Г28

Акад. К. К. ГЕДРОЙЦ

ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ПОЧВЫ

Госуд. Сел.-хоз. Изд-во
„НОВАЯ ДЕРЕВНЯ"
МОСКВА-ГЕЛЬ-ЛЕНИНГРАД

Академик К. К. ГЕДРОЙЦ

ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ПОЧВЫ

ВТОРОЕ, ИСПРАВЛЕННОЕ
И ДОПОЛНЕННОЕ ИЗДАНИЕ

★

ГОСУДАРСТВЕННОЕ
СЕЛЬСКОХОЗЯЙСТВЕННОЕ
ИЗДАТЕЛЬСТВО
«НОВАЯ ДЕРЕВНЯ»
МОСКВА 1929 ЛЕНИНГРАД

Главлит № А 37637 Тираж 6000 — 37½ л. Заказ № 1098

Государственная типография имени Евг. Соколовой, Левинград, пр. Красн. Командиров, 29

ПРЕДИСЛОВИЕ.

В настоящем издании своего руководства „Химический анализ почвы“ я, как и в первом издании 1923 г., вовсе не стремился к непосильной для меня задаче охватить всю практику лабораторного исследования почвы. Прежде всего, как показывает само название книги, в нее вошла лишь методика химического анализа; поэтому читатель не найдет тут ни методов механического анализа, ни методов физического, а также физико-химического анализа почвы; поэтому я не останавливаюсь вовсе на методах электрометрических, на вопросах методики, связанных с буферностью почвы, и на кривых титрования. В отношении физико-химических методов, которые в последние годы пытаются использовать в целях изучения почв, должен указать, что приложение большинства из них еще во всяком случае недостаточно оформилось, еще не вышло из стадии научной разработки, и поэтому методы эти не могут еще иметь приложения в практике обычного почвенного анализа.

Далее, и в отношении химических методов исследования почвы я ограничил свою задачу изложением методов исследования почвы, как естественноисторического тела, не касаясь вопросов агрономического исследования почвы. Несмотря на всю важность последнего, изложение этих методов, во-первых, работа иного порядка, и ее, по моему мнению, уместнее сделать отдельно; а, во-вторых, главный отдел методов агрономического исследования почвы — определение плодородия почвы, ее потребности в удобрениях и ее реагирование на удобрение—в настоящее время очень тесно связан с физиологическими и биохимическими исследованиями почвы. Ограничив таким образом рамки своей работы, я все-таки сделал исключение для двух вопросов: во-первых, изложил предложенный мною способ исследования распыляющего действия воды на почвенный поглощающий комплекс, способ—не химический; а во-вторых, поместил главу об определении потребности почв в извести; последнюю я счел уместным поместить в свое руководство химического исследования почвы, как естественноисторического

тела, отчасти потому, что известкование, влияя на сам процесс почвообразования, может коренным образом изменить почву. Поместил методику этих вопросов и потому, что они находятся в непосредственной связи с общим вопросом о почвенном поглощающем комплексе, над которым я много работал и потому считал удобным возможно полнее охватить всю совокупность вопросов, касающихся этой весьма существенной части почвы, и притом главным образом в освещении своих собственных исследований. Вообще должен заметить, что предлагаемая книга и в других своих отделах носит много личного. Она возникла из моего краткого описания, выпущенного мною в 1909 г., методов химического анализа почв, принятых в бывш. Сельскохозяйственной лаборатории М-ва Земледелия при Лесном институте на основании их изучения и приспособления к исследованию почв, как естественноисторического тела. Эта работа велась в означенной лаборатории с самого начала ее возникновения, сначала совместно и под непосредственным руководством С. Л. Франкфурта, а затем лично мною.

Цель книги — дать общее руководство методики почвенно-химического анализа, а вместе с тем обратить внимание аналитиков на существование большого числа методов, которые, если сейчас мало применяются еще при почвенном анализе или даже вовсе не применяются, то во всяком случае, по моему мнению, заслуживают того, чтобы обратить на них внимание, изучить их степень пригодности и пределы их ошибок в применении к почве и приспособить их к специфическим особенностям почвы, как объекту анализа. Эту вторую цель я, конечно, не выполнил исчерпывающе, во-первых, потому, что помещал только те методы, которые, как я указал ранее, по моему мнению, представляют интерес для приспособления их к почвенному анализу (хотя мною лично они и не были проверены) или по своей большей точности, быстроте и простоте сравнительно с вошедшими уже в обиход почвенного аналитика, или по отсутствию в почвенном анализе соответствующих методов; а, во-вторых, с достаточной полнотой я этого не мог сделать вследствие тех затруднений, в каких находимся мы сейчас в отношении иностранной литературы.

К. Гедройц.

Ленинградский Лесной институт
январь 1929 г.

ГЛАВА ПЕРВАЯ.

ПОДГОТОВКА ПОЧВЫ К ЛАБОРАТОРНОМУ ИССЛЕДОВАНИЮ.

1. Взятие среднего образца и растирание почвы.

Образец почвы, поступивший в лабораторию [1]) для исследования, должен быть для анализа соответственно подготовлен. На эту подготовку почвы к дальнейшему ее лабораторному исследованию должно быть обращено самое серьезное внимание, так как недостаточно осмотрительное отношение к этой операции может очень сильно отразиться на результатах дальнейшего лабораторного изучения этого образца: полученные данные анализа могут оказаться не соответствующими среднему составу и средним свойствам всего образца, и среднему составу и средним свойствам исследуемого образца будет приписано то, что несомненно является лишь случайным для него.

В целях подготовки образец почвы помещают на бумагу и, если он достаточно сух, разрушают руками все более или менее крупные комья; если же влажность его настолько значительна, что почва мажется между пальцами, то предварительно его несколько просушивают на воздухе. Операция эта должна производиться опытным лицом, так как при этом необходимо тщательно исследовать образец, насколько он однороден, не содержит ли он каких-либо ново-

[1]) Как указано в предисловии, настоящее руководство имеет в виду изучение почвы, как естественноисторического тела; поэтому я имею в виду индивидуальные образцы почвы, взятые из почвенного разреза согласно методике полевого исследования почв; вопросов методики взятия почвенных образцов с полей для агрономической оценки почвы я вовсе не касаюсь, как выходящих из намеченных мною рамок.

образований или посторонних включений; те и другие, по возможности, должны быть отделены, и во всяком случае все наблюденное должно быть записано. Только при тщательном проведении этого можно будет из данных анализа получить максимум того, что они могут дать. Всякого рода включения, если они при растирании почвы могут быть измельчены, либо тщательно отделяются (если это, конечно, можно сделать) с определением их относительного количества и в случае надобности исследуются отдельно, либо, если это признается почему-либо ненужным, неудобным или невозможным, включения эти поступают в анализ совместно со всей почвою; но тогда, во-первых, присутствие их в образце должно быть обязательно оговорено в описании образца для того, чтобы принимать это во внимание при сравнении и толковании результатов анализа; во-вторых, в этом случае необходимо, чтобы эти включения, растертые с главной массой почвы, при взятии навесок почвы для анализа были равномерно распределены в общей массе; совершенно ясно, насколько извращенными могут получиться результаты определения в почве, напр., кальция, если в почве имеются известковые стяжения и если они попадут в навеску почвы для этого определения в заметно большем или в заметно меньшем количестве по сравнению с остальной частью почвы.

Раздробленный образец тщательно перемешивается; из него берется часть в количестве около 500—1000 г [1]) таким образом, чтобы она по возможности представляла среднюю пробу всего образца.

Взятый средний образец приводится в чистом и сухом, не содержащем вредных газов (напр., паров аммиака, аммонийных солей, летучих кислот и т. п.) помещении в воздушно-сухое состояние (расстилается на бумаге тонким слоем дня на два, на три); растирается затем в фарфоровой ступке пестиком из пальмового дерева или с каучуковым на-

[1]) Такой величины средний образец необходим, если предполагается более или менее полный химический анализ (валовой анализ, анализ 10%-й соляпокислой вытяжки, анализ водной вытяжки и др. определения) и механический анализ, с расчетом на возможную необходимость повторных определений. Всегда лучше подготовить и иметь под рукамн избыточное количество почвы, так как уже в самом процессе исследования может оказаться надобность в новых, ненамеченных определениях.

конечником и просеивается через сито с отверстиями в 1 *мм*. Зная вес растиравшегося образца до просеивания и вес части его, не прошедшей через сито, определяют процентное содержание в почве скелета (частиц больше 1,0 *мм*).

Часть, прошедшая через сито (мелкозем, частицы меньше 1,0 *мм*), помещается в банку с притертой пробкой; в ней определяют гигроскопическую воду (см. ниже) и отсюда берут нужные навески для того или другого исследования. Что касается той части почвы, которая осталась на сите, то химическому исследованию она обычно не подвергается; поэтому для химического анализа она не нужна; но если в почвенном образце предполагается механический анализ, то очень целесообразно определение механического состава скелета почвы (т.-е. части почвы, частицы которой крупнее 1,0 *мм*) производить в этом, именно, остатке почвы, так как эта часть почвы обычно невелика и для большей точности определения ее механических фракций желательно выделить ее из возможно большего количества первоначальной почвы, что как раз и осуществляется при подготовке почвы к химическому исследованию. Поэтому, если в почвенном образце предполагается механический анализ, то часть почвы, не прошедшая через сито в 1 *мм*, после определения ее веса разделяется на отдельные механические фракции помощью системы сит с соответствующими отверстиями; полученные фракции промываются на ситах же водою для удаления приставших к ним мелких почвенных частиц, просушиваются и взвешиваются.

Для различных видов анализа почва берется из банки с мелкоземом; чрезвычайно существенно, чтобы каждая проба почвы, берущаяся из этой банки для того или другого анализа, представляла действительно среднюю пробу всей почвы банки; чем меньшая навеска требуется для анализа, тем труднее этого достичь, особенно в том случае, когда почва содержит заметное количество частиц размерами 1,0—0,25 *мм* [1]). В таких случаях приходится прибегать

[1]) Почва, содержащая только частицы менее 0,25 *мм*, достаточно однородна, и взятие средней пробы даже очень небольшого веса в этом случае не представляет особых затруднений; здесь можно ограничиться сильным взбалтыванием почвы в банке и можно брать после этого требуемую навеску прямо из банки.

к высыпанию всей почвы из банки на бумагу, где она перемешивается и распределяется тонким слоем; требуемая навеска составляется так, что почва для нее берется из возможно большего числа различных мест этого слоя.

Точных и определенных данных по влиянию способа взятия навески из среднего образца почвы в литературе почти не имеется; очень ценно в этом отношении исследование, произведенное в Bureau of Soils Департамента Земледелия Соед. Штатов Сев. Америки (см. L. J. Briggs, F. O. Martin и J. R. Pearce „The centrifugal method of mechanical soil analysis", Bull. 24, Bur. of Soils, стр. 17, 18 и 19), результаты которого мы здесь и приведем.

Исследовались влияния двух способов взятия навески на результаты механического анализа.

1-й способ. Почва, просеянная через сито в 2 *мм*, тщательно перемешивалась на бумаге большим шпателем, разделялась на четыре части; одна из этих частей снова тщательно перемешивалась; из нее бралась навеска в 10—20 *г*; затем отсюда уже навешивалось для механического анализа 5 *г* почвы; для составления этой последней навески почва бралась из различных мест тонкого слоя предшествующей навески.

2-й способ. Для взятия навески был применен прибор E. Brown'a (прибор описан и изображен в 34 Circular'e, Revised Office of Experiment Stations: „Rules and regulations for seed testing") для взятия средних образцов семян; прибор дает возможность разделить образец семян на две части равномерного состава. Помощью этого прибора для взятия небольшой навески образец почвы разделялся на две части, затем одна из них снова делилась на две и т. д., пока не получились две навески почвы, из которых каждая приблизительно равнялась необходимой для механического анализа.

Результаты механического анализа навесок почвы, взятых первым и вторым способом, приводим в нижеследующей таблице (стр. 9).

Таблица показывает, что в почвах, содержащих значительное количество частиц с диаметром размерами 2,0—0,5 *мм*, навески, взятые первым способом, содержат заметно меньше крупных частиц, нежели навески, взятые прибором, т.-е. что

№ образца почвы	Величина навески	Способ взятия навески	% содержания в почве частиц						
			2—1	1—0,5	0,5—0,25	0,25—0,1	0,1—0,05	0,05—0,005	0,005—0,0
1	5,0	1	7,2	23,3	8,4	10,9	5,9	25,7	18,2
1	5,0	1	6,2	22,6	8,9	11,1	6,6	26,8	17,9
1	10,5	2	12,8	26,2	7,5	8,3	5,2	23,3	16,6
1	9,8	2	12,0	25,4	7,7	8,8	5,0	24,3	16,8
2	5,0	1	8,1	19,4	6,6	7,1	3,9	20,4	34,0
2	5,0	1	8,2	17,4	7,1	8,3	4,7	24,0	34,1
2	7,6	2	12,3	18,0	5,5	5,9	3,4	22,0	32,8
2	6,3	2	11,3	18,6	5,9	5,6	4,2	22,2	32,2
3	5,0	1	0,4	3,8	10,5	36,4	15,2	22,3	11,4
3	5,0	1	0,5	4,0	11,3	34,0	19,1	21,9	8,4
3	5,0	1	0,5	4,2	11,7	34,3	18,1	22,1	8,6
3	5,0	1	0,4	4,2	10,7	34,9	18,4	22,4	8,4
3	5,0	1	0,3	3,9	11,0	35,3	18,3	21,9	8,4
3	5,6	2	0,6	5,5	11,8	34,8	18,9	19,9	8,6
3	6,3	2	0,5	4,8	12,1	34,6	19,8	19,7	8,6
3	7,4	2	0,6	4,2	12,3	33,2	20,9	20,3	8,5
3	6,7	2	0,6	4,6	12,3	34,5	20,8	19,2	8,2

при взятии почвы для навески ручным способом в навеску попадает недостаточное количество крупных частиц почвы; механический способ взятия образца имеет и другое преимущество, а именно, лучшую сходимость параллельных анализов; недостаток его — получение навесок неодинакового веса. Для нас приведенные результаты интересны в том отношении, что они показывают, как трудно обычным способом взять из почвы, содержащей более или менее крупные частицы (диаметром больше 0,5 *мм*), небольшую навеску, представлявшую бы действительно среднюю пробу данного образца.

Из банки с почвою, просеянною через сито в 1 *мм*, берутся непосредственно навески для следующих видов анализа: 1) для солянокислых вытяжек, 2) для сернокислых вытяжек, 3) для водных вытяжек (исключая особые случаи, о которых см. ниже в описании хода анализа водных вытяжек), 4) для определения поглощенных оснований в почве, 5) для определения ненасыщенности почвы основаниями,

6) для механического анализа почвы. Для валовых же определений (для определения главных составных частей почвы и валового анализа минеральной части почвы) почва, просеянная через сито в 1 *мм*, должна быть для взятия навесок подвергнута дополнительной подготовке, о чем см. ниже в валовом анализе.

2. Определение гигроскопической воды в почве и влажности почвы.

Почва, как всякое мелкораздробленное тело, гигроскопична, т.-е. обладает способностью поглощать водяные пары из соприкасающегося с нею воздуха; то количество воды в почве, которое находится в равновесии с парами воды в воздухе, называется гигроскопическою водою почвы, а само состояние почвы, находящейся в равновесии в этом отношении с воздухом, называется воздушно-сухим ее состоянием. Это состояние почвы, очевидно, зависит от состояния окружающего воздуха, т.-е. от его t° и относительной влажности; а именно: *чем выше* t° *воздуха* при одной и той же относительной влажности, *тем меньше будет содержание гигроскопической воды в почве,* находящейся в равновесии с этим воздухом; и *чем выше относительная влажность* воздуха при одной и той же t°, *тем выше будет содержание гигроскопической воды в почве.* Таким образом, содержание гигроскопической воды в воздушно-сухой почве есть величина переменная, зависящая от состояния воздуха, находящегося в соприкосновении с почвой. А так как процентное содержание гигроскопической воды в образце почвы, подвергающейся химическому анализу, служит для перечисления данных анализа почвы с воздушно-сухой на сухую (см. ниже), то, во избежание необходимости определения гигроскопичности в почвенном образце каждый раз, когда берется навеска для анализа, — образец почвы с определенной уже гигроскопичностью необходимо хранить герметически закупоренным (в банке с хорошо притертой пробкой).

При одних и тех же внешних условиях величина гигроскопичности в различных почвах зависит от их механического состава, при чем „механический состав“ я здесь понимаю в самом широком смысле этого слова, а не тот,

который мы получаем обычными нашими методами механического анализа, а именно, включая сюда и полный ультрамеханический состав (т.-е. состав илистой фракции почвы); кроме того предполагаю, что все почвенные аггрегаты в действительности разрушены до первичных механических элементов. В таком идеальном, до настоящего времени далеко еще не достигнутом случае гигроскопичность почвы будет в действительности зависеть только от механического состава почвы, если, конечно, почва не засолена легкорастворимыми гигроскопичными солями; в этом случае гигроскопичность почвы является функцией только механического состава почвы. Отсюда очевидно, что *величина гигроскопичности почвы одним числом характеризует механический состав почвы, понимаемый, как выше было указано,* и может поэтому служить для сравнительной характеристики почв в отношении их дисперсности. Такое значение гигроскопичности тем более важно, что определение ее наиболее простая операция между всеми другими определениями в почвах и что механический состав почвы в ниже указанном смысле мы определять еще не умеем.

