | 102,9 | 243 | 130,6 | 292 | 159,0 | 341 | 188,4 | 389 | 218,0 |
| 97 | 50,5 | 146 | 76,7 | 195 | 103,4 | 244 | 131,2 | 293 | 159,6 | 342 | 189,0 | 390 | 218,7 |
| 98 | 51,1 | 147 | 77,2 | 196 | 104,0 | 245 | 131,8 | 294 | 160,2 | 343 | 189,6 | 391 | 219,3 |
| 99 | 51,6 | 148 | 77,8 | 197 | 104,6 | 246 | 132,3 | 295 | 160,8 | 344 | 190,2 | 392 | 219,9 |
| 100 | 52,1 | 149 | 78,3 | 198 | 105,1 | 247 | 132,9 | 296 | 161,4 | 345 | 190,8 | 393 | 220,5 |
| 101 | 52,7 | 150 | 78,9 | 199 | 105,7 | 248 | 133,5 | 297 | 162,0 | 346 | 191,4 | 394 | 221,2 |
| 102 | 53,2 | 151 | 79,4 | 200 | 106,3 | 249 | 134,1 | 298 | 162,6 | 347 | 192,0 | 395 | 221,8 |
| 103 | 53,7 | 152 | 80,0 | 201 | 106,8 | 250 | 134,6 | 299 | 163,2 | 348 | 192,6 | 396 | 222,4 |
| 104 | 54,3 | 153 | 80,5 | 202 | 107,4 | 251 | 135,2 | 300 | 163,8 | 349 | 193,2 | 397 | 223,1 |
| 105 | 54,8 | 154 | 81,0 | 203 | 107,9 | 252 | 135,8 | 301 | 164,4 | 350 | 193,8 | 398 | 223,7 |
| 106 | 55,3 | 155 | 81,6 | 204 | 108,5 | 253 | 136,3 | 302 | 165,0 | 351 | 194,4 | 399 | 224,3 |
| 107 | 55,9 | 156 | 82,1 | 205 | 109,1 | 254 | 136,9 | 303 | 165,6 | 352 | 195,0 | 400 | 224,9 |
| 108 | 56,4 | 157 | 82,7 | 206 | 109,6 | 255 | 137,5 | 304 | 166,2 | 353 | 195,6 | 401 | 225,7 |
| 109 | 56,9 | 158 | 83,2 | 207 | 110,2 | 256 | 138,1 | 305 | 166,8 | 354 | 196,2 | 402 | 226,4 |
| 110 | 57,5 | 159 | 83,8 | 208 | 110,8 | 257 | 138,6 | 306 | 167,3 | 355 | 196,8 | 403 | 227,1 |
| 111 | 58,0 | 160 | 84,3 | 209 | 111,3 | 258 | 139,2 | 307 | 167,9 | 356 | 197,4 | 404 | 227,8 |
| 112 | 58,5 | 161 | 84,8 | 210 | 111,9 | 259 | 139,8 | 308 | 168,5 | 357 | 198,0 | 405 | 228,6 |
| 113 | 59,1 | 162 | 85,4 | 211 | 112,5 | 260 | 140,4 | 309 | 169,1 | 358 | 198,6 | 406 | 229,3 |
| 114 | 59,6 | 163 | 85,9 | 212 | 113,0 | 261 | 140,9 | 310 | 169,7 | 359 | 199,2 | 407 | 230,0 |
| 115 | 60,1 | 164 | 86,5 | 213 | 113,6 | 262 | 141,5 | 311 | 170,3 | 360 | 199,8 | 408 | 230,7 |
| 116 | 60,7 | 165 | 87,0 | 214 | 114,2 | 263 | 142,1 | 312 | 170,9 | 361 | 200,4 | 409 | 231,4 |
| 117 | 61,2 | 166 | 87,6 | 215 | 114,7 | 264 | 142,7 | 213 | 171,5 | 362 | 201,1 | 410 | 232,1 |