Но для того, чтобы гигроскопичность различных почв могла бы служить для сравнительной характеристики их механического состава, необходимо, чтобы она определялась всегда при одной и той же t° и относительной влажности воздуха. Очевидно, для этой цели наиболее удобно определять гигроскопичность в почве, находящейся в равновесии с воздухом, насыщенным водяными парами (относительная влажность 100%), т.-е. так называемую *наибольшую гигроскопичность почвы.*

Определение этой величины в почвах тем более интересно, что она, как известно, связана с величинами, выражающими коэффициент увядания растений и количество недоступной растениям воды. В виду всего этого мы в дальнейшем опишем способы определения наибольшей гигроскопичности почвы.

1. Определение гигроскопической воды высушиванием почвы помощью нагревания.

Наиболее простым и наиболее распространенным способом определения влажности воздушно-сухой почвы (гигроскопической воды) является следующий метод: во взвешенный сушильный стаканчик (стаканчик

для взвешивания) с притертою крышкой отвешивают 5 *г* почвы и просушивают 5 часов в сушильном шкапу при температуре 105° — 110° С. (время считается с момента, когда t° в шкапу будет 105°).

По истечении этого времени стаканчики вынимаются из сушильного шкапа, закрываются крышками и после охлаждения в эксикаторе взвешиваются. Потеря в весе, перечисленная на 100 *г* почвы, даст процент гигроскопической воды, или влажность воздушно-сухой почвы. Для тех целей, для каких обычно определяется гигроскопическая вода в почвах (определение количества сухого вещества в почве, перечисление результатов анализа воздушно-сухой почвы на почву сухую), описанный метод обладает вполне достаточной точностью. В тех же случаях, когда для каких-либо особых целей, напр., точного определения химически связанной воды, требуется более точное знание количества воды в почве, то приходится прибегать к более сложным методам. В этих случаях можно рекомендовать, например, определение влажности по ниже описываемому способу Mitscherlich'a.

Примечание 1. Более точные результаты определения гигроскопической воды просушиванием почвы при 105° можно получить тогда, когда просушивание производить не постоянное время, а до постоянного веса: почва в стаканчике просушивается сначала 3 часа, затем вынимается, стаканчик охлаждается в эксикаторе, после чего взвешивается; затем почва снова просушивается при 105 — 110° С. два часа (ставить стаканчик в сушильный шкап нужно тогда, когда t° в нем подымется уже до 105°) и снова взвешивается; если при втором взвешивании вес уменьшился, то просушивание продолжают при той же t° еще два часа и т. д. до тех пор, пока взвешивание покажет или неизменяемость веса, или повышение. Последнее наблюдается довольно часто, особенно в почвах, богатых органическими веществами: при последовательном просушивании вес почвы сначала убывает, а затем постепенно начинает возрастать, вследствие, очевидно, окисления органического вещества.

Примечание 2. Наиболее удобные по размеру стеклянные сушильные стаканчики (около 5 *см* в диаметре

и около 3 *см* высотою) имеют объем около 50 *кв. см.* Вес содержащегося в таком стаканчике воздуха при 110° меньше веса воздуха при 15° С. примерно на 0,02 г. Принимая во внимание, что процент гигроскопической воды в почвах может колебаться примерно от 1 до 10% в зависимости от богатства почвы гумусом и ее механического состава, легко видеть, что потеря в весе стаканчика при нагревании вследствие расширения воздуха может достичь сравнительно с потерей воды пятью граммами почвы в некоторых случаях (песчаные, бедные гумусом почвы) очень заметной величины: при 1% гигроскопической воды вес вытесненного воздуха составляет около 40% веса испарившейся воды; при 10% влажности вес вытесненного воздуха составляет около 4% от веса испарившейся воды. Таким образом, даже при очень высоком содержании гигроскопической воды при точных определениях гигроскопичности необходимо считаться с вытеснением воздуха из стаканчика при высушивании почвы; поэтому следует охлаждать почву в стаканчиках в эксикаторе, не закрывая их крышками; а закрывать их лишь тогда, когда они вынимаются из эксикатора. При этом необходимо иметь в виду, что высушенная почва очень гигроскопична, и потому эксикаторы, применяющиеся для охлаждения, должны содержать хорошо просушенный хлористый кальций и герметически закрываться.

Примечание 3. Для более или менее точного определения гигроскопической воды в почвах применение сушильных стаканчиков цинковых, алюминиевых и вообще металлических мы считаем недопустимым; эти стаканчики закрываются не вполне герметически, и материал их сам подвергается изменениям при высушивании почвы, вследствие чего вес их до и после сушки может быть неодинаковым. Также недопустимым мы считаем применяющееся иногда высушивание почвы на кипящей водяной бане; полного удаления воды при этом не достигается, а вместе с тем операция эта продолжается сравнительно очень долго, вследствие чего органические вещества почвы могут подвергаться за-

метным изменениям, и вес их может заметно изменяться. Применение металлических стаканчиков и сушка на водяной бане могут быть еще допущены при невозможности иметь стеклянные стаканчики и сушильный шкап лишь для определения воды при сравнительно большой влажности почвы; в этом случае относительная погрешность может быть не особенно высокой.

Примечание 4. Время, потребное для высушивания почвы, значительно сокращается, если над высушиваемой почвою все время будет пропускаться ток сухого воздуха; если же вместо воздуха пропускать ток сухого водорода, то этим устраняется ошибка, получающаяся вследствие окисления органических веществ почвы.

2. Определение гигроскопической воды высушиванием почвы над водоотнимающими веществами.

Исследования H. Rodewald'a [1]) показывают, что полное удаление гигроскопической воды у различных веществ происходит при различной температуре; напр., у древесной клетчатки при 65,5° С., у картофельного же крахмала лишь при 117,3°; возможно, что в почве, содержащей такое большое разнообразие соединений в химическом и физическом отношении, мы не достигаем полного удаления всей физически связанной воды высушиванием почвы нагреванием при 105 — 110°. Этим недостатком не грешат методы, при которых почва помещается в вакууме вместе с веществами, жадно поглощающими испаряющуюся из почвы воду; в качестве таких веществ рекомендуются концентрированная серная кислота и ангидрид фосфорной кислоты (P_2O_5). Но серная кислота в качестве такого вещества имеет существенный недостаток: она испаряется в вакууме уже при комнатной температуре и, следовательно, поглощается почвою; вполне пригодным веществом для поглощения паров воды является фосфорный ангидрид. Однако все методы сушки почвы, основанные на поглощении веществами паров воды, испаряющейся из почвы в вакууме *при комнатной* t°, имеют один общий недостаток, делающий их практически почти непригодными,

[1]) *H. Rodewald.* Theorie der Hygroskopizitat. Die Landw. Jahrb 1902, стр. 689 — 691.

а именно: при самых благоприятных условиях процесс сушки заканчивается очень не скоро; требуется в среднем 8 — 14 дней и более для достижения постоянного веса; если первоначальная почва при этом значительно влажна, то на ней во время пребывания в вакууме успевает развиться грибная флора. В виду этих соображений E. Mitscherlich'ом предложен комбинированный метод определения влажности почвы: высушивание почвы в вакууме над фосфорным ангидридом в парах кипящей воды; при таком способе сушка заканчивается в четыре часа. Мы здесь дадим краткое описание этого метода, отличающегося, по нашему мнению, большою точностью и вместе с тем, при соответствующем оборудовании лаборатории, быстротою и пригодностью для массовых определений.

Определение влажности почвы по способу Mitscherlich'a [1]).

1. *Прибор.* Каждая навеска почвы высушивается в особом эксикаторе (см. рис. 1), состоящем из полого стеклянного (рекомендуется иенское стекло) толстостенного (3 — 4 *мм*) полушария с внутренним диаметром около 8 *см* и латунной крышки с несколько выпуклой центральной частью. Крышка должна герметически закрывать сосуд; для этого к краям полушария припаяно стеклянное кольцо, ширина которого 2 *см*, а диаметр просвета — 6,5 *см*; поверхность кольца должна быть хорошо отшлифована; кольцо и края крышки смазываются жиром, и между ними помещают каучуковое кольцо около

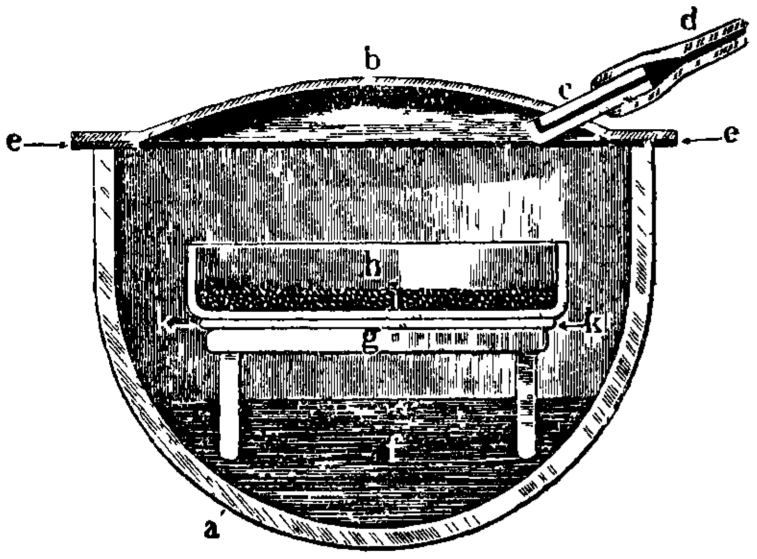

Рис. 1.

[1]) *E Mitscherlich.* Bodenkunde fur Land- und Forstwirte. 4 изд. 1923. стр. 14.

0,8 *мм* толщины и 1 — 1,5 *см* ширины. В крышке имеется латунный тубус для выкачивания воздуха, закрывающийся каучуковой толстостенной трубочкой (d) со стеклянной палочкой. На дно эксикатора помещают фосфорный ангидрид и ставят стеклянный треножник. Навеска почвы помещается в стеклянную чашечку; края у ней должны быть пришлифованными для того, чтобы во время взвешивания после сушки чашечку можно было бы герметически закрыть соответствующим пришлифованным стеклянным кружком. Чашечка с почвою ставится не прямо на стеклянный треножник, а между ними помещается стеклянная пластинка с диаметром не меньшим, чем диаметр чашки; она предохраняет наружную поверхность чашки от оседания на ней частиц фосфорного ангидрида при выкачивании воздуха из эксикатора.

2. *Производство определения.* Взвешивают стеклянную чашечку вместе с покрывательным стеклянным кружком; чашку с навеской почвы (Mitscherlich берет 30 — 50 *г*), но без покрывательного кружка, помещают в эксикатор, выкачивают воздух (до 1 — 2 *см* ртутного столба) помощью обычного водяного насоса, закрывают отверстие трубочки (d) и помещают эксикатор в паровую баню на 4 часа. Эксикатор обсушивается и охлаждается, после чего в него пускают сухой воздух, открывают и взвешивают чашку с почвой, покрыв чашку стеклянным кружком.

3. Карбидный метод определения воды в почве.

Masson'ом [1]) был предложен способ определения воды в различных органических веществах и в почве, основанный на реакции между водой и карбидом кальция с образованием летучего ацетилена:

$$Ca\,C_2 + 2\,H_2O = Ca\,(OH)_2 + C_2H_2$$

По выделившемуся объему ацетилена определяют количество вступившей в реакцию воды (один милли-эквивалент воды, 18 *мг*, выделяет 10,5 *куб. см* ацетилена при 0° и 760 *мм* давления или 13 *мг* C_2H_2; или 1 *куб. см* C_2H_2

[1]) *O. Masson.* Proceedings Soc. Chem. Ind. Victoria 1909. *I. Masson.* Chem. News, T. 103, стр. 37; реф. в Ж. Оп. Агр. Т. 13, стр. 149. См. также *F. Campbell.* Journ. Soc. Chem. Ind. T. 32, стр. 67; реф. в Ж. Оп. Агр., Т. 14, стр. 324.

при 0° и 760 *мм* соответствует 1,714 *мг* воды, а 1 *мг* выделившегося C_2H_2 — 1,384 *мг* воды, т.-е. коэффициент перевода объема ацетилена на вес воды в *г* будет 0,001714, а веса ацетилена на вес воды — 1,385.

Мы опишем способ определения воды в почве помощью карбида кальция в том виде, в каком он разработан В. Бутовым[1]). Определение количества выделившегося ацетилена производилось Бутовым весовым и газометрическим способами.

1. Весовой способ. В стклянку около 70 *куб. см* емкости помещается дробь (для лучшего перемешивания почвы с карбидом и лучшего разбивания комков почвы, если последняя берется в естественном состоянии) и закрытая пробирка с карбидом кальция (в два-три раза больше, чем навеска почвы).

Стклянка с этим содержимым взвешивается, в нее помещают испытуемую почву (10 — 20 *г*) и вторичным взвешиванием определяют ее величину. Стклянка закрывается каучуковой пробкой, в которую вставляется стеклянная трубка, наполненная зернистым карбидом кальция, служащим для разложения тех паров воды, которые, не успев разложиться в стклянке, уносятся сюда; карбид в трубке сверху прикрыт ватой, а на трубку надет бунзеновский клапан[2]) для защиты сосуда от проникновения в него снаружи воздуха и паров воды.

Чтобы вызвать реакцию, встряхивают прибор, пробирка с карбидом при этом разбивается, и образующийся ацетилен выходит наружу через щель бунзеновского клапана. Реакция вполне заканчивается, при условии встряхивания прибора, в течение 5 — 15 мин.

Убыль в весе прибора-стклянки по окончании реакции даст количество выделившегося ацетилена, на основании чего определяется количество воды, бывшей в почве. Убыль

---

[1]) *В. Бутов.* Карбидный способ для массовых определений влажности почвы. С.-хоз. Опытное Дело, № 2 (8), 1926, стр. 111.

[2]) Бунзеновский клапан устраивается так: на конец стеклянной трубки надевается резиновая трубка, закрытая с противоположного конца; резиновая трубка имеет боковую щель, прикрытую с внутренней стороны стеклянной трубочкой.

в весе падает не только на выделившийся ацетилен, но также на замену воздуха в приборе более легким ацетиленом. Бутов считает, что при объеме стклянки в 70 *куб. см* и при заполнении ее на $^1/_2 - ^1/_3$ объема почвой, дробью и карбидом и при общей убыли в весе не менее, чем на 2 *г*, относительная ошибка от этого неучитываемого обстоятельства будет не больше 0,25%. Ею можно пренебречь.

Для определения коэффициента перевода веса ацетилена на вес воды автор определял вес ацетилена, выделившегося из 1 *г* воды, и нашел его равным 0,677; таким образом коэффициент перевода веса ацетилена на вес воды будет, по автору, 1,477 вместо выше приведенного, теоретического—1,385. Повидимому, дело в том, что при реакции кроме ацетилена выделяются и другие газы (фосфористый водород, сероводород и др.). Таким образом, повидимому, коэффициент перевода должен быть установлен для каждого данного образца карбида.

2. Газометрический способ. Выделяющийся ацетилен из стклянки проходит через предохранительную трубку с зернистым карбидом, затем через змеевик холодильника и собирается в вульфовои стклянке над насыщенным раствором хлористого натра (растворимость ацетилена в воде 1 : 1, а в этом растворе 1 : 20). Раствор из этой стклянки по мере наполнения ее ацетиленом вытекает по трубке, доходящей до дна этой стклянки, в градуированный цилиндр. По окончании реакции приводят поверхности жидкости в вульфовой стклянке и в цилиндре к одному уровню, отмечают температуру по термометру, вставленному в среднее отверстие вульфовой стклянки, и отсчитывают объем жидкости в градуированном цилиндре. Полученный объем приводят к 0° и 760 *мм* давления.

При периодическом встряхивании стклянки с реагирующими веществами и при навеске почвы в 15—20 *г* определение требует 15—20 минут.

Примечание. По исследованию Masson'a, кристаллическая вода некоторых солей (напр., сернокислого натрия и углекислого натрия) реагирует с карбидом кальция быстро и полно уже на холоду.

3. Определение наибольшей гигроскопичности почвы.

Под наибольшей гигроскопичностью почвы понимают то количество воды в ней, которое находится в равновесии с окружающим почву воздухом, насыщенным водяными парами (относительная влажность 100%); в таком случае сколько почва испаряет воды, столько же она поглощает ее из воздуха. Предполагается, что при наибольшей гигроскопичности почвенные частички полностью окружены одним слоем молекул воды.

1. Определение наибольшей гигроскопичнооти по способу С. М. Богданова.

Навеска воздушно-сухой почвы (обычно 5 *г*) во взвешенном сушильном стаканчике с притертой пробкой помещается (в открытом стаканчике) под стеклянный колокол, воздух которого насыщен водяными парами. Колокол помещается на пришлифованной стеклянной подставке; для герметичности подставка и края колокола смазываются жидким вазелином. На верхушке колокол снабжен стеклянной пробкой, к которой на шнурке приклеивается губка, смачиваемая водой для регулирования влажности воздуха под колоколом. Весьма существенно, чтобы воздух под колоколом не пересыщался водой, ибо в противном случае будет происходить осаждение на почве капельно-жидкой воды и результаты определения наибольшей гигроскопичности будут повышенные; а так как пересыщение воздуха, насыщенного водяным паром, легко может произойти от небольших уже колебаний температуры, то прибор для определения наибольшей гигроскопичности желательно держать в помещении с возможно равномерной t°, а затем под колоколом необходимо иметь гигрометр; наиболее подходящим является волосяной гигрометр. Во время определения необходимо наблюдать, чтобы гигрометр показывал относительную влажность несколько ниже 100%. Если влажность поднимается до 100% и выше, открывают пробку; если она понижается, смачивают губку водой; таким образом не трудно урегулировать относительную влажность воздуха. Переход воздушно-сухой почвы в состояние наибольшей гигроскопичности совершается медленно. Первое взвешивание стаканчика с почвой нужно производить дня

через три после постановки его под колокол; после этого производят повторные взвешивания, через несколько дней каждое, до получения постоянного, неизменяющегося уже веса. Конечно, полного постоянства достичь нельзя; всегда будут некоторые колебания то вверх, то вниз, вследствие уже колебаний температуры. Степень точности определения будет зависеть от постоянства t° и тщательности наблюдения за величиной относительной влажности.

По насыщении почвы водяными парами, сушильный стаканчик взвешивается окончательно (при взвешиваниях стаканчики должны быть закрыты пробками), и в почве определяется вода по обычному способу определения гигроскопической воды.

Если вес пустого сушильного стаканчика A *г*, вес стаканчика с почвой, доведенной в приборе до наибольшей гигроскопичности, — B *г* и вес стаканчика с почвой, высушенной при 105°, — C *г*, то наибольшая гигроскопичность исследовавшейся почвы будет равна

$$100 \cdot \frac{B - C}{C - A}$$

процентам от веса сухой почвы.

При определении наибольшей гигроскопичности не обязательно исходить из воздушно-сухой почвы; можно в прибор помещать почву при всякой влажности, как меньшей, так и большей, чем наибольшая гигроскопичность; в последнем случае почва в пространстве, насыщенном водяными парами, будет не поглощать, а испарять воду до состояния наибольшей гигроскопичности.

Определять наибольшую гигроскопичность в почве, предварительно высушенной при 105°, не следует, так как сушка изменяет гигроскопические свойства почвы.

2 Определение наибольшей гигроскопичности почвы по Mitscherlich'y [1]).

Mitscherlich произвел ряд исследований над влажностью воздушно-сухих торфянистых и сильно глинистых почв, помещенных в замкнутое пространство над серной кислотой различной концентрации; результат

[1]) *E. Mitscherlich.* Bodenkunde für Land-und Forstwirte. 4 изд., стр. 68.— *H. Rodewald* und *A. Mitscherlich.* Die Bestimmung der Hygroskopizität, Ladw. Vers St. 1903, стр. 433.

показал, что почвы эти над 10%-й серной кислотой поглощали из воздуха замкнутого пространства такое количество водяных паров, которое как раз соответствует наибольшей гигроскопичности почвы. На этом принципе основан метод Mitscherlich'a для определения наибольшей гигроскопичности.

30 — 50 *г* воздушно-сухой почвы (при торфянистой довольно 5 — 10 *г*) помещают в плоскую чашку, вес которой со стеклянной пришлифованной пластинкой-крышкой известен. Чашку с почвой помещают на стеклянном треножнике в эксикатор, устроенный так же, как эксикатор Mitscherlich'a для определения гигроскопичности (см. рис. 2), но форма его не шаровидная, а цилиндрическая.

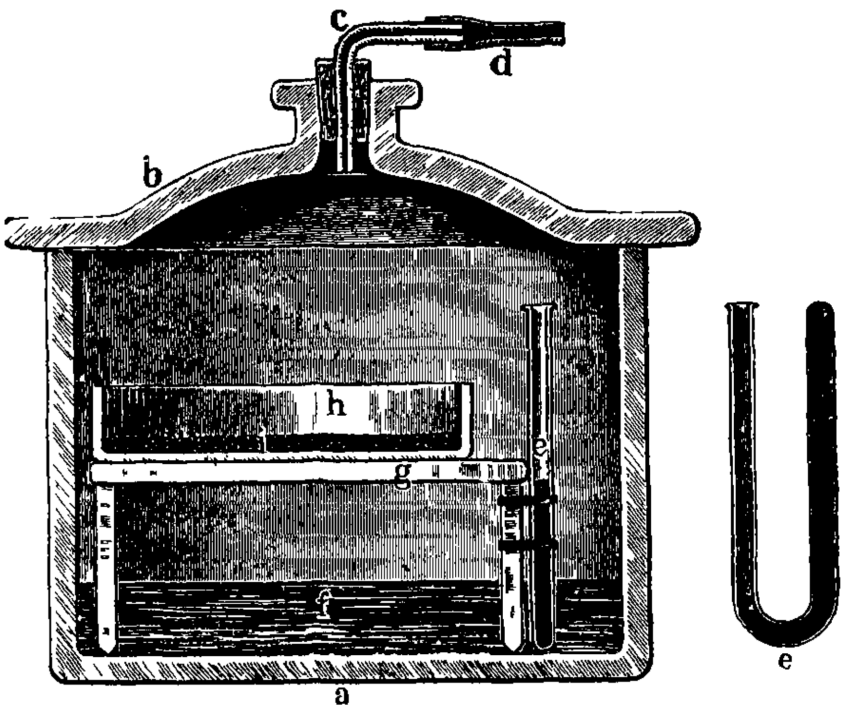

Рис. 2. Прибор Mitscherlich'a для определения наибольшей гигроскопичности.

На дно эксикатора наливают 100 *куб. см* 10%-й серной кислоты. Эксикатор закрывают, выкачивают воздух и помещают в темное пространство с постоянной по возможности температурой. Через 2—3 дня в эксикатор медленно впускают воздух и пипеткой заменяют отработавшую серную кислоту 100 *куб. см* новой, точно 10%-й. При этой замене чашку с почвой нужно прикрыть стеклянной пластинкой. Эксикатор затем закрывают, разрежают в нем воздух и помещают его опять в темное пространство. Через три дня осторожно впускают в эксикатор воздух, высушенный над серной кислотой, открывают его; закрытую стеклянной пластинкой чашку с почвой взвешивают. Затем высушивают почву по способу Mitscherlich'a (см. стр. 15) и снова взвешивают. По этим данным вычисляют наибольшую гигроскопичность почвы.

4. Определение влажности почвы.

Определение влажности почвы может быть произведено любым из указанных выше способов определения гигроскопической воды. К особенностям этого определения необходимо прежде всего отнести то, что влажная почва легко теряет воду испарением, поэтому необходимы предосторожности в этом направлении; так, при взятии навески, необходимо возможно быстро перемешать исследуемый образец для равномерности влаги в нем, быстро взять во взвешенный сушильный стаканчик (или другой какой сосуд, если это нужно) на глаз подходящую величину пробы, закрыть стаканчик и взвесить его Если влажность определяется в естественном состоянии почвы, то нужно таким же образом взять приблизительные навески во взвешенные сушильные стаканчики на месте залегания почвы, а затем взвесить их в лаборатории; или же поместить исследуемые образцы почвы на месте залегания почвы в стклянки с притертыми пробками, а навески в сушильные стаканчики взять уже в лаборатории. Так как количество воды во влажной почве будет больше, а иногда и значительно больше, чем в воздушно-сухой почве, то, при определении влажности высушиванием при 105°, нельзя ограничиваться сушкой пробы в течение 5 часов; необходимо после этой сушки, взвесив стаканчик, повторить сушку еще в течение 3 часов; если после этой сушки вес стаканчика не уменьшится, то определение этим заканчивается; если же последует уменьшение веса, то сушку повторяют еще раз и т. д. При повторных сушках стаканчики с почвой следует ставить в сушильный шкап, уже нагретый до 105°.

Мы здесь опишем еще пикнометрический метод определения влажности почвы, предложенный А. Г. Дояренко, в приборе, видоизмеиенном П. И. Андриановым[1]).

Пикнометрический способ определения влажности почвы.

Описание прибора. Предложенный для этого способа Андриановым прибор-пикнометр состоит из двух частей. 1) Нижняя часть — стаканчик, диаметр 4,0 *см*, вы-

[1]) *П. И. Андрианов* К методике пикнометрического определения влажности и скважности почвы. Н. Агр. Ж. Г II, 1925, № 9, стр. 552

сота 6,5 *см*; края этого стаканчика с наружной стороны пришлифованы несколько наклонно. 2) Конусообразная часть, крышка, надевающаяся расширенной частью на стаканчик, так что отшлифованная внутренняя поверхность края конуса на 1 *см* находит на отшлифованный внешний верхний край стаканчика; высота конуса 6,5 *см*, конус на вершине переходит в другую стеклянную трубку (высота 5 *см*, диаметр 0,5 *см*); эта трубка наверху заканчивается воронкой в 3 *см* диаметром и 2 *см* высотой.

Размеры стаканчика таковы, что туда свободно входит проба почвы в 50 *куб. см.*

Определение влажности производится так: исследуемую почву помещают в стаканчик прибора, наливают воды и взмучивают почву стеклянной палочкой; надевают на стаканчик коническую часть прибора и наполняют сосуд водой до черты, имеющейся на узкой трубке конической крышки. После этого сосуд взвешивают на технических весах с точностью до 0,01 *г*.

Пусть вес пикнометра с водой будет A_1.

„ „ „ с почвой и водой будет A_2.

Тогда $A_2 - A_1 = b$ будет вес почвы в воде минус вес воды, вытесненной почвой (v).

Если обозначить вес взятой навески сырой почвы через B, искомый вес сухой почвы через x, а удельный вес почвы через s (он считается известным), то

$$v \cdot s = x$$
$$v + b = x,$$

откуда

$$x = \frac{s\,b}{s-1} = \frac{s\,(A_2 - A_1)}{s-1}$$

ГЛАВА ВТОРАЯ.

ВАЛОВОЙ АНАЛИЗ ПОЧВЫ.

Под валовым анализом почвы понимается, с одной стороны, определение в почве общего количества некоторых соединений (определение так называемых „главных составных частей почвы"), а с другой стороны—определение элементарного состава почвы.

К первым определениям относятся: определение потери от прокаливания почвы, общего количества минеральных веществ почвы, гигроскопической воды, химически связанной воды, углекислоты почвенных карбонатов, углекислого кальция и углекислого магния, гумуса вычислением по количеству углерода в почве; сюда же надо отнести и такие определения, которые не подходят под рубрику „главных составных частей почвы", как, напр., определение содержания в почве азотной кислоты, аммиака, гипса и других простых солей; но, в виду растворимости соединений этой группы в воде, определение их излагается при описании анализа водных вытяжек (см. ниже).

Ко вторым определениям относятся определения общего количества входящих в почву элементов: органического углерода, азота, фосфора, серы, титана, кремния, алюминия, железа, марганца, кальция, магния, калия, натрия, а также элементов, встречающихся в почвах сравнительно редко и в малых количествах; в виду удобства изложения методика определения редких элементов будет описана в отдельной главе; там же будет изложен метод определения титана в почвах.

Подготовка почвы к валовому анализу.

Для большинства определений при валовом анализе берутся сравнительно очень небольшие навески. Для навесок такой величины почва, просеянная через сито в 1 *мм*, оказывается слишком неоднородной по величине своих зерен; взять из общего сравнительно значительного количества ее небольшую навеску, которая являлась бы действительно средней навеской, не представляется возможным, поэтому для валового анализа почвы необходимо произвести дальнейшую подготовку почвы. С этой целью из общего количества почвы, прошедшей через сито с отверстиями в 1 *мм*, берутся две средних навески в 25—50 *г* каждая с соблюдением всех необходимых предосторожностей, обеспечивающих их средний состав (расстилание всей почвы на бумаге и взятие почвы из различных мест этого слоя); величина этих навесок находится в обратной зависимости от содержания в почве гумуса, карбонатов и глинистости почвы, одна из навесок идет на определения: потери от прокаливания, гигроскопической воды [1]), органического углерода и азота; в этой навеске тщательно отбираются корешки с помощью лупы и пинцета; затем почва растирается в фарфоровой ступке фарфоровым пестиком так, чтобы она вся прошла бы через сито с отверстиями в 0,25 *мм* [2]); просеянная таким образом почва помещается в банку с притертой пробкой; определяют в почве гигроскопическую воду и отсюда берут затем необходимые навески для выше указанных определений.

Вторую из взятых средних навесок растирают сначала полностью так же, как и предшествующую, в фарфоровой

---

[1]) Знание содержания воды в образце почвы, просеянной через сито в 1 *мм*, недостаточно, так как содержание этой воды в почве, растертой до 0,25 *мм*, может быть иным; разница достигает иногда до 2% от веса почвы. Особенно существенно это новое определение гигроскопической воды в тех случаях, когда в мелкорастертой почве на основании процента этой воды, потери от прокаливания и гумуса вычисляют химически-связанную воду

[2]) Для всех определений, которые будут вестись в такой растертой почве, раздробление механических элементов не только не вредит делу, но, наоборот, желательно.

ступке с просеиванием через сито в 0,25 *мм*; одна часть просеянной таким образом почвы идет на определение углекислоты; остальная же растирается еще в агатовой ступке; растирание надо производить очень тщательно, пока почва между пальцами не будет давать ощущения тончайшего порошка без крупинок. Растертую таким образом почву помещают в банку с притертой пробкой, определяют гигроскопическую воду и берут отсюда необходимые навески почвы для сплавления, спекания и для обработки фтористоводородною кислотою; быстрота и успешность этих операций очень сильно зависит от тонкости помола почвы. Для взятия навески почвы с целью определения углекислоты в почве не требуется ни отбирания корешков, ни растирания почвы в агатовой ступке, а лишь растирание ее до прохождения через сито в 0,25 *мм*; поэтому для этого определения может пойти остаток почвы второй навески, нерастертый в агатовой ступке.

А. Определение главных составных частей почвы.

Потеря от прокаливания почвы общее содержание в почве минеральных веществ.

В предварительно прокаленную и взвешенную платиновую чашечку помещают 5 *г* воздушно-сухой почвы и прокаливают на горелке, время от времени перемешивая почву платиновым шпателем; прокаливание следует вести осторожно, начиная со слабого нагревания и лишь постепенно усиливая пламя горелки; когда органическое вещество сгорит, горелку отставляют, дают почве охладиться, тщательно ее перемешивают, счищают кисточкой со шпателя приставшую к нему почву и снова сильно прокаливают чашечку на горелке в течение минут десяти, но уже без шпателя; затем охлаждают в эксикаторе и взвешивают. Так как обожженная почва сильно гигроскопична, то взвесить с надлежащей точностью прокаленную почву с первого раза не удается; первым взвешиванием обычно можно установить точно вес до сотых грамма; после этого снова прокаливают минут 10 — 15, охлаждают и тогда уже взвешивают окончательно. Установивши таким образом вес прокаленной почвы, следует снова ее прокалять 10—15 мин., чтобы убедиться в том, что достигнут уже постоянный вес.

Помножив определенную таким образом потерю от прокаливания 5 граммов воздушно-сухой почвы на 20, вычтя из произведения процентное содержание воды в воздушно-сухой почве и переведя полученную разность на 100 г сухой почвы (т.-е. помножив на $\frac{100}{100-A}$, где A гигроскопическая вода в $^0/_0{}^0/_0$ от воздушно-сухой почвы), получают *потерю от прокаливания сухой почвы* в $^0/_0{}^0/_0$ от сухой почвы. 100 минус полученное таким образом число даст процентное содержание в сухой почве *минеральных веществ.*

Значительно сложнее вопрос об определении потери от прокаливания (минеральных веществ) почвы в том случае, когда почва содержит минеральные вещества, улетучивающиеся при нагревании или разлагающиеся с частичным улетучиванием. Мы здесь рассмотрим лишь случай содержания в почве карбонатов щелочно-земельных металлов и хлоридов, как наиболее часто встречающихся веществ из указанной категории [1]).