| 118 | 61,7 | 167 | 88,1 | 216 | 115,3 | 265 | 143,2 | 314 | 172,1 | 363 | 201,7 | 411 | 232,8 |
| 119 | 62,3 | 168 | 88,6 | 217 | 115,8 | 266 | 143,8 | 315 | 172,7 | 364 | 202,3 | 412 | 233,5 |
| 120 | 62,8 | 169 | 89,2 | 218 | 116,4 | 267 | 144,4 | 316 | 173,3 | 365 | 203,0 | 413 | 234,3 |
| 121 | 63,3 | 170 | 89,7 | 219 | 117,0 | 268 | 144,9 | 317 | 173,9 | 366 | 203,6 | 414 | 235,0 |
| 122 | 63,9 | 171 | 90,3 | 220 | 117,5 | 269 | 145,5 | 318 | 174,5 | 367 | 204,2 | 415 | 235,7 |
| 123 | 64,4 | 172 | 90,8 | 221 | 118,1 | 270 | 146,1 | 319 | 175,1 | 368 | 204,8 | 416 | 236,4 |
| 124 | 64,9 | 173 | 91,4 | 222 | 118,7 | 271 | 146,7 | 320 | 175,6 | 369 | 205,5 | 417 | 237,1 |
| 125 | 65,5 | 174 | 91,9 | 223 | 119,2 | 272 | 147,2 | 321 | 176,2 | 370 | 206,1 | 418 | 237,8 |
| 126 | 66,0 | 175 | 92,4 | 224 | 119,8 | 273 | 147,8 | 322 | 176,8 | 371 | 206,7 | 419 | 238,5 |
| 127 | 66,5 | 176 | 93,0 | 225 | 120,4 | 274 | 148,4 | 323 | 177,4 | 372 | 207,3 | 420 | 239,2 |
| 128 | 67,1 | 177 | 93,5 | 226 | 120,9 | 275 | 149,0 | 324 | 178,0 | 373 | 208,0 | 421 | 239,9 |
| 129 | 67,6 | 178 | 94,1 | 227 | 121,5 | 276 | 149,5 | 325 | 178,6 | 374 | 208,6 | 422 | 240,6 |
| 130 | 68,1 | 179 | 94,6 | 228 | 122,1 | 277 | 150,1 | 326 | 179,2 | 375 | 209,2 | 423 | 241,3 |
| 131 | 68,7 | 180 | 95,2 | 229 | 122,6 | 278 | 150,7 | 327 | 179,8 | 376 | 209,9 | 424 | 242,0 |
| 132 | 69,2 | 181 | 95,7 | 230 | 123,2 | 279 | 151,3 | 328 | 180,4 | 377 | 210,5 | 425 | 242,7 |
| 133 | 69,7 | 182 | 96,2 | 231 | 123,7 | 280 | 151,9 | 329 | 181,0 | 378 | 211,1 | 426 | 243,4 |
| 134 | 70,3 | 183 | 96,8 | 232 | 124,3 | 281 | 152,5 | 330 | 181,6 | 379 | 211,7 | 427 | 244,1 |
| 135 | 70,8 | 184 | 97,3 | 233 | 124,9 | 282 | 153,1 | 331 | 182,2 | 380 | 212,4 | 428 | 244,9 |
| 136 | 71,3 | 185 | 97,8 | 234 | 125,5 | 283 | 153,7 | 332 | 182,8 | 381 | 213,0 | 429 | 245,6 |
| 137 | 71,9 | 186 | 98,4 | 235 | 126,0 | 284 | 154,3 | 333 | 183,5 | 382 | 213,6 | 430 | 246,3 |
| 138 | 72,4 | 187 | 99,0 | 236 | 126,6 | 285 | 154,9 | 334 | 184,1 | | | | |