1. *Когда почва содержит углесоли щелочно-земельных металлов,* то более или менее точное определение потери от прокаливания представляет известные затруднения вследствие частичного разложения этих солей с улетучиванием CO_2; потеря от прокаливания и вычисленная по ней химически-связанная вода будет выше истинных на количество улетучившейся углекислоты, при чем получаемое превышение будет зависеть не только от содержания в почве углесолей, но и от t° и продолжительности прокаливания. Наиболее распространенный прием устранения этой неточности, состоящий в том, что прокаленная почва смачивается раствором углекислого аммония и просушивается в сушильном шкапу при 150° до постоянного веса, — очень ненадежен по следующим причинам. С одной стороны, встречаются почвы, в которых не удается углекислым аммонием восстановить всю углекислоту (даже при многократном смачивании углекислым аммонием), потерянную углесолями при прокаливании; с другой стороны, встречаются почвы, очень энергично задерживающие углекислый аммоний. Лучшие

---

[1]) См. *К. Гедройц* Заметки по агрономическому анализу. Ж. Оп Агр. 1915 г. Т. XVI, стр. 83.

результаты вообще дают, по нашим исследованиям, следующие два способа.

a) Удаляют всю углекислоту углесолей сильным прокаливанием почвы до постоянного веса; к полученной таким образом потере от прокаливания прибавляют количество содержащейся в почве углекислоты; способ этот имеет тот недостаток, что при прокаливании на газе (горелка Теклю!) почва, при содержании в газе сернистых соединений (что обычно и бывает), поглощает серную кислоту, и вес прокаливаемой почвы с некоторого момента начинает вместо понижения постепенно возрастать [1]); поэтому определение это производить на газе не приходится; нужно применять в этом случае спиртовые, бензиновые или керосиновые горелки Бартель, а самое лучшее — электрическую печь.

b) Сжигание органического вещества почвы производится все время на слабом пламени; дно чашки не должно раскаливаться сильнее, нежели до темнокрасного каления; прокаливание в этом случае надо производить на горелке с грибовидной насадкой; если применяются горелки Теклю (среднего размера), то, постепенно усиливая пламя, при расстоянии между дном чашки и поверхностью гриба около 6 *см*, можно, без всякого опасения распада углекислого кальция, довести пламя горелки до полной силы; в таком случае t° на дне чашки, покрытой пластинкой, будет около 600°, а при этой температуре углекислый кальций не разлагается; но если в почве содержится в заметном количестве углекислый магний, то этот способ не применим: углекислый магний может весь разложиться уже при 200°. Поэтому при содержании в почвах углекислого магния приходится мириться с недостатками и мешкотностью первого из указанных способов и прокаливать почву до полного удаления CO_2.

Примечание. Нужно вообще иметь в виду, что очень сильное прокаливание почвы увеличивает потерю ее от прокаливания по сравнению с умеренным прокаливанием, но таким, при котором сжигается уже

---

[1]) Применение защитных кружков из асбеста при этом определении невозможно, так как асбест поглощает много тепла и пламени горелки оказывается недостаточным для удаления всей CO_2 углесолей.

несомненно все органическое вещество. Это относится также к таким почвам, которые не содержат карбонатов или других каких-либо летучих или разлагающихся простых солей. Едва ли такое действие высоких температур можно приписывать дальнейшему удалению из почвы химически связанной воды; эта вода удаляется из почвы, повидимому, полностью уже при более умеренном прокаливании (около 600°). Скорее приходится допускать, что при сильном калении алюмосиликатной части почвы происходят какие-то перегруппировки с потерей некоторых элементов. Возможно, далее, что это явление находится в связи с разложением углесолей кальция и магния, образующихся в почве при сжигании органического вещества.

c) Можно, наконец, в присутствии как углекислого кальция, так и углекислого магния, поступать так: вести прокаливание обычным образом, как описано для определения потери от прокаливания в отсутствии в почве простых солей, т.-е. не считаясь с величиной максимальной температуры, а затем в полученной прокаленной почве определить оставшуюся углекислоту. Зная ее содержание в первоначальной почве, будем знать ее потерю при прокаливании и таким образом сможем ввести поправку в полученную величину. Метод также не вполне точный; ошибка здесь может быть за счет углекислоты органического вещества, давшей с его кальцием и магнием углесоли.

2. *Присутствие в почве хлористых солей* также усложняет определение потери от прокаливания, так как соли эти сравнительно легко улетучиваются; если содержание в почве хлористого натра настолько велико, что ошибка, происходящая от его улетучивания, может заметно отразиться на величине потери от прокаливания, то в этом случае прокаливание почвы необходимо вести при известных условиях: или на очень сильном пламени, чтобы удалить весь хлористый натр (из полученной величины потери от прокаливания в этом случае необходимо отнять содержание в почве хлористого натра, вычисленное на основании определения содержания хлора в водной вытяжке), или, наоборот, прокаливание вести ниже той температуры, при которой начинается улетучивание хлористого натра (при t°

плавления хлористого натра, 770—820°, происходит уже заметное испарение этой соли). Относительно этих двух способов наши исследования показывают следующее. При прокаливании хлористого натра на полном пламени горелки Теклю действительно можно удалить его нацело; но, во-первых, даже при сравнительно небольших количествах NaCl для этого требуется прокаливать несколько часов; во-вторых, удалить весь хлористый натр в присутствии почвы не удается, так как часть натрия задерживается почвою, в-третьих, в почве могут быть и иные хлористые соли. На основании приведенных соображений способ сильного прокаливания мы считаем вообще ненадежным. В том случае, когда органическое вещество почвы может быть удалено при температуре не выше, чем 600° (что в действительности и можно достигнуть для большинства почв), и почва не содержит заметных количеств легко разлагающихся углесолей магния, то и здесь, как в случае почв, содержащих только $CaCO_3$, более надежным способом является прокаливание почвы при t° не выше 600° (при этой температуре хлористый натр заметно еще не улетучивается).

Определение потери от прокаливания взвешиванием почвы в лодочке после определения гумуса по Густавсону. Так как сжигание органического вещества по Густавсону производится при t°, находящейся ниже температуры разложения углекислого кальция, то взвешиванием почвы в лодочке по окончании определения гумуса мы получаем, в случае отсутствия в почве легко разлагающегося углекислого магния, верную величину потери от прокаливания. Однако способ этот обладает двумя недостатками: во-первых, часто для определения гумуса берется навеска слишком малая для более или менее точного определения потери от прокаливания; во-вторых, главное то, что при таком способе определения почти невозможно взвесить почву совершенно безводную: при тех операциях, какие приходится производить с лодочкой, почва успевает поглотить то или другое количество воды. Таким образом этот способ определения потери от прокаливания, несмотря на все его удобства, нельзя вообще рекомендовать.

Примечание. Необходимо вообще иметь в виду, что при рассматриваемом здесь определении, как и при определениях других соединений и элементов в почве, часто приходится считаться со свойствами анализируемого образца: тот способ, который совершенно пригоден для одной почвы, может давать ненадежные или неверные результаты для другой.

Определение углекислоты почвенных карбонатов.

Имеющиеся методы определения углекислоты, находящейся в почве в виде углекислых солей кальция, магния, натрия и железа (главную массу карбонатов в почве представляет углекислый кальций; второе место в отношении и распространенности и количества занимает углекислый магний; углекислому натрию принадлежит совершенно подчиненное значение; относительно же углекислой закиси железа можно лишь сказать, что она бывает в почвах, ближе же нам ничего в этом направлении неизвестно), основаны на выделении ее из этих солей действием кислоты, согласно уравнению:

$$MCO_3 + 2HCl = MCl_2 + H_2O + CO_2,$$

(где М—атом двузначного металла или два атома однозначного металла), и на определении количества этой выделившейся углекислоты весовым способом, титрованием или газометрически.

Весовое и объемное определение углекислоты.

Обычно определение это производится непосредственным взвешиванием углекислоты, вытесненной из карбонатов соляной кислотой и поглощенной 50%-м раствором едкого кали в кали-аппарате [1]) или натрон-

[1]) Кали-аппарат для поглощения углекислоты должен быть непременно снабжен предохранительной хлор-кальциевой трубкой во избежание неполного поглощения выделяющейся углекислоты, а главное — во избежание потери воды кали-аппаратом. Половина этой трубки, обращенная к кали-аппарату, наполняется натронною известью, а другая — сухим хлористым кальцием; в передний и задний концы трубки помещают пробки из стеклянной ваты.

ной известью в U-образных трубках [1]). Применение серной кислоты для вытеснения углекислоты вообще нельзя рекомендовать, так как она дает с кальцием мало растворимый сернокислый кальций, который может, выпадая, обволакивать частички почвенных карбонатов, еще не разложившихся серной кислотой, и затруднять их дальнейший распад. Рекомендуют для вытеснения углекислоты из карбонатов также фосфорную кислоту (McIntire и Willis); она несомненно имеет некоторые преимущества перед соляной кислотой, а именно, она нелетуча и слабее может разрушать, а может быть и не разрушает вовсе, органические вещества почвы при кипячении; но при значительном содержании в почве углекислого кальция при применении фосфорной кислоты всегда имеется опасность выпадения труднорастворимого трехкальциевого фосфата и обволакивания им неразложившегося еще углекислого кальция.

Прибор для весового (см. рис. 3) определения углекислоты почвенных карбонатов состоит из обыкновенной или эрленмейеровской колбочки, емкостью в 200—250 *куб. см*; колбочка закрывается каучуковой пробкой с двумя отверстиями; в одно из них вставлена разделительная воронка, нижний конец трубки которой доходит почти до дна колбы; во 2-ое отверстие вставлен вертикально небольшой холодильник (около 20 *см* длины); нижний конец внутренней трубки холодильника оканчивается на уровне нижней поверхности пробки, а верхний конец соединен каучуком со стеклянной трубкой, которая затем дважды изгибается под прямым углом и соединяется с кали-аппаратом, содержащим концентрированную серную кислоту, служащую для высушивания выделяющейся углекислоты; кали-аппарат с серной кислотой соеди-

[1]) В U-образные трубки помещается натронная известь и зернистый безводный хлористый кальций. Натронною известью наполняется ближайшее к колбочке (или в аппарате Густавсона — к лодочке) колено трубки, ее изгиб и нижняя половина другого колена; в остальную часть помещают хлористый кальций; натронная известь поглощает проходящую через трубку углекислоту, при чем выделяется вода, которая улавливается хлористым кальцием. В аппарат включаются всегда две такие трубки, одна за другой. Почти вся выделяющаяся углекислота должна поглотиться в первой трубке, вторая является контрольною, привес ее не должен превышать нескольких миллиграммов; только в таком случае можно быть уверенным в том, что вся углекислота действительно поглотилась.

няется с поглощающим углекислоту аппаратом (т.-е. с кали-аппаратом, содержащим 50%-й едкий калий, или с двумя

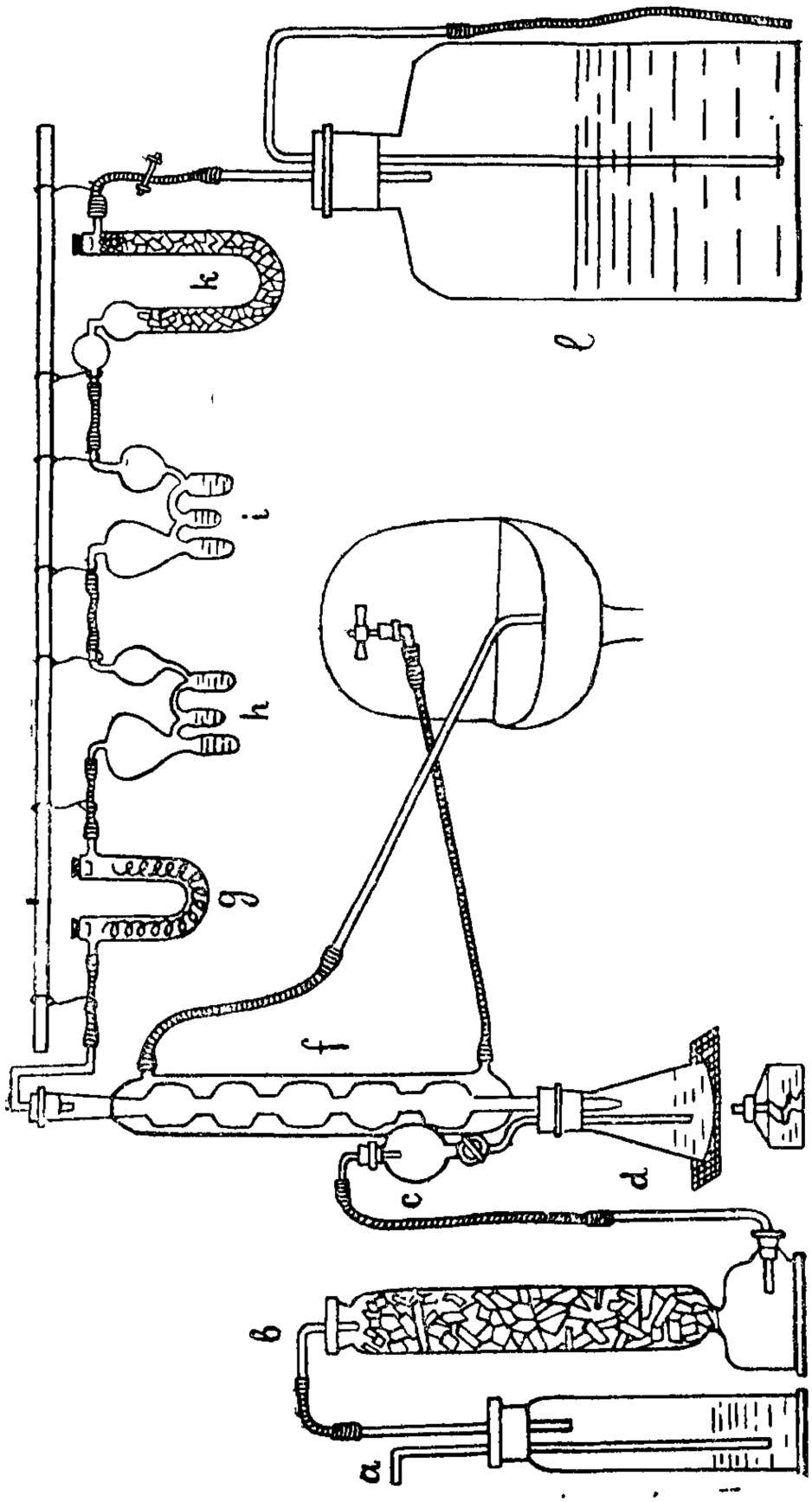

Рис. 3. Аппарат для определения углекислоты и гумуса по Кнопу.

U-образными трубками с натронной известью, см. выше), после которого следует еще U-образная трубка, одно колено которой наполнено хлористым кальцием, а другое—натрон-

ной известью. Этой трубкой заканчивается аппарат, и она предохраняет его от водяных паров и углекислоты воздуха. Колба с холодильником закрепляется на железном штативе, а кали-аппараты и U-образные трубки подвешиваются к толстой стеклянной палке, укрепленной на штативах.

Определение углекислоты ведется так. Берут навеску воздушно-сухой почвы величиной от 2 до 50 *г* в зависимости от содержания в почве углекислоты [1]). Взятую навеску почвы помещают в колбочку аппарата, приливают дестиллированной воды, вставляют в аппарат и, для удаления из

---

[1]) При решении вопроса о величине навески почвы для определения связанной углекислоты аналитику нужно руководствоваться следующими соображениями. Для точности и скорости определения количество выделяющейся углекислоты из взятой навески должно заключаться между 0,05 *г* и 0,3 *г*. При 1% углесолей в почве навеска в 10 *г* почвы дает 0,044 *г* CO_2 (считая, что вся углекислота связана с кальцием), т.-е. при таком содержании углесолей в почве, а в этом случае почва только едва заметно вскипает, навеска в 10 *г* почвы будет минимальной; для большей точности ее в этом случае лучше увеличить до 20 — 25 *г*. Если почва вовсе не вскипает, то для анализа надо брать больше 25 *г*; если в таком случае брать 50 *г* почвы, то точность определения от этого только выиграет. При содержании в почве 10% карбонатов (почва бурно вскипает) в одном грамме ее будет содержаться 0,044 *г* связанной CO_2; поэтому в этом случае можно ограничиться навеской величиной в 1 *г*, но для большей точности и особенно для соответствия содержания CO_2, определенного в этой навеске, среднему содержанию CO_2 во всем образце почвы, лучше величину навески увеличить и брать 2 или 3, или даже 4 *г*.

Аналитику весьма существенно сознательно останавливаться при анализе на той или другой величине навески почвы; от удачного выбора ее величины в значительной степени зависит и точность делаемого им определения, а также быстрота и чистота проведения всякого анализа. В случае определения CO_2 для сознательного отношения к величине навески аналитику следует помощью испытания на вскипании от соляной кислоты ряда почв с различным, известным уже содержанием карбонатов уметь приблизительно оценивать это содержание в исследуемой почве.