# ОГЛАВЛЕНІЕ 2-й ЧАСТИ.


| | Стр. |
|---|---|
| Удобренія вообще | 1 |
| *Фосфорнокислыя удобренія* | 3 |
| Костяное удобреніе, составъ костей | 6 |
| Костяная мука, приготовленіе и составъ | 8 |
| Виды костяного удобренія | 12 |
| Костяная зола | 14 |
| Усвояемость $P_2O_5$ изъ различныхъ видовъ костяного удобренія | 15 |
| Оцѣнка достоинства костяной муки | 16 |
| Ферментированная костяная мука | 17 |
| *Анализъ костей, костяной муки, золы, муки мясной, кровяной, пуддретовъ* и т. п. | 18 |
| А. *Костяная мука, опредѣленіе влажности, жира, азота, золы, нерастворимаго остатка* | 20 |
| Опредѣленіе $P_2O_5$ а) молибденовымъ методомъ | 21 |
| б) цитратнымъ методомъ | 22 |
| в) по способу Памбертона | 24 |
| Опредѣленіе сѣрной кислоты | 26 |
| „ окиси желѣза, глинозема | — |
| „ извести и магнезіи | 27 |
| Степень измельченія | 28 |
| Опредѣленіе примѣсей роговыхъ стружекъ и т. п. | — |
| „ достоинства костяной муки | 29 |
| Б. *Костяная зола и костяной уголь* | 30 |
| В. *Ископаемыя фосфорнокислыя удобренія* | 31 |
| Апатиты | — |
| Фосфориты силурійскіе и девонскіе | 32 |
| „ каменноугольной, Юрской и мѣловой формацій | 33 |
| „ третичной и новѣйшихъ формацій | 34 |
| Русскіе фосфориты | 36 |
| Подольскіе фосфориты силурійской формаціи | 37 |
| Юрскіе фосфориты | 38 |
| Глауконитовые фосфориты | 39 |

Стр.

Мѣловые фосфориты . . . . . 4
Растворимость фосфорнокислой извести фосфоритовъ . . 45
Удобрительное дѣйствіе фосфоритовъ на разныхъ почвахъ . . . . . 49
Г. *Суперфосфатъ*, приготовленіе, свойства и составъ. . . . . 53
Процессы ретроградаціи . . . . . 55
Д. *Двойной суперфосфатъ* . . . . . 58
Е. *Преципитатъ*. . . . . —
Ж. *Виборгъ-фосфатъ*. . . . . 60
*Анализъ фосфоритовъ и апатитовъ* . . . . . 61
Опредѣленіе фосфорной кислоты. . . . . 63
„ угольной кислоты. . . . . —
„ желѣза, глинозема . . . . . —
„ извести и магнезіи . . . . . 64
„ фтора . . . . . 65
*Анализъ суперфосфатовъ и преципитатовъ* . . . . . 67
Опредѣленіе растворимой фосфорной кислоты . . . . . —
„ свободной фосфорной кислоты . . . . . 68
„ лимонно-растворимой по Вагнеру. . . . . —
„ „ „ по Петерману . . . . 69
„ общаго количества фосфорной кислоты . . 70
„ общаго количества азота . . . . . —
„ кали . . . . . 71
З. *Томасовъ шлакъ*, приготовленіе, составъ. . . . . 72
*Анализъ Томасова шлака*, тонкость размола . . . . . 75
Опредѣленіе лимонно-растворимой $P_2O_5$. . . . . 76
„ общаго количества $P_2O_5$. . . . . 77
„ цитратнымъ методомъ . . . . . 78
„ по Памбертону . . . . . 79

*Азотистыя удобренія.*

А. *Чилійская селитра*. . . . . 79
Опредѣленіе воды и сѣрной кислоты . . . . . 80
„ хлора, извести, магнезіи, натра . . . . 81
„ азотной кислоты по Ульшу. . . . . —
„ „ „ по Тимману. . . . . 83
Открытіе хлорнокислыхъ и хлорноватокислыхъ солей. . 85
„ іодноватокислыхъ солей . . . . . 86
Б. *Искусственная селитра*. . . . . 87
В. *Кальцій-ціанъ-амидъ* . . . . . 88
Г. *Сѣрнокислый аммоній* . . . . . 91
Опредѣленіе амміака . . . . . 92
Открытіе роданистаго аммонія. . . . . 92
„ ціана . . . . . 93
Д. **Навозъ**, составъ . . . . . 94





Стр.