В качестве придержки можно рекомендовать качественную пробу по A. Nowacki. К воздушно-сухой почве в пробирке приливают несколько капель соляной кислоты (1 : 1); тогда:

1) при отсутствии вскипания содержание $CaCO_3 < 1\%$,

2) при слабом и кратковременном вскипании содержание $CaCO_3$ от 1% до 2%,

3) при ясном и кратковременном вскипании содержание $CaCO_3$ от 3% до 4%,

4) при сильном и продолжительном вскипании содержание $CaCO_3$ выше 5%.

почвы механически связанной с нею углекислоты, пропускают, не присоединяя к прибору кали-аппарата или U-образных трубок, около 1 часа воздух, лишенный CO_2; для этого верхнее отверстие разделительной воронки закрывают каучуковой пробкой со стеклянной трубкой, соединяющей колбу при открытом кране воронки с наружным воздухом через две колонки, одну с серной кислотой (просушивание воздуха), а другую—с едким натром или с натронною известью (поглощение CO_2 воздуха); к противоположному же концу прибора присоединяют аспиратор [1]). Просасывание воздуха через аппарат должно производиться медленно (примерно так, чтобы легко было бы считать пузырьки воздуха в кали-аппарате с серной кислотой).

По окончании пропускания воздуха, присоединяют к прибору взвешенный кали-аппарат с едким калием или взвешенные U-образные трубки с натронной известью, постепенно вливают через разделительную воронку в колбу с почвой 10 — 20 *куб. см* 10%-ой HCl (для замещения в карбонате 0,3 *г* CO_2 требуется теоретически 0,5 *г* HCl); вливать надо так, чтобы выделение углекислоты не происходило бурно, а именно с такой скоростью, чтобы легко можно

[1]) Аспиратор устраивается так. Берут две стклянки емкостью в 4—6 литров каждая с каучуковыми пробками с двумя отверстиями; в одно вставляется стеклянная трубка, изогнутая снаружи стклянки и оканчивающаяся внутри ее у нижней поверхности пробки, а другая, также изогнутая снаружи, но оканчивающаяся внутри стклянки почти у ее дна. Одна из этих стклянок ставится на стол, где находится прибор, у заднего его конца и наполняется водой, а другая, пустая, помещается на полу около первой; внешние концы длинных стеклянных трубок обеих стклянок соединяются каучуковой трубкой с винтовым зажимом; давлением воздуха заставляют воду из верхней стклянки заполнить ее длинную стеклянную трубку, каучуковую трубку, соединяющую эту стклянку с нижней пустой, и длинную стеклянную трубку этой нижней стклянки; после этого завинчивают зажим, и аспиратор готов для действия. Когда нужно просасывать воздух через аппарат для определения CO_2, — соединяют его с короткой стеклянной трубкой верхней стклянки аспиратора и пускают в ход аспиратор, отвинтив зажим на каучуковой трубке, соединяющей верхнюю стклянку с наружной. Чтобы лучше регулировать ток воздуха, полезно иметь винтовой зажим и на каучуковой трубке, соединяющей верхнюю стклянку аспиратора с прибором для определения CO_2.

Когда верхняя стклянка аспиратора опорожнится, меняют места стклянок, и аспиратор снова готов к действию.

было бы считать пузырьки в кали-аппаратах. На этот момент аналитик должен обратить особое внимание; слишком быстрое приливание соляной кислоты является одной из главных причин неточности определения CO_2.

Когда соляная кислота влита в колбу с почвой и видимая реакция ее с карбонатами почвы почти прекратится, жидкость в колбе медленно нагревают (так, чтобы не происходило слишком энергичного выделения CO_2) и постепенно доводят до кипения; кипятить не следует, если образец почвы содержит гумус, во избежание разложения органических веществ и образования за этот счет углекислоты. Прекратив нагревание, соединяют задний конец аппарата с аспиратором, а передний при посредстве разделительной воронки, каучуковой пробки и газопромывающих колонок с воздухом, и просасывают через прибор 1 — 2 литра воздуха, лишенного углекислоты.

Взвешивают кали-аппарат или U-образные трубки; привес их даст количество углекислоты карбонатов во взятой навеске почвы.

Во избежание поглощения углекислоты из воздуха кали-аппаратом с едким калием или U-образными трубками с натронной известью, оба конца этих приборов, когда они не соединены с аппаратом для определения CO_2, должны быть все время закрыты помощью коротких каучуковых трубочек, один конец которых заткнут коротенькой стеклянной палочкой; с этими приспособлениями кали-аппараты и U-образные трубки должны и взвешиваться, как до определения CO_2, так и после его окончания.

Если вместо кали-аппарата с едким кали или U-образных трубок с натронной известью для поглощения углекислоты ввести в прибор соответствующий приемник с титрованной едкою щелочью, содержащей хлористый барий, то в вышеописанном методе можно окончательное определение количества выделенной CO_2 произвести не весовым, а титровальным способом (подробнее см. ниже, стр. 37 — 38).

Выше описанный метод пользуется самым широким и даже почти исключительным применением в наших почвенных лабораториях, а между тем он, давая при применении к веществам, состоящим только из минеральных

соединении (в том числе к безгумусным горизонтам почв), великолепные результаты, в гумусовых горизонтах почв дает вообще неточные результаты, вследствие разложения при операции органического вещества с образованием CO_2, чем концентрированнее применяющаяся для вытеснения кислота и чем дольше продолжается кипячение, тем больше ошибка метода. При анализах почв, сравнительно богатых углесолями, эта ошибка метода особого значения не имеет, так как во всяком случае она ниже той величины, которая, как разность между содержанием углекислоты в означенных почвах, может при современном состоянии почвоведения приниматься во внимание Другое дело, когда вопрос идет о почвах, очень бедных углесолями, и почвах, не содержащих вовсе таковые; когда вышеизложенный метод показывает в почве содержание углекислоты около 0,05% и меньше, то такую почву нельзя считать ни содержащей углесолеи, ни лишенной их, вопрос остается открытым, а между тем определенный ответ на такой вопрос очень существен как для познания почвы, так и в практических целях.

В таких случаях, а также тогда, когда вообще желательно более точное определение углесолеи в почве, можно рекомендовать не так давно разработанный метод, состоящий в следующем к 2—20 *г* почвы в колбе емкостью около 250 *куб. см* приливают около 80 *куб. см* дестиллированной воды, пропускают воздух, лишенный углекислоты, для удаления из почвы механически связаннои углекислоты, а затем соединяют с аппаратом для поглощения, содержащим примерно 4%-ую едкую щелочь, и с выкачивающим насосом; разрежают воздух в колбе до 5 — 10 *мм* давления, приливают около 20 *куб. см* 5% HCl и кипятят в течение 30 мин [1])

Аппарат с едким натром для поглощения углекислоты устроен так, что по окончании определения в нем же можно оттитровать оставшуюся свободнои щелочь. Для этого щелочь должна содержать хлористый барий, в этом

[1]) *A. Amos.* Journ of Agric. Sc. T. I, стр 322, *F Mar*, там же Т III, стр 155 *E Gaither* Journ of Ind. and Eng Chem T. IV, стр 611 и Т 5 стр 138, *А Набоких* Дневн XII Съезда русск естеств.-исп и вр стр 639

случае весь образующийся углекислый натрий переходит в нерастворенный углекислый барий, согласно уравнению

$$Na_2CO_3 + BaCl_2 = BaCO_3 + 2NaCl,$$

а количество щелочи, остающейся свободной после поглощения CO_2, от присутствия хлористого бария не меняется, что видно из уравнения:

$$2\,Na\,(OH) + BaCl_2 = Ba\,(OH)_2 + 2\,NaCl,$$

а только часть едкого натра переходит в эквивалентное количество едкого барита.

Титруют жидкость в аппарате для поглощения CO_2 в присутствии фенол-фталеина установленным раствором соляной кислоты, прибавляя последнюю очень медленно и при постоянном помешивании. Зная содержание свободной щелочи до определения CO_2 и после поглощения CO_2, по разности находят количество щелочи, соединившейся с CO_2, а отсюда высчитывают количество CO_2 во взятой навеске почвы.

Если, например, до поглощения углекислоты при титровании щелочи, взятой в том же объеме, в каком она вносится в аппарат для поглощения, шло 45 *куб. см* 0,95 норм. HCl, а на титрование щелочи в аппарате для поглощения по окончании определения CO_2 пошло 34 *куб. см* той же кислоты, то количество поглощенной CO_2 будет равняться:

$$11 \times \frac{22 \cdot 0{,}95}{1000} = 0{,}2299\ г.$$

Этим же методом может быть определено количество углекислоты и весовым, конечно, путем, если вес приемника для углекислоты будет определен до начала анализа и по окончании его.

Газометрические определения углекислоты почвенных карбонатов. Существуют превосходные методы определения углекислоты, выделяемой из карбонатов, основанные на измерении в особых аппаратах объема выделившейся углекислоты и вычислении по этому объему веса ее. К этим методам относится метод Петтерсона (углекислота собирается над ртутью) и его модификации: метод Лунге и Мархлевского, метод Тредвелла (и в том и другом CO_2 собирается также

над ртутью) и метод Лунге и Ритенера (углекислота собирается над насыщенным раствором хлористого натра). Методы эти, однако, несмотря на большую их точность, не вошли в практику почвенного анализа и, повидимому, потому, что обращение с аппаратами газометрического анализа требует особых навыков, отсутствующих вообще у почвенных аналитиков. По этой причине останавливаться на них я здесь не буду (желающих ближе ознакомиться с ними отсылаю к превосходному описанию их в руководстве Тредвелла „Курс аналитической химии", издание Госиздата, 1927 г., т. II, кн. 1, стр. 303 и далее), а опишу быстрый газометрический способ определения карбонатов по M. Passon'y, не отличающийся особой точностью, но очень распространенный в Германии.

Прибор M. Passon'a для этого определения состоит („кальциметр") из двух частей. Первая часть — стклянка из прочного стекла, в которой вытесняется углекислота из карбонатов почвы; стклянка эта закрывается каучуковой пробкой; в отверстие этой пробки с нижней ее поверхности вставлена стеклянная трубка, открытая наверху (вне стклянки) и имеющая под пробкой расширенную часть в виде цилиндрического запаянного снизу сосудика. Таким образом этот сосудик, когда стклянка закрыта пробкой, находится внутри стклянки; он имеет в верхней своей части боковое отверстие и в начале определения наполняется соляной кислотой.

Вторая часть прибора состоит из измерительного аппарата, представляющего U-образную трубку; одно колено ее калибрировано и запаяно сверху; оно снабжено наверху (выше начала делений) боковой стеклянной трубочкой, которая соединяет при помощи каучука измерительный аппарат прибора со стеклянной трубочкой, выходящей из пробки первой части прибора. Другое колено U-образной трубки открыто сверху, а внизу снабжено боковой стеклянной трубочкой с каучуковой трубочкой, на которой имеется моровский зажим.

Имеются две модели этого кальциметра: большая и малая. Большая служит для определения карбонатов в почвах, когда содержание их больше 1%, а малая — для почв с содержанием $CaCO_3$ меньше 1%.

Определение ведется таким образом. Навеска почвы (5 г для большого кальциметра и 20 г для малого) помещается в стклянку прибора; в стеклянный сосудик, воткнутый в отверстие пробки стклянки, наливают до имеющейся на нем метки соляной кислоты (2:1) и закрывают стклянку пробкой. Измерительный аппарат наполняют насыщенным раствором хлористого натра (этот раствор значительно слабее, нежели вода, поглощает CO_2) и соединяют обе части прибора толстостенной каучуковой трубкой. Жидкость в обоих коленах U-образной трубки должна стоять на одной и той же высоте. После этого наклоняют стклянку с почвой и дают соляной кислоте из стеклянного сосудика медленно выливаться на почву. Образующаяся углекислота вытесняет из стклянки в измерительный прибор (в градуированное его колено) соответствующий объем воздуха. и уровень жидкости в этом колене понизится; тогда выпускают раствор из второго колена аппарата через отверстие, находящееся внизу его так, чтобы уровни жидкости в обоих коленах стали опять одинаковыми.

На градуированном колене U-образной трубки кальциметра нанесены деления, соответствующие процентному содержанию в почве $CaCO_3$; поэтому, когда выделение CO_2 из почвы закончилось (при почвах, богатых карбонатами, оно продолжается несколько часов) и жидкости в обоих коленах измерительного прибора установлены точно на одном уровне, — число шкалы, находящееся на уровне жидкости в градуированном колене, дает процентное содержание в исследованной почве углекислого кальция.

Более портативный кальциметр предложен Pichl, он описан Doerell'ем в Intern. Mitt. f. Bodek. 1922, Bd. XII, H. 1—2, стр. 54, а также у Stoklasa und Doerell, Biophysik. und biochem. Durchforschung des Bodens. Berlin, 1926, стр. 109.

Определение карбонатов. Общим мерилом всей суммы присутствующих в почве карбонатов служит углекислота, определенная вышеизложенными способами; но, кроме этой величины, чрезвычайно важно знать, какие именно основания и в каких количествах связаны с углекислотой. В почве могут быть углесоли натрия, закиси железа, кальция и магния.

Углесоли натрия встречаются в солонцах; количество их вообще бывает очень небольшое, и оно может быть определено анализом водной вытяжки (см. определение щелочности водных вытяжек), так как карбонаты натрия легко растворимы.

Углекислая закись железа, растворяющаяся в воде, содержащей углекислоту, с образованием двууглекислой закиси железа [$FeH_2(CO_3)_2$], образуется в почвах, обладающих плохой аэрацией; под влиянием кислорода воздуха эта соль разлагается с выделением гидрата окиси железа. Вследствие большой неустойчивости углекислой закиси железа не имеется способов ее определения в почвах. Поэтому вопрос о ее содержании в почвах остается совершенно открытым. Если водная вытяжка, напр., из свежей торфянистой почвы начинает на воздухе мутнеть с выделением бурого осадка, то, определив содержание железа в этом осадке, можно до известной степени говорить о количестве двууглекислой закиси железа, извлеченной из этой почвы. Но, во-первых, вода могла извлечь при этом не всю углекислую закись железа, так как не вся она, может быть, перешла в растворимую двууглесоль; во-вторых, при приготовлении и особенно при фильтрации вытяжки могли происходить процессы окисления с выпадением в почве гидрата окиси; в-третьих, может быть, фильтрующаяся соль железа целиком или частично представляла так называемую „креновокислую“ соль закиси железа.

Если в почве не содержится углекислого магния, то определение количества $CaCO_3$ вычислением по количеству CO_2 не представляет каких-либо затруднений (процентное содержание CO_2 в почве, умноженное на $\frac{100}{44}$, равно процентному содержанию $CaCO_3$). Если же в почве содержится, кроме того, и углекислый магний, то вопрос значительно усложняется, так как для определения количеств $CaCO_3$ и $MgCO_3$ в смеси с почвою мы не обладаем надежными методами.

Все методы, в основе которых лежит предварительное растворение почвенных карбонатов, заведомо не точны: 1) растворители переводят в раствор щелочные земли, связанные не только с углекислотой, но в большей или мень-

шей степени также и те, которые находятся в почве в виде гуматов и силикатов, при чем степень такого действия растворителей будет стоять в зависимости от свойств растворителя и, очевидно, свойств почвы; 2) главное же, кальций и магний углесолей, перейдя в раствор, будут воздействовать на кальций и магний, находящиеся в почве в поглощенном состоянии; результатом такого воздействия является изменение состава раствора; характер и степень этого изменения, находясь в зависимости от свойств почвы, от абсолютного и относительного содержания в почве углекислого кальция и углекислого магния, не могут быть вовсе нами учтены; так как обычно в почвах значительно больше карбоната кальция, нежели карбоната магния, и так как кальций энергичнее магния поглощается почвою, то нужно полагать, что при всех методах определения щелочно-земельных карбонатов в почве их растворением в раствор вытесняется также большая или меньшая часть и того магния, который находится в почве в поглощенном состоянии.

а) Определение щелочных земель, связанных с углекислотой, посредством предварительного их растворения. В качестве растворителей применяются или слабые кислоты в возможно низких концентрациях, или азотнокислый аммоний.

1. *Применение кислот.* Необходимо стремиться к тому чтобы применяемая кислота оказывала возможно более слабое воздействие на поглощенные основания почвы (вытеснение водородным ионом кислоты оснований, т.-е. кальция и магния, из поглощающего почвенного комплекса); в виду этого следует брать слабо диссоциирующие кислоты и в низких концентрациях; наиболее подходяща уксусная кислота в концентрации $^1/_6$ норм. (1%-ая); на взятую навеску почвы применяется такой объем этой кислоты, чтобы содержание в жидкости CH_3COOH раза в три превышало ее количество, необходимое для связывания щелочных земель почвенных карбонатов. Если почва содержит, напр., около 2,5% CO_2, то к 10 *г* такой почвы мы прибавляем, примерно, 200 *куб. см* 1%-ой уксусной кислоты. Для полной уверенности в том, что взаимодействие между карбонатами и уксусной кислотой закончено, почва с жидкостью в закры-

той пробкою колбе оставляется на 24 ч. при взбалтывании время от времени и при комнатной t°; нагревание не допускается. По прошествии указанного времени, жидкость отфильтровывается, и в определенном ее объеме (в нашем случае — в 50 *куб. см*) определяется сначала кальций, а затем магний; ограничиваться определением одного из них, а другой вычислять по разности не следует; только при определении и того и другого можно будет знать точность метода для данной почвы (количество CO_2, вычисленное по найденному кальцию, плюс количество CO_2, вычисленное по найденному магнию, всегда будет больше общего количества CO_2 в почве, непосредственно определенного; величина превышения укажет на степень применимости метода к данной почве и на степень надежности полученного результата).

2. *Применение азотнокислого аммония.* Углесоли почвы растворяются при повторном кипячении почвы с насыщенным раствором азотнокислого аммония. Навеска почвы (от 2 до 10 *г* в зависимости от содержания CO_2) кипятится 30 мин. с насыщенным раствором азотнокислого аммония (на каждый 1 *г* почвы — 20 *куб. см* раствора); убыль жидкости пополняется время от времени водою. Жидкость после полного просветления сливается и, если надо, фильтруется (в горячем состоянии!); к почве снова прибавляют раствор азотнокислого аммония, кипятят и т. д.: ту же операцию повторяют еще 1 — 2 раза, а затем почву на фильтре промывают горячим разбавленным раствором азотнокислого аммония.

Во всей или в определенной части собранной таким образом жидкости определяют сначала кальций, а затем магний.

Метод очень ненадежный; степень точности в сильной степени зависит от характера почвы, так как при той обработке, которой почва подвергается при этом способе, большая часть поглощенных оснований должна вытесниться из почвы ионом аммония и перейти в раствор; таким образом этим способом мы определяем кальций и магний, связанные не только с CO_2, но и с поглощающим почвенным комплексом.

b) Определение количества кальция, связанного в почве с углекислотой, после предварительного разложения углекислого магния.

Мы пробовали подойти к рассматриваемому вопросу помощью прокаливания почвы; наши опыты с углекислым магнием различного происхождения показывают, что все испытывавшиеся нами формы карбоната магния разлагаются при значительно более низкой t°, нежели карбонат кальция, и если почву с прибавленными к ней определенными количествами того и другого карбоната прокаливать таким образом, чтобы t° не повышалась выше той, при которой дно чашки получает темнокрасное накаливание (около 550°), то весь прибавленный углекислый магний разлагается, углекислый же кальций вовсе не изменяется; таким образом, определяя CO_2 в почве до прокаливания и после такого прокаливания, можно по разности узнать углекислоту, связанную в первоначальной почве с магнием.

Однако опыты с доломитом показали нам, что его разложение идет иначе, чем разложение искусственной смеси карбонатов кальция и магния.

Для пересчета процентного содержания в почве карбонатного Ca, карбонатной окиси кальция (CaO) и углекислого кальция на содержание их в *кг* в слое почвы мощностью в 30 *см* на площади в 1 гектар может служить нижеследующая табличка, заимствованная нами из книги G. Wiegner'a, Anleitung zum quantitativen agrikulturchemischen Praktikum, Berlin, 1926, стр. 185.

В этой таблице истинный удельный вес почвы принимается за 2,65 и данные даются для трех величин порозности почвы: 40%, 50% и 60% при содержании в почве 0,1% карбонатной CaO.

Объем порозн	Вес слоя почвы с 1 гектара, *кг*	Содержание в *кг* в этом слое:		
		Ca (0,0714)	CaO (0,1%)	$CaCO_3$ (1,786%)
40%	4 777 000	3 407	4 770	8 518
50%	3 975 000	2 839	3 975	7 098
60%	3 180 000	2 271	3 180	5 679

Определение гумуса почвы.

Гумус почвы представляет чрезвычайно сложную смесь различных органических соединений; методов для непо-

средственного определения общего количества этой смеси органических соединений почвы мы до последнего времени не имели, и только в самое последнее время W. O. Robinson'ом такой метод (см. ниже, стр. 68) предложен; он еще не изучен и не проверен и в практику почвенного анализа еще не вошел; насколько этот метод окажется пригодным, теперь еще трудно сказать. Поэтому положение вопроса остается прежнее, а именно: пока мы имеем лишь возможность определять общее количество тех элементов, которые всегда входят в состав органических соединений. Таковыми элементами являются углерод и водород; и тот и другой элемент входят и в другие составные части почвы; водород входит в химически-связанную воду, а углерод — в карбонаты. Определять отдельно водород гумуса без водорода химически-связанной воды мы не умеем; не имеем также метода для определения непосредственным путем химически-связанной воды; поэтому, очевидно, по валовому содержанию в почве водорода мы не можем определить водород, принадлежащий только гумусу почвы. Что касается углерода почвы, то имеются методы для определения его отдельно как в органической, так и в минеральной части почвы. Методы определения углерода органических веществ почвы носят название в почвоведении методов „определения гумуса".

Принцип этих методов — полное окисление тем или другим путем гумуса почвы и определение количества образующейся при этом из органического углерода углекислоты. По количеству этой углекислоты вычисляют количество гумуса, принимая, что в почвенном гумусе в среднем содержится 58% C (найденное количество CO_2 или C помножают соответственно на 0,471 или 1,727).

Само собою разумеется, что методами „определения гумуса" определяется точно (т.-е. в пределах точности данного метода) лишь содержание в почве углерода; вычисленное же по углероду содержание гумуса представляет величину только приблизительную, тем сильнее отклоняющуюся от истинного содержания гумуса, чем более элементарный состав органического вещества данной почвы отличается от того среднего состава, на основании которого дан вышеприведенный коэффициент. Для некоторых почв несоот-

ветствие между вычислепным и действительным количеством гумуса настолько велико, что обнаруживается уже из данных обычного анализа почвы: так, для торфянистых почв очень часто вычисленное „количество гумуса“ оказывается больше, нежели величина потери от прокаливания, куда, кроме органических веществ, входит еще химически-связанная вода; причина этого — сильное отклонение состава органического вещества торфа от того среднего, на основании которого выведен коэффициент перевода. В виду всего сказанного, нам представляется более правильным в данных анализа почв приводить не фиктивное количество гумуса, а, как это принято в американской почвенной литературе, количество углерода в почве.

Для непосредственного определения почвенного органического углерода у нас применяются два метода: сжигание органического вещества сухим путем и сжигание мокрым путем с улавливанием и определением той углекислоты, которая образуется из органического углерода при окислении гумуса.

А. Методы определения органического углерода почвы.

1. Метод сухого сжигания по Густавсону [1].

Принцип метода: гумус почвы сжигается прокаливанием почвы при полном доступе кислорода и в условиях окисления всего органического углерода в углекислоту; последняя количественно собирается и взвешивается.

Прибор. Определение производится в особом приборе (см. рис. 4), состоящем из стеклянной трубки ab тугоплавкого; стекла (длина около 50 *см*, внутренний диаметр около 1,5 *см*), передний конец ее оттянут и соединен со стеклянным шариком c (в нем скопляется вода, образующаяся при прокаливании), за которым следуют: 1) кали-аппарат d с концентрированной серной кислотою для сушки углекислоты и поглощения окислов азота и 2) приборы для поглощения углекислоты [кали-аппарат с 50%-м раствором едкого кали

[1]) *Густавсон.* Об упрощениях в приемах органического анализа при определении углерода в почвах. Изв. Петр. Земл. и Леси. Академии, 1886, год 9-й, вып. 2, стр. 65 *Он же.* Двадцать лекций по агрономической химии.

или две U-образные трубки (ее) с натронною известью].

Трубка прибора заряжается таким образом: в переднюю часть ее b (у оттянутого конца) помещается асбестовая пробка (рыхлый, волокнистый асбест), затем слой *см* в 10 зернистой или чешуйчатой окиси меди и снова асбестовая пробка. Приготовленная таким образом трубка помещается или в особую печь (напр., печь Мюнке), или на железный жолоб, укрепленный зажимами между двумя штативами (очень практично применять двойной жолоб, для двух трубок); в жолобе в том месте, где будет приходиться часть трубки с окисью меди, делается вырез; эта часть трубки обертывается медной сеткой, а в остальную часть жолоба под трубку подкладывается асбестовая бумага.

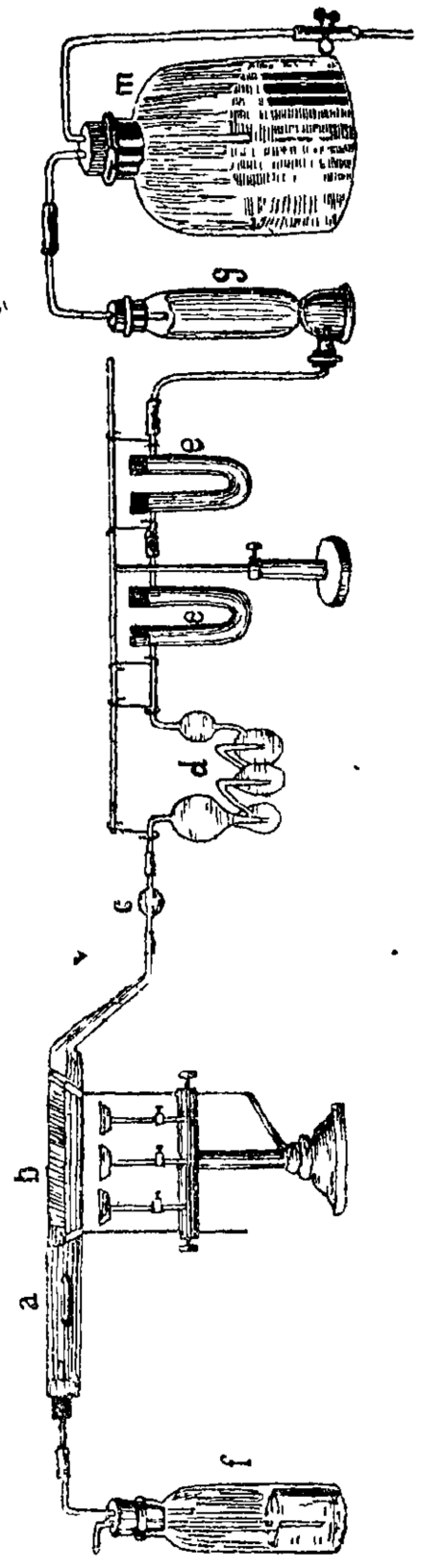

Рис. 4. Аппарат для определения гумуса по Густавсону. ab—стеклянная трубка тугоплавкого стекла; d—кали-аппарат с H_2SO_4; ee—U-образная трубка с натронною известью; f—колонка с H_2SO_4, перед нею такая же с KOH; g—колонка с KOH.

Ход анализа. Определение гумуса по Густавсону ведется при пропускании во все время операции через прибор тока воздуха или лучше кислорода (из газометра, содержащего кислород, или же из бомбы с кислородом), проходящего сначала через колонки f, содержащие едкий кали (или натронную известь) и серную кислоту (удаление CO_2 и H_2O), а затем поступающего в трубку через стеклянную трубочку каучуковой пробки, затыкающей заднее отверстие трубки прибора; скорость тока такова, чтобы легко можно было считать пузырьки газа. Пустивши ток через трубку, не соединенную пока с кали-аппаратом, содержа-

щим серную кислоту, и с прибором, предназначенным для поглощения углекислоты, нагревают ту часть трубки, где помещается окись меди, сначала осторожно, а затем сильно; цель такого нагревания: 1) окислить всю медь, 2) сжечь органические вещества, какие могли попасть в медь, 3) иметь окись меди в сильно накаленном состоянии в самом начале операций с почвою. Это прокаливание продолжается минут 15; в это время берется навеска исследуемой почвы из образца, соответственным образом подготовленного; величина навески зависит от процентного содержания в почве гумуса и может колебаться по большей части в пределах 1— 5 граммов [1]).

Прокалив достаточно окись меди и не прекращая сильного нагревания ее, соединяют шарик трубки с кали-аппаратом, содержащим серную кислоту, и с поглощающим CO_2 аппаратом, вводят в трубку через задпее отверстие лодочку с навеской почвы и проталкивают ее почти до самой асбестовой пробки; заткнувши затем отверстие трубки каучуковою пробкою, приступают к сжиганию органического вещества почвы при непрерывном токе воздуха или кислорода. С этой целью прежде всего очень слабым пламенем

[1]) Для придержки при определении величины навески следует иметь в виду, что при 5% гумуса навеска в 1 г дает почти 0,1 г CO_2, а при 1% гумуса то же количество CO_2 дает навеска около 5 г; вполне достаточная точность метода имеется налицо при увеличении привеса кали-аппарата со щелочью в 0,05 г., т.-е. при навеске почвы в 5 г и содержании гумуса в этой почве — 0,5%; дальнейшее понижение количества взвешиваемой CO_2 уже не желательно; если же приходится к этому прибегать (в случае определения гумуса в образцах с более низким, чем 0,5%, его содержанием), то берут больше 5 г почвы, для чего необходимо иметь лодочки с большей емкостью, чем обычная, или же вести анализ с большей тщательностью и с большим количеством параллельных определений. Высшим пределом количества собираемой в кали-аппарате углекислоты можно считать около 0,3 грамма; при бо́льшем количестве гумуса во взятой навеске, чем соответствует этому количеству CO_2, анализ длится непроизводительно долго, всегда имеется опасность неполного сжигания и, наконец, приходится часто менять щелочь в поглощаемом аппарате; но, с другой стороны, и уменьшения навески почвы ниже 1 г мы не рекомендовали бы, во избежание несоответствия содержания гумуса в навеске со средним содержанием его в образце; поэтому в образцах с высоким содержанием органических веществ следует брать навеску не меньше 1 г, хотя бы количество получаемой CO_2 превосходило 0,3 г; или же, если брать меньшую навеску, то производить несколько параллельных определений.

горелки обогревают всю ту часть трубки, в которой помещается почва, двигая сначала горелку взад и вперед, а затем, когда начнется выделение из почвы воды, подставивши горелку с удлиненною насадкою под лодочку, но непременно также при очень слабом пламени. Такое слабое нагревание должно продолжаться не менее 15 мин., а если органического вещества много, то и более получаса. Затем горелку передвигают так, чтобы она подогревала лишь заднюю часть лодочки (ту часть, которая ближе всего к каучуковой пробке трубки), и, *постепенно* усиливая пламя, доводят его до такой степени, при которой дно лодочки начинает получать темно-красное каление; более сильного прокаливания не следует допускать. При такой t° держат минут 10, после чего немного пододвигают горелку (не более чем на 1 *см*) вперед и, не изменяя силы пламени, держат ее здесь около 5 мин.; затем двигают дальше и т. д., пока не будет прокалена вся почва. Гасят после этого горелки и вытесняют всю углекислоту из прибора пропусканием воздуха (просушенного и лишенного CO_2) в течение получаса [1]). Взвешивают затем кали-аппарат со щелочью или трубки с натронною известью; привес даст количество CO_2, получившейся окислением углерода навески; помножая этот привес на 0,471 (т. е. принимая, что в гумусе почвы 58% углерода), получают количество гумуса во взятой навеске, или, помножая на 0,273, получают количество углерода в гумусе навески.

Примечание 1. Очень часто прибегают к очень сильному прокаливанию окиси меди, вследствие чего быстро портятся трубки, а между тем для двух рядом установленных трубок совершенно достаточно нагревания одною горелкою Теклю среднего размера и с удлиненною насадкою. Для избежания порчи трубок следует, кроме того, нагревание и охлаждение их производить возможно постепеннее.

Примечание 2. Вместо окиси меди А. Якобсон [2]) рекомендует применять пробку в 5 *см* толщины из

[1]) Если предполагается сейчас же производить следующее определение, то горелка под окисью меди не гасится.

[2]) См. Журн. Опытной Агрономии. 1916 г. Т. 17, стр. 93

платинированного или палладиевого асбеста. Первый готовят обработкою чистого волокнистого асбеста до полного его пропитывания горячим 10%-м раствором хлороплатината аммония (дважды перекристаллизированного). После пропитывания асбест сушится и прокаливается до полного разложения хлороплатината; приготовленный таким образом асбест содержит 7—12% платины. Палладиевый асбест приготовляется осаждением металлического палладия в присутствии асбеста из раствора хлористого палладия воздействием муравьинокислого натра. Определение гумуса ведется так же, как и в присутствии окиси меди, но заканчивается быстрее, и нет надобности в особых мерах предосторожности при начальной стадии нагревания почвы.

Примечание 3. За границей, где метод Густавсона мало распространен и мало известен, широко пользуются методом M. Dennsted'a для определения гумуса сухим путем. Метод очень схож с густавсоновским, и прибор имеет совершенно ту же конструкцию. Главное отличие состоит в следующем. Там, где у Густавсона в сожигательной трубке помещается окись меди, у Dennsted'a помещается фарфоровая лодочка в 10 *см* длины, наполненная смесью перекиси свинца и сурика, а за нею (к концу трубки с каучуковой пробкой) в качестве передаточника кислорода платиновая звезда, представляющая шесть платиновых пластинок (длиною в 6—10 *см*), соединенных между собою вдоль длинной стороны в виде шестиконечной звезды; диаметр этой звезды равен примерно диаметру сожигательной трубки. Подробное описание этого метода можно найти у Wiessmann'a, Agriculturchemisches Praktikum. Berlin, 1926, стр. 241.