*Анализъ навоза*, приготовленіе средней пробы . . . . . 97
Изслѣдованіе воднаго раствора . . . . . 99
Опредѣленіе сѣрной кислоты. . . . . 101
„ золы. . . . . —
Е. *Животныя изверженія* . . . . . 102
Анализъ мочи . . . . . —
Опредѣленіе удѣльнаго вѣса и сухаго остатка . . . . . —
„ общаго количества азота . . . . . 103
„ золы и амміака . . . . . —
„ фосфорной кислоты . . . . . —
„ хлора и мочевины . . . . . 104
Твердыя изверженія . . . . . 106
Ж. *Гуано*, происхожденіе, составъ . . . . . —
Опредѣленіе щавелевой и мочевой кислотъ. . . . . 108
„ азота, фосфорной кислоты и пр. . . . . 109
**Калійныя удобренія** . . . . . 110
А. *Зола*, составъ и анализъ. . . . . 111
Б. *Стассфуртскія соли*, анализъ . . . . . 113
Опредѣленіе кали ускореннымъ способомъ. . . . . 114
„ „ по Муру. . . . . 115
„ воды, извести, магнезіи. . . . . 117
**Известковыя удобренія.** . . . . . —
А. *Известь, мергель, дефекаціонная грязь* и т. п. составъ и примѣненіе. . . . . —
*Анализъ известняковъ, мергелей и т. п.* . . . . . 121
*Анализъ жженой извести* . . . . . 123
Б. *Гипсъ*, дѣйствіе гипса, какъ удобренія . . . . . 124
Анализъ гипса, гипс-фосфата и пр. . . . . 127
*Кормовыя вещества.* Общіе пріемы анализа. . . . . 128
Выборъ средней пробы . . . . . —
Высушиваніе и измельченіе . . . . . 129
Измельченіе . . . . . 131
Опредѣленіе гигроскопической воды . . . . . 133
Озоленіе, опредѣленіе количества золы . . . . . 136
Общіе пріемы озоленія . . . . . 138
Озоленіе безъ примѣси постороннихъ веществъ . . . . . 139
Приготовленіе золы съ прибавленіемъ основаній и окислителя для устраненія потери сѣры и фосфора . . . 140
Опредѣленіе отдѣльныхъ составныхъ частей золы . . . 142
Опредѣленіе сырого жира . . . . . 143
a) экстрагированіемъ въ аппаратѣ Сокслета. . . . 148
b) методомъ настаиванія . . . . . 151
О составѣ клѣточныхъ стѣнокъ и объ опредѣленіи клѣтчатки . . . . . 153
Опредѣленіе нечист. клѣтчатки по Геннебергу и Штоману. 159

Стр.

„ клѣтчатки по Ф. Шульце . . . . . 162
„ крахмала и растворимыхъ углеводовъ . . . 163
„ „ дѣйствіемъ діастаза . . . . . 165
„ „ по Рейнке . . . . . 168
Объемный способъ опредѣленія глюкозы . . . . . 170
Вѣсовое опредѣленіе глюкозы . . . . . 172
Опредѣленіе растворимыхъ углеводовъ . . . . . 175
„ пентозановъ . . . . . 178
Азотистыя составныя части растеній . . . . . 184
Опредѣленіе общаго количества азота . . . . . 188
„ бѣлковыхъ веществъ по Штуцеру . . . . . 189
„ „ „ по Барнштейну . . . . 191
„ азотистыхъ небѣлковыхъ веществъ . . . . 193
„ амидокислотъ по Бёмеру . . . . . 198
„ переваримыхъ и неперевариыхъ азотистыхъ веществъ . . . . . 201
**Молоко**, составъ . . . . . 202
Опредѣленіе жира по Герберу . . . . . 203
„ удѣльнаго вѣса . . . . . 204
„ воды, сухого вещества и жира . . . . . 205
„ молочнаго сахара . . . . . —
„ бѣлковыхъ веществъ, казеина, альбумина . . 206
„ минеральныхъ веществъ . . . . . —
„ кислотности . . . . . —
Открытіе консервирующихъ веществъ . . . . . 207
Фальсификація молока . . . . . 208
Сливки, сметана, снятое молоко, сыворотка и пр. . . . . 210
Молочная мука, сгущенное молоко, плитки . . . . . —
*Масло коровье* . . . . . 211
Сужденіе о натуральности масла по количеству летучихъ кислотъ—способъ Рейхартъ-Мейсля . . . . . 213
По количеству нерастворимыхъ кислотъ, способъ Генера. 215
Опредѣленіе воды, казеина, сахара, минеральныхъ веществъ . . . . . 216
Открытіе примѣсей и консервирующихъ веществъ . . . 217
*Сыръ*, составныя части . . . . . 217
Опредѣленіе воды, жира и пр . . . . . 218
„ бѣлковъ, свободныхъ кислотъ и пр . . . . . 219
„ примѣсей . . . . . —
*Вода*, взятіе пробы, физическія свойства . . . . . —
Химическое изслѣдованіе воды . . . . . 220
Открытіе азотной и азотистой кислотъ . . . . . 221
„ амміака . . . . . 222
Опредѣленіе твердаго остатка . . . . . —
„ потери при прокаливаніи . . . . . —





Стр.