2. Способ мокрого сжигания гумуса по Кнопу.

Принцип метода: органическое вещество почвы окисляется при нагревании хромовым ангидридом CrO_3 в присутствии серной кислоты:

$$2\,CrO_3 + 3\,H_2SO_4 + 3\,C = 3\,CO_2 + Cr_2(SO_4)_3 + 3H_2;$$

образующаяся из органического углерода почвы углекислота улавливается и взвешивается. Определение производится

в таком же приборе, который служит для определения углекислоты (см. выше, рис. 3), со следующим видоизменением: после колбы, в которой происходит сжигание гумуса, и холодильника помещается U-образная трубка со спиралью из тонкой железной проволоки (трубка эта указана на рис.), тщательно очищенной от ржавчины (проволока задерживает хлористый и фтористый водород).

Если почва заведомо не содержит карбонатов, то, поместив в колбу аппарата навеску почвы, приливают 75—100 *куб. см* серной кислоты (1 : 1) и пропускают через аппарат, не присоединяя к нему кали-аппарата с едким кали или U-образных трубок с натронной известью, в течение около 1 часа воздух, лишенный CO_2 (совершенно так же, как при определении углекислоты карбонатов) для того, чтобы изгнать из прибора и почвы имеющуюся там свободную углекислоту. По прошествии этого времени присоединяют к прибору взвешенный кали-аппарат с 50%-м раствором едкого кали или взвешенные две U-образные трубки с натронною известью и приливают через разделительную воронку в колбу с почвой от 5 до 20 *куб. см* (смотря по богатству почвы гумусом и по величине взятой навески) раствора хромового ангидрида (50 *г* CrO_3 в 100 *куб. см* раствора); приливать нужно, конечно, так, чтобы при этом внешний воздух, содержащий CO_2, не попал бы в колбу; лучше всего перед открыванием крана разделительной воронки заткнуть верхнее отверстие этой воронки каучуковой пробкой, соединяющей прибор с колонками для просушки воздуха и лишения его углекислоты. Вливать раствор хромового ангидрида в колбу с почвой надо очень осторожно, так как иногда реакция между хромовым ангидридом и гумусом почвы уже на холоду протекает очень бурно и в этом случае при поспешном вливании раствора хромового ангидрида возможна потеря углекислоты, а иногда случается и выбрасывание пробки, закрывающей колбу.

Когда заметная реакция окисления прекратится, колбу постепенно и осторожно нагревают до кипения и кипятят 10—15 мин. Прекращают тогда нагревание, соединяют с аспиратором и пропускают около 1 часа через прибор воздух, лишенный CO_2 и просушенный, после чего взвешивают поглощающий аппарат и по количеству углекислоты, по-

глощенной этим аппаратом, высчитывают содержание гумуса или углерода.

В том случае, когда почва содержит карбонаты или когда неизвестно, содержит ли она их, или нет, а вместе с тем желательно определение в почве не только гумуса, но и углекислоты этих карбонатов, то к навеске почвы в колбе приливают сначала не кислоту, а немного дестиллированной воды и пропусканием в течение 1 часа через прибор воздуха, лишенного CO_2 и просушенного, удаляют из прибора и почвы свободную углекислоту; затем, присоединив к прибору поглощающий CO_2 аппарат, почву через разделительную воронку обрабатывают разведенной серной кислотою; обычно применяют для этой цели серную кислоту 1 : 1; но в тех случаях, когда почва содержит сравнительно много карбонатов (больше 1%) и мало гумуса, так что приходится брать большую навеску почвы, серную кислоту надо брать более разведенную и тем сильнее разведенную, чем больше в почве углекислого кальция, во избежание выпадения гипса, так как осаждающийся гипс, обволакивая частицы неразложившихся еще углесолей и гумуса, препятствует полному вытеснению CO_2, а в дальнейшем — полному сжиганию гумуса. После удаления из почвы всей углекислоты (что достигается так же, как и при определении углекислоты в почве), взвешиванием поглощающего CO_2 аппарата определяют количество углекислоты карбонатов в навеске и вновь присоединяют к аппарату взвешенный кали-аппарат с 50%-м едким кали или две U-образные трубки с натронною известью, приливают в колбу через разделительную воронку столько концентрированной серной кислоты, чтобы в колбе жидкость содержала около 50% H_2SO_4, а затем — от 5 до 20 *куб. см* раствора хромового ангидрида и поступают в дальнейшем так, как описано выше для бескарбонатных почв.

Метод Кнопа, как показало детальное исследование его проф. А. Сабаниным [1]), дает вообще вполне удовлетворительные результаты.

Примечание 1. Относительно методов Густавсона и Кнопа надо иметь в виду следующее. Метод Густав-

[1]) См. Журнал Опытной Агрономии, Т. IV, 1903 г., стр. 575.

сона в описанном виде вполне применим к почвам, не содержащим углесолей щелочно-земельных металлов или содержащим один лишь углекислый кальций (последнее при условии, что лодочка накаливается не выше темнокрасного каления); если же почва содержит углекислый магний (см. „Определение потери от прокаливания почвы"), то при работе по методу Густавсона необходимо определение углекислоты в первоначальной почве и в почве лодочки после определения гумуса; если второе определение даст меньшее содержание CO_2, нежели первое, то разность между ними нужно отнять от количества углекислоты, полученного при определении гумуса по Густавсону, и исправленное таким образом число перечислять уже на гумус или углерод. Понятно, такая поправка уже значительно понижает точность определения гумуса, особенно при определении его в почвенных образцах, бедных гумусом и богатых углесолями. Метод Кнопа в этих случаях проще (не требуется второго определения CO_2), но и он может дать малонадежный результат: при более или менее значительном содержании в почве $CaCO_3$ очень трудно уловить ту концентрацию серной кислоты в колбе прибора, при которой, с одной стороны, не осаждался бы гипс в заметном количестве, но которая была бы, с другой стороны, достаточно высока для полного сгорания гумуса; могут быть случаи, когда удовлетворить обоим этим условиям невозможно. Относительно метода Кнопа надо иметь еще в виду, что в некоторых случаях гумус почвы очень трудно окисляется хромовой кислотой; поэтому мы вообще рекомендуем прибавление довольно больших количеств хромового ангидрида; кроме того всегда следует тщательно рассмотреть почву в колбочке после сжигания гумуса, не осталось ли в ней несожженных органических веществ.

Примечание 2. Если почва богата карбонатами и бедна гумусом, то при определении гумуса по Кнопу лучше не соединять эти два определения вместе, так как для хороших результатов эти два определения требуют различной величины навесок: гумус — боль-

шой навески, а углекислота — малой навески. В этом случае при определении гумуса нужно, конечно, также вытеснить из взятой навески почвы всю углекислоту карбонатов, но делается это, не включая в прибор поглощающего CO_2 аппарата и без предварительного пропускания через прибор воздуха. В данном случае лучше всего изгнать всю углекислоту карбонатов из навески почвы в колбочке, не присоединяя ее к аппарату.

Примечание 3. При методе Кнопа применяют хромовый ангидрид puriss. cryst., содержащий почти 100% CrO_3; вполне пригоден также более дешевый purum cryst., содержащий около 80% CrO_3; но в этом реактиве необходимо предварительно определить содержание углерода; во всяком случае и в том и другом препарате должно быть определено содержание CrO_3, так как оно очень часто ниже полагающегося.

Испытание на углеродистые соединения хромового ангидрида, служащего для определения углерода [1]). Берется раствор 15 *г* хромового ангидрида в 150 *куб. см* воды и 100 *куб. см* концентрированной серной кислоты (уд. в. 1,84), и испытание производится так же, как это описано у Lunge (Chemisch-technische Untersuchungsmethoden, 5 изд., II т., стр. 56) при определении углерода в железе сжиганием мокрым путем. Очень рекомендуется помещение промывательной стклянки с концентрированной серной кислотой между трубкой для сжигания и U-образной трубкой, наполненной стекловидной фосфорной кислотой.

3. Способ мокрого сжигания гумуса О. Коллинса в модификации Запрометова [2])

Мы указывали выше, что способ мокрого сжигания гумуса по Кнопу применительно к почвам, богатым карбонатами, обладает существенным недостатком: при применении достаточно концентрированной серной кислоты выпадает гипс, обволакивающий частички гумуса и препятствующий этим полному сжиганию; при применении же

[1]) *Е. Мерк.*. Испытание химических реактивов на чистоту. СПБ. 1913, стр. 8.

[2]) *Б. Г Запрометов* К вопросу о методах определеиия гумуса почв. Почвоведение, XXII, 1927, № 4, стр. 49

достаточно разведенной серной кислоты для растворения гипса хромовая кислота не окисляет всего гумуса. Данные, приводимые Б. Г. Запрометовым, вполне подтверждают это.

Запрометов видоизменил метод определения углерода в почве мокрым сжиганием, предложенный О. Колинсом [1]) и дающий в его первоначальном виде, по данным Запрометова, неудовлетворительные результаты. Предлагаемая им модификация, судя по приводимым им данным, вполне пригодна для почв с большим содержанием углесолей.

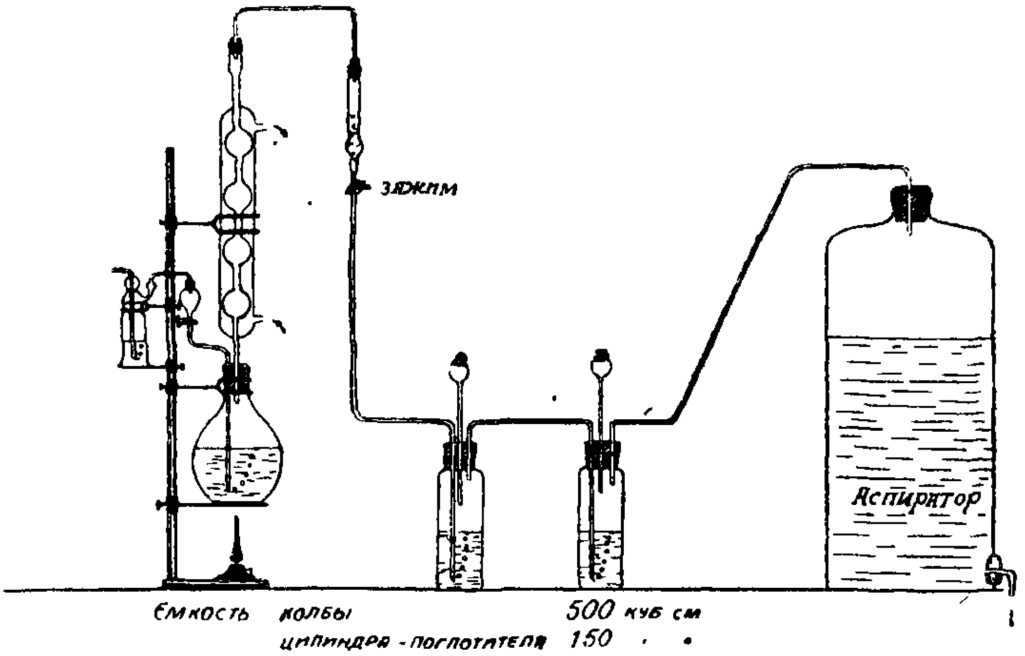

Рис. 5. Прибор Запрометова для определения гумуса.

Принцип метода. Гумус сжигается марганцевокислым калием в присутствии разведенной серной кислоты, образующаяся при этом углекислота улавливается щелочью, и количество ее определяется объемным способом.

Ход определения. Навеску почвы в 1—3 *г* помещают в реакционную колбу (рис. 5), приливают 50 *куб. см* воды и в течение 30 мин. при слабом нагревании пропускают через прибор воздух, лишенный углекислоты; затем тушат горелку, выключают из цепи колбу и холодильник, закрыв кран разделительной воронки и винтовой зажим на отводной трубке холодильника; выключают аспиратор и надевают на конец цепи

[1]) Отчет Агр.-хим. Лаборатории Энгельдгардтовской С.-х. Опыт. Станции. 1924 г Вып 2.

за вторым цилиндром-поглотителем предохранительную трубку с натронной известью (на рис. не показана). В колбе создается разрежение; тогда вливают в колбу через разделительную воронку 50 *куб. см* 10%-й серной кислоты; происходит бурное вскипание; тотчас же за этим быстро вводят пипеткой в каждый цилиндр-поглотитель по 50 *куб. см* 0,2 норм. раствора едкого натра (сначала в первый, а затем во второй цилиндр) и при закрытом зажиме, но открытом кране разделительной воронки медленно подогревают колбу. Когда в трубке разделительной воронки появится растущий столбик жидкости, закрывают кран этой воронки и осторожно приоткрывают винтовой зажим. Следят за током углекислоты в цилиндрах-поглотителях; когда ток ослабеет, усиливают огонь. Когда выделение углекислоты прекратится, кипятят еще 5 мин., а затем тушат огонь, закрывают зажим и открывают кран разделительной воронки для уравнения давления в колбе с атмосферным, после чего протягивают через прибор в течение 30 мин. воздух, лишенный углекислоты. После этого определяют в цилиндрах-поглотителях, осадив предварительно углекислоту прибавлением 10 *куб. см* 10%-го раствора $BaCl_2$, количество свободной щелочи титрованием 0,2 норм. соляной кислотой в присутствии фенол-фталеина. Количество выделенной из взятой навески почвы углекислоты в *мг* определяется вычитанием количества соляной кислоты, пошедшего на это титрование, из количества ее, идущего на холостое титрование 50 *куб. см* 0,2 норм. раствора едкого натра, и помножением полученного при этом вычитании количества *куб. см* 0,2 норм. соляной кислоты на коэффициент 4,4.

Разрушив карбонаты и удалив их углекислоту, приступают к сжиганию гумуса. Для этого включают в цепь новые (пустые) два цилиндра-поглотителя, просасывают в течение 15 мин. при слабом нагревании через прибор воздух, лишенный углекислоты, и вводят в колбу через разделительную воронку 50 *куб. см* 5%-го раствора марганцевого калия. Затем поступают так же, как и при определении CO_2 карбонатов. Окисление гумуса требует примерно 45 мин.

Запрометов рекомендует при почвах богатых гумусом для сжигания гумуса прибавлять в колбу по 10 *куб. см* раствора сернокислой ртути (20 *г* HgO в 100 *куб. см* серной

кислоты, 1 : 3) в качестве катализатора; окисление идет тогда равномернее и полнее.

В. Определение окисляемости гумуса.

Имеются еще методы мокрого сжигания гумуса, которые были предложены и получили некоторое распространение *в качестве методов определения органического углерода почвы, но на самом деле таковыми не являются.* Имею в виду методы объемного определения количества окислителя, идущего на окисление гумуса почвы.

1. Метод Ищерекова [1]. Принцип метода. Полностью окисляют гумус почвы определенным количеством титрованного раствора марганцевокислого калия и титрованием определяют количество марганцевокислого калия, оставшегося после этого окисления.

Ход определения. В колбу емкостью в 250—300 *куб. см* помещают навеску исследуемой почвы. Величина навески: при малом содержании гумуса — 0,25 *г* — 0,50 *г*, при среднем (5—8%) — 0,15—0,30 *г*, при большом (8—15%) — 0,1—0,2 *г*. Приливают в колбу определенное количество титрованного раствора марганцевокислого калия (при почвах с содержанием гумуса до 10%—0,1 норм., а более высоком лучше — 0,2 норм.). Количество раствора таково, чтобы марганцевокислого калия получилось в 2—2$^1/_2$ раза больше, чем должно пойти на окисление (на окисление 1 *г* почвы при содержании в ней 1% гумуса идет около 10 *куб. см* 0,2 норм. раствора хамелеона); разбавляют примерно таким же количеством воды, прибавляют 2—4 *куб. см* серной кислоты (концентрация: 1 ч. H_2SO_4 на 5 ч. воды, по объему), кипятят (слабое кипение!) 40—50 мин., обесцвечивают жидкость прибавлением избытка титрованной щавелевой кислоты (если выпала при окислении перекись марганца, то она должна быть растворена щавелевою кислотою); прибавленный избыток щавелевой кислоты определяется обратным титрованием раствором марганцевокислого калия. Если всего на окисление гумуса взятой навески пошло *v куб. см m* норм. раствора марганцевокислого калия, то содержание гумуса в навеске равно

$$\frac{44}{4} \times m \times \frac{v}{1000} \times 0{,}471 \text{ г.}$$

[1]) Журнал Опытной Агрономии, 1904 г. Т. 5, стр. 55.