Опредѣленіе жесткости . . . . . 223
„ хлора . . . . . 226
„ сѣрной кислоты . . . . . 227
„ органическихъ веществъ . . . . . 227
„ „ „ по Шульце . . . . 229
„ „ „ по Кубелю . . . . —
„ амміака . . . . . 230
„ азотной кислоты . . . . . —
„ азотистой кислоты . . . . . 231
Нормы для удовлетворительной питьевой воды . . . . . 232
*Вино* . . . . . 233
Опредѣленіе удѣльнаго вѣса . . . . . —
„ спирта . . . . . —
„ экстракта . . . . . 234
„ минеральныхъ веществъ . . . . . 235
„ сѣрной кислоты . . . . . —
„ летучихъ кислотъ . . . . . —
„ глицерина . . . . . 236
„ сахара . . . . . 237
Поляризація . . . . . 238
Проба вина на гумми и декстринъ . . . . . 240
Открытіе красящихъ посторонниихъ веществъ . . . . . 241
*Приложенія.*
Важнѣйшіе реактивы: 1) фенолъ-фталеинъ . . . . . 243
2) розоловая кислота . . . . . —
3) молибденовый растворъ . . . . . 244
магнезіальная смѣсь . . . . . —
4) гидратъ окиси мѣди . . . . . —
5) Фелингова жидкость . . . . . —
6) приготовленіе діастаза . . . . . 245
7) растворы хамелеона и щавелевой кислоты . . . 246
8) растворъ іодистаго цинка въ крахмальномъ клейстерѣ . . . . . 247
9) Несслеровъ реактивъ . . . . . —
10) основной уксуснокислый свинецъ . . . . . 248
11) Реактивъ Сакса . . . . . —
Вѣса газовъ при 0° и 760 м/м. давленія . . . . . 249
Упругость водяного пара . . . . . —
Атомные вѣса элементовъ . . . . . 250
Таблица I для вычисленія вѣса глюкозы . . . . . 251
II для опредѣленія декстрина и крахмала . . . . . 252
III для опредѣленія молочнаго сахара . . . . . 253
IV для опредѣленія фурфурола и пентозъ . . . . . 254
V для опредѣленія алкоголя въ винѣ . . . . . 256
VI для опредѣленія инвертированнаго сахара . . . . . 257

# 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.

**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.

**Бебель.** 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. 1907 г. Цѣна 1 р. 50 к.

**Тунъ.** Исторія революціонныхъ движеній въ Россіи. М. 1906 г. Ц. 35 к.

**Ольшевскій.** Бюрократія. М. 1906 г. Цѣна 1 р. 50 к.

**Науманъ.** Демократія и императорская власть. М. 1907 г. Ц. 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. М. 1907 г. Ц. 1 р.

**Дамашкэ.** 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.

**Петрашевцы.** Политическіе процессы Николаевской эпохи, М. 1907 г. Ц. 1 р.

**Декабристы.** Процессы Николаевской эпохи. М. 1907 г. Ц. 1 р.

**М. Штирнеръ.** Единственный и его достояніе, М. 1907 г. Цѣна 75 к.

**А. А. Лопухинъ** (бывш. директоръ департамента полиціи). Изъ итоговъ служебнаго опыта, 2-е изд. М. 1908 г. Цѣна 50 к.

**Проф. Оршанскій.** Первый шагъ (мысли о еврейскомъ вопросѣ). М. 1907 г. Ц. 25 к.

## II ОТДѢЛЪ.

### Научная библіотека.

**Д-ръ Котикъ.** Эманація психо-физической энергіи. М. 1907 г. Цѣна 60 к. (Распродано).

**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, первая 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.

**Сельско-хозяйственный анализъ.** Составили: проф. Демьяновъ, ассистенты Виноградовъ и Егоровъ. Часть 2-я. Удобреніе и кормовыя вещества. М. 1907 г. Ц. 1 р. 50 к.

**Штарке.** Опытное ученіе о физикѣ. М. 1907 г. Ц. 2 р.

**Э. Ферри.** Уголовная соціологія. Редакція проф. Познышева.

# III отдѣлъ.

## Библіотека художественной литературы.

**Князь С. Д. Урусовъ.** Записки губернатора. М. 1907 г. Цѣна 1 р. 50 к.

**Н. А. Морозовъ.** Въ началѣ жизни. (Какъ изъ меня вышелъ революціонеръ вмѣсто ученаго). М. 1907 г. Ц. 80 к.

**Н. А. Морозовъ.** Откровеніе въ грозѣ и бурѣ. 2-е изданіе, значительно дополненное. М. 1907 г. Ц. 1 р. 50 к.

**А. Н. Радищевъ.** Полное собраніе сочиненій, т. 1-ый Цѣна 2 р.

**А. Н. Радищевъ.** Полное собраніе сочиненій, т. 2-ый Цѣна 2 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. Д. Н. Овсянико-Куликовскій.** Исторія русской интеллигенціи. Частъ вторая М. 1908 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.—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.** Забава, драма въ 3-хъ дѣйствіяхъ, переводъ В. М. Саблина. М. 1899 г. Цѣна 50 к.

**Артуръ Шницлеръ.** Общая добыча (Пощечина), драма въ 3-хъ дѣйствіяхъ, переводъ Н. Е. Эфроса. М. 1904 г. Цѣна 50 к.

**Морисъ Метерлинкъ.** Полное собраніе сочиненій, т. I. Драмы, съ портретомъ и предисловіемъ автора. 2-е изданіе. М. 1908 г. Цѣна 1 р.

*Содержаніе*: Принцесса Маленъ. Вторженіе смерти. Аглавена и Селизета. Слѣпые. Аріана и Синяя борода. Intérieur.

**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. 2-ое изд. М. 1908 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. Переводъ 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. Я. Суреньянцъ. Цѣна 50 к.

**Морисъ Метерлинкъ.** Двѣнадцать пѣсенъ. Переводъ В. Чулкова. Обложка, рисунки заставки работы Дудлэ. Нумерованные экземпляры—5 р., ненумерованные 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. 2-ое изд. М. 1908 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. 2-ое изд. М. 1908 г. Цѣна 1 р.

*Содержаніе*: Редакторъ Линге, романъ.

**Кнутъ Гамсунъ.** Полное собраніе сочиненій, томъ III. 2-е изданіе. М. 1907 г. Цѣна 1 р.

*одержаніе*: 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. 2-е изд. Повѣсти и разсказы. М. 1908 г. Цѣна 1 р.

*Содержаніе*: Голодъ,—романъ. У царскихъ вратъ,—драма въ 4-хъ дѣйствіяхъ.

**Кнутъ Гамсунъ.** Полное собраніе сочиненій, томъ V. 2-е изд. Повѣсти и разсказы. М. 1908 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.

**Кнутъ Гамсунъ.** Полное собраніе сочиненій, т. VII. М. 1907 г. Ц. 1 р.

*Содержаніе*: Новь—романъ

**Кнутъ Гамсунъ.** Полное собраніе сочиненій, т. VIII. М. 1908 г. Ц. 1 р.

*Содержаніе*: Фантазеръ. Въ странѣ полумѣсяца

**Кнутъ Гамсунъ.** Полное собраніе сочиненій. Томъ IX. М. 1908 г. Ц. 1 р.

*Содержаніе*: Загадки и тайны.

**Кнутъ Гамсунъ.** Полное собраніе сочиненій. Томъ. X. М. 1908 г. Ц. 1 р.

*Содержаніе*: Драма жизни. Царица Тамара.

**Оскаръ Уайльдъ.** Полное собраніе сочиненій, томъ I. 2-ое изд. М. 1908 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. 2-е изд. М. 1908 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:* О соціализмѣ. Герцогиня Падуанская. Вѣеръ леди Уиндермеръ.

**Казимиръ Тетмайеръ.** Сочиненія, переводъ съ польскаго В. Тучанской. 2-е изданіе. М. 1907 г. Цѣна 1 р.

*Содержаніе:* Отрывки. Гимнъ Аполлону. Тріумфъ. Двойная смерть. Заколдованная княжна. Карьера попугая. Гробы. Дождь. Недоразумѣніе. Гордость. Изъ афоризмовъ. Ледяная вершина. Монархъ. Кукла. Изъ воспоминаній художника. Къ небу. 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.

**О. Мирбо.** Полное собраніе сочиненій, М. 1907 г. Цѣна 1 р.

*Содержаніе*: Садъ пытокъ—романъ.

**О. Мирбо.** Полное собраніе сочиненій. М. 1908 г. Ц. 1 р.

*Содержаніе:* Себастьянъ Рокъ.

**О. Мирбо.** Полное собраніе сочиненій. М. 1908 г. Ц. 1 р.

*Содержаніе*: Дневникъ горничной.

**Анатоль Франсъ.** Полное собраніе сочиненій. М. 1907 г. Ц. 1 руб.

*Содержаніе*: Таисъ-Кліо.

**Анатоль Франсъ.** Полное собраніе сочиненій. М. 1907 г. Ц. 1 руб.

*Содержаніе*: Господинъ Бержере въ Парижѣ.

**Анатоль Франсъ.** Полное собраніе сочиненій. М. 1908 г. Ц. 1 р.

*Содержаніе*: Красная лилія.

**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.

**С. Выспянскій.** Варшавянка—драма. Переводъ В. А. Высоцкаго. М. 1906 г. Цѣна 40 к.

**Э. Кей.** Вѣкъ ребенка. Первый полный переводъ Е. К.—М. 1906 г. Ц. 1 р. 50 к.

**Э. Кей.** Очерки. М. 1907 г. Цѣна 1 р.

**Э. Кей.** Любовь и бракъ. М. 1907 г. Цѣна 1 р. 50 к.

**Танъ.** Мужики въ думѣ. М. 1907 г. Цѣна 10 к.

**Танъ.** На тракту, М. 1907 г. Цѣна 10 к.

**Танъ.** Красное и черное. М. 1906 г. Цѣна 1 р.

*Содержаніе*: Опять на родинѣ. Христосъ на землѣ, фантазія. Сонъ тайнаго Совѣта. На тракту, очерки изъ жизни петербургскихъ рабочихъ. Дни свободы, повѣсть изъ московскихъ событій. По губерніи безпокойной. Крестьянскій союзъ Первый крестьянскій съѣздъ въ Москвѣ. Совѣщаніе въ Гельсингфорсѣ. Мужики въ Думѣ. Долго ли? Легенда о счастливомъ островѣ.

**Верентъ.** Гнилушки—романъ. М. 1907 г. Цѣна 2 р.

**Ригеръ-Налковская.** Женщины—романъ. М. 1906 г. Ц. 1 р.

---

## Печатаются и скоро поступятъ въ продажу:

**Пшибышевскій.**
Полное собраніе сочиненій, т. VIII.

**А. Франсъ.**
Валтасаръ.

**О. Мирбо.**
На автомобилѣ.

**Стринбергъ.**
Пьесы.

**К. Тетмайеръ.**
На горныхъ уступахъ.

**А. Шницлеръ.**
Полное собраніе сочиненій, т. VII.

**М. Метерлинкъ.**
Полное собраніе сочиненій. т. VI.

**Сизеранъ.**
Англійская живопись.

Карело-Финская База
Академии Наук СССР
БИБЛИОТЕКА

# IV отдѣлъ.

## ДѢТСКІЯ КНИГИ:

**Бр. Гриммъ.** 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.

**Японскія сказки.**
Переводъ В. Ф. Коршъ. М. 1906 г. Ц. 40 к.

**С. Лагерлефъ.**
Легенды о Христѣ. Ц. 2 р.

**С. Лагерлефъ.**
Сказки и легенды Ц. 1 р.

**Э. Сетонъ-Томпсонъ.**
Мои дикіе знакомые. Ц. 2 р.

**Э. Сетонъ-Томпсонъ.**
Животные герои. Ц. 2 р.

**Э. Сетонъ-Томпсонъ.**
По слѣдамъ оленя. Ц. 75 к.

**Лонгъ.**
Младшій братецъ медвѣдя. Ц. 1 р. 75 к.

**Перри-Робинзонъ.**
Черный медвѣдь. Ц. 1 р. 75 к.

**Р. Киплингъ.**
Вотъ такъ сказки! Ц. 2 р.

**Р. Киплингъ.**
Джунгли. 2 части. Ц. по 1 р. 50 к.

**Г. Кеннеди.**
Индѣйскія сказки. Ц. 2 р.

**Макманусъ.**
Ирландскія сказки. Ц. 1 р. 25 к.

**Волховской.**
Дюжина сказокъ. Ц. 1 р. 25 к.

**Н. Готорнъ.**
Книга чудесъ. Ц. 1 р.