В недавно опубликованной работе В. П. Ищерекова и Е. И. Тюриной[1]) „О методах определения гумуса" указывается на следующие причины, которые могут вести к плохой сходимости параллельных определений по описанному методу, и в соответствии с этим даются несколько иные нормы при ходе анализа, чем выше указанные. 1) Слишком высокая концентрация марганцевокислого калия и серной кислоты при анализе, так как в этом случае может происходить потеря выделяющегося из $KMnO_4$ кислорода в воздух. 2) Неполное растворение выпадающей при кипячении перекиси марганца после прибавления щавелевой кислоты, вследствие или недостаточного прибавления последней, или же недостаточного нагревания после прибавления ее. 3) Слишком высокие навески почвы.

В соответствии с этим Ищерекov вводит следующие изменения в свой первоначальный метод.

1) Величина навесок: когда почва содержит выше 10% гумуса — 0,05—0,06 *г*; при 4—5% гумуса до 0,1 *г*; при 1—2% гумуса до 0,2 *г*; для почв, содержащих меньше 1% гумуса, до 0,3 *г*; указывается, что даже при меньшем содержании гумуса в почве, чем 0,5%, можно без ущерба для точности ограничиваться навесками в 0,12—0,15 *г*; а с другой стороны, при малом содержании гумуса можно без влияния на точность данных увеличивать навески и до 0,3—0,5 *г*.

2) Концентрацию применяемого раствора марганцевокислого калия не следует брать высокой (напр., 0,2 норм.); лучше итти в сторону уменьшения величины навески и работать с 0,1 норм. раствором $KMnO_4$.

3) Количества марганцевокислого калия рекомендуются теперь значительно меньшие; в приводимых в статье аналитических данных максимальное количество раствора хамелеона было 10 *куб. см* 0,2 норм. (при содержании в почве 18% гумуса и навеске около 0,5 *г*).

4) Рекомендуется прибавление в колбу с навеской почвы значительных количеств воды, до 150 *куб. см*.

5) Продолжительность кипячения находится в бо́льшей зависимости от количества прибавленной воды, чем от

[1]) *В. П. Ищерекov и Е. И. Тюрина.* О методах определения гумуса. Почвоведение, XXII, 1927 г., № 4, стр. 61.

процента гумуса в почве; кипятить необходимо около $1^1/_2$ часа и не менее 1 ч. 15 м.

2. Модификация метода Ищерекова.

Метод Ищерекова в его первоначальной форме, по некоторым исследованиям, дает плохую сходимость параллельных определений. Э. Роллов[1]) предложил выработанную им модификацию этого метода, не имеющую, по его мнению, указанного недостатка. В колбу емкостью в 250—300 *куб. см* помещают навеску почвы (от 0,1 до 2 *г* в зависимости от содержания гумуса), приливают: 50 *куб. см* дестил. воды, 50 *куб. см* 0,2 норм. раствора хамелеона и 10 *куб. см* 20%-й серной кислоты, и погружают колбу в пары кипящей водяной бани (но не в самую воду!). Через час после того, как жидкость в колбе нагрелась до 92—94°, снимают колбу с бани, приливают 50 *куб. см* 0,2 норм. щавелевой кислоты, содержащей в литре 25 *куб. см* серной кислоты (уд. в. 1,84), нагревают до полного растворения перекиси марганца и обратным титрованием раствором марганцевокислого калия определяют избыток щавелевой кислоты. Число *куб. см* 0,2 норм. раствора марганцевокислого калия, израсходованное при обратном титровании, умноженное на 0,0010362[2]), даст содержание гумуса во взятой навеске почвы. Титр марганцевокислого калия должен быть установлен следующим образом: в такую же колбу, как для определения гумуса, вливают 50 *куб. см* 0,2 норм. устанавливаемого раствора марганцевокислого калия, 50 *куб. см* воды и 10 *куб. см* 20%-й серной кислоты, погружают колбу в пары кипящей водяной бани; когда температура содержимого достигает 92—94° С (минут через 5—10), титруют жидкость 0,2 норм. раствором щавелевой кислоты (12,6 *г* химически чистой перекристаллизованной $C_2O_4H_2$ в литре), содержащей в литре 25 *куб. см* серной кислоты уд. в. 1,84.

---

[1]) Журнал Опыти. Агрономии. 1914, Т. 15, стр. 451.

[2]) Это величина коэффициента, теоретически вычисленная по формуле приведенной в описании метода Ищерекова; Роллов же в своей, статье приводит коэффициент 0,0010296, и по этому коэффициенту рассчитаны результаты его анализов; какие основания были у него для вывода такой величины коэффициента — из его статьи не видно

Примечание 1. Имеющиеся исследования показывают что и при работе по модификации Роллова метод дает сильные колебания в параллельных анализах [1]).

Примечание 2. Как и следовало ожидать на основании теоретических соображений, данные гумуса по методу окисления хамелеоном и данные по хромовому методу или методу Густавсона не всегда совпадают [2]). Два последних метода дают непосредственно количество органического углерода почвы, метод же Ищерекова дает лишь количество кислорода, потребного на окисление углерода, и так как гумус есть смесь очень разнообразных органических соединений и смесь при-

---

[1]) См. *Н. Соловьева.* К вопросу об определении гумуса в почвах по методу окисления хамелеоном. Журнал Опытн. Агрономии. 1915 г. Т. 16 стр. 415.

На очень плохую сходимость параллельных определений при работе по методу Роллова показывает также еще неопубликованное исследование А. А. Роде, произведенное им с почвами Лисинского уч.-оп. лесничества Л. Лесного Института. Вот, напр., данные, полученные им при сорока параллельных определениях из одного и того же почвенного образца, содержащего 2,445% орг. углерода, определенного по Кнопу (4,218% по перечислению на гумус). Все определения производились при возможно одинаковых условиях, одновременно по четыре. Данные в *куб. см* 0,25N раствора марганцевокислого калия на 100 *г* почвы.

1)	324	5)	4040	9)	4240	13)	4440	17)	3520
2)	2840	6)	3560	10)	4040	14)	4280	18)	3440
3)	3360	7)	4400	11)	4040	15)	4360	19)	3600
4)	3120	8)	5280	12)	4560	16)	4520	20)	3680
	3140 ± 160		4320 ± 520		4220 ± 180		4400 ± 80		3560 ± 70
21)	3600	25)	3480	29)	3680	33)	3240	37)	3040
22)	3680	26)	4160	30)	3400	34)	—	38)	1600
23)	4160	27)	4160	31)	4240	35)	4160	39)	4600
24)	4320	28)	4360	32)	3920	36)	4360	40)	3740
	3940 ± 300		4040 ± 280		3810 ± 270		3920 ± 490		3270 ± 850

Среднее из всех 40 определений дает 3866 *куб. см* 0,25 N раствора MnO_4K, что соответствует 5,000% гумуса.

[2]) См. предшествующую выноску. Об этом же говорит и вышеупомянутое исследование А. А. Роде и данные, приводимые В. П. Ищерековым в указаниой выше статье „О методах определения гумуса". Укажу между прочим, что, по исследованиям А. А. Роде, в одном и том же почвенном разрезе подзолистой почвы в различных его горизовтах содержание гумуса по марганцевокислому методу может быть и больше и меньше, чем по определению в них углерода.

том же не одинаковая в различных почвах, то даже в том случае, если кислород хамелеона не расходуется в почвах на окисление других неорганических веществ и не выделяется в воздух, и если он окисляет весь углерод до углекислоты, — в разных почвах мы должны получать этим методом числа для гумуса, отклоняющиеся от чисел методов хромового и Густавсона тем больше, чем различнее состав гумусовых веществ в исследуемых почвах.

Само собою разумеется, что указанное является существенным недостатком метода Ищерекова, если его рассматривать как метод определения гумуса, и потому при существовании таких методов, как Кнопа и Густавсона, и при невыясненности еще величины тех отклонений, какие могут получаться в различных почвах по этим методам, метод окисления гумуса марганцевокислым калием не должен применяться как метод определения гумуса[1]). Но, с другой стороны,

---

[1]) Тот путь, который избрал В. П. Ищереков в своей последней работе для защиты метода марганцевокислого калия, я считаю ошибочным, могущим только запутать, по-моему, совершенно ясный вопрос. Между методами (подчеркиваю опять), неправильно называемыми „методами определения гумуса", основанными на определении органического углерода почвы помощью учета всей CO_2, образующейся из этого углерода (к каковым относятся методы Густавсона и Кнопа), и основанными на учете кислорода, идущего на минерализацию гумуса, существует принципиальное различие. Методы первой категории дают *безусловную величину* содержания в почве орг. углерода (конечно, с точностью, присущей техническому совершенству каждого из них); на какой коэффициент эту величину мы ни помножали бы, мы всегда будем иметь величину пропорциональную содержанию органич. углерода в почве и потому имеющую вполне определенное значение; та величина, которая получается при умножении процентного содержания углерода почвы на коэффициент 1,725 (или количество образовавшейся из орг. углерода CO_2 на 0,471), есть лишь *условная величина* содержания гумуса в почве, но величина также пропорциональная безусловному содержанию в почве орг. углерода. Во всех же методах второй категории (к которым принадлежат и всевозможные модификации марганцевокислого метода), основанных на определении количеств окислителя, расходуемого на полную минерализацию гумуса, безусловной величиной является лишь количество кислорода, идущее на полное окисление гумуса почвы; само собой понятно, что эти методы поэтому дают нам условное представление не только о содержании гумуса в почве, как и методы Густавсона, Кнопа и т. п., но и о содержании самого орг. углерода почвы. Насиловать эти методы, требовать от них

данные этого метода представляют большой интерес, если им только не приписывать того, чего они не выражают, а трактовать их лишь как величины, показывающие количество кислорода, потребного на окисление гумуса почвы; метод этот дает нам „окисляемость“ гумуса; сопоставление данных этого метода с данными методов Кнопа или Густавсона будет давать нам некоторое указание на характер гумусовых веществ почвы, на различие их в различных почвах. Если, напр., результаты по методу Ищерекова выражать в гумусе, то в одних почвах отношение полученной величины к величине гумуса по Кнопу или Густавсону будет равно единице, в других—меньше единицы, а в третьих больше единицы [1]).

Примечание 3. Указывалось выше, что данные, получаемые окислением органических веществ марганцевокислым калием, отличаются неустойчивостью; не только у различных аналитиков, но и у одного и того же даже при одновременном анализе и при соблюдении, кажется, совершенно одинаковых условий параллельные определения дают часто сильно различающиеся результаты; и это имеет место не только при окислении общего гумуса почвы, но совершенно так же, как мы увидим ниже, и при определении марганцевокислым калием воднорастворимого гумуса почвы. Мы думаем, что основная причина этого кроется в свой-

большего, чем они на самом деле дают, и не использовать то, что они на самом деле могут дать (т.-е. количество кислорода, потребное для окисления гумуса данного образца почвы), не следует. Гораздо лучше заняться детальной разработкой техники этих методов с тем, чтобы они с достаточной точностью давали хотя бы количество кислорода, действительно идущего на полную минерализацию гумуса, так как в этом отношении техника этих методов недостаточно совершенна. Конечно, когда мы будем действительно знать коэффициенты перевода количеств кислорода, потребного на окисление гумуса, на количества орг. углерода, тогда и методами этой категории можно будет пользоваться на ряду с методами прямого определения этой величины. Но этих коэффициентов мы пока не знаем. и потому для определения органического углерода в почвах должны применять методы первой категории.

[1]) Кроме указанной литературы по способу определения гумуса марганцевокислым калием см.: *Н. Димо.* Русский Почвовед, 1915 г., стр. 192; *Григорьев.* Журнал Опытн. Агрономии. 1915 г., стр. 217; *А. Н. Порфирьев.* Вест. Каз. Обл. С.-х. Оп. Станции, 1922 г. № 2, стр. 41.

ствах самого окислителя, в марганцевокислом калии, а именно, в способности его давать различные продукты восстановления в зависимости от трудно уловимых и трудно поэтому нормируемых внешних условий. Было бы поэтому весьма желательным сделать попытку применить вместо марганцевокислого калия другие тоже сильные окислители, восстановление которых совершается только с одним всегда вполне определенным продуктом реакции. К числу таких сильно действующих окислителей относится между прочим четырехвалентная сернокислая соль церия, дающая при восстановлении только один продукт — трехвалентный сернокислый церий: $2Ce(SO_4)_2 \rightarrow Ce_2(SO_4)_3$, методика применения которой к оксиметрическому объемному анализу в настоящее время с успехом разрабатывается (подробнее см. при определении железа и кальция).

3. Метод Шмука определения окисляемости органического вещества почвы двухромовокислым калием [1].

Принцип метода. Окисление гумуса производится двухромовокислым калием, а неизрасходованное количество его определяется иодометрически.

Для анализа почва должна быть тонко истерта в агатовой ступке. При содержании в почве гумуса до 7% для определения берут навеску в 0,1 *г* и указанное ниже количество реактивов. Если гумуса содержится больше 7%, то или уменьшают навеску, или увеличивают количества реактивов.

Взятая навеска помещается в эрленмейеровскую колбу емкостью в 700 — 600 *куб. см*. Приливают сюда из бюретки 15 *куб. см* 0,1 норм. раствора двухромовокислого калия и 30 *куб. см* концентрированной серной кислоты (уд. в. 1,84). Закрывают колбу часовым стеклом и ставят на кипящую водяную баню на 4 часа.

Окончив нагревание, разбавляют содержимое колбы водой до 300 — 400 *куб. см*; по охлаждении прибавляют 0,2 *г* иодистого калия и титруют 0,1 норм. раствором серноватистокислого натрия в присутствии раствора крахмала. Последний следует вносить перед концом титрования.

[1] *А. Шмук.* Некоторые исследования по вопросам методики анализа почв. Краснодар, 1928 г., стр. 15.

Если количество неизрасходованного двухромовокислого калия окажется меньше, чем 2 *куб. см* 0,1 норм., то возможно неполное окисление гумуса.

Отношение между растворами двухромовокислого калия и серноватистокислого натрия должно быть установлено холостым определением.

4. Способ C. J. Schollenberger'a быстрого определения приблизительного содержания гумуса в почве. [1])

Принцип метода. Количество гумуса определяется по количеству израсходованной на его окисление хромовой кислоты, находимому титрованием.

Ход определения. В большую пробирку (15 *см* длиною и 2,5 *см* в диаметре) из стекла Pyrex помещают 0,5 *г* воздушно-сухой почвы и прибавляют 10 *куб. см* установленного раствора хромовой кислоты. Содержимое пробирки тщательно перемешивают термометром и нагревают на слабом пламени до 175°C, на что требуется около 90 сек. После этого нагревание тотчас же прекращают, охлаждают пробирку в течение одной минуты на воздухе, а затем в воде. После охлаждения содержимое пробирки переливают в стакан емкостью в 400 *куб. см*, содержащий 150 *куб. см* воды, и туда же дважды ополаскивают пробирку. К жидкости в стакане прибавляют несколько капель дифениламина; появляется интенсивная синяя окраска (иногда только после начала титрования). Жидкость титруют установленным раствором соли закиси железа. Когда чистый синий цвет перейдет в грязный зелено-синий, — титрование закончено.

Совершенно таким же способом проводят холостое определение без почвы (в пробирку помещают 10 *куб. см* установленного раствора хромовой кислоты, нагревают до 175°, охлаждают, переносят содержимое в стакан и т. д.).

Из результата второго титрования (холостого, без почвы) вычитают результат первого титрования и получают количество хромовой кислоты, пошедшей на окисление органического вещества взятой навески почвы.

Если на титрование хромовой кислоты после воздействия ее на почву пойдет только около 1 *куб. см* раствора соли

---

[1]) Soil Science, Vol. 24, 1927, № 1, стр. 65.

закиси железа, то определение надо повторить с меньшей навеской почвы.

Реактивы. 1. *Раствор хромовой кислоты:* 20 *г* растертого чистого двухромовокислого калия всыпают медленно, при постоянном перемешивании, в 1 *л* концентрированной серной кислоты; оставляют хорошо закрытым на неделю или больше для оседания осадка, после чего сливают прозрачный раствор в стклянку с притертой пробкой; раствор сохраняется не особенно хорошо и требует проверки титра время от времени.

2. *Раствор дифениламина*: растворяют 0,5 *г* дифениламина в 100 *куб. см* концентрированной серной кислоты.

3. *0,2 норм. раствор железисто-аммонийной соли серной кислоты*: 39,3 *г* кристаллического, хорошего качества железисто-аммонийного сульфата растворяют в воде, содержащей 10 *куб. см* концентрированной серной кислоты, и разбавляют водой до 500 *куб. см*. Защищенный от воздуха раствор хорошо сохраняется. Он должен иметь зеленоватый цвет; если этот цвет заметно изменится, то раствор уже не годен к употреблению.

Определение по этому методу может быть сделано в 10 минут.

Для установления коэффициента перехода от количеств хромовой кислоты, идущей на окисление гумуса, к процентному содержанию гумуса, автор советует аналитику произвести определения этим методом в серии почв, содержание гумуса в которых уже известно и которые по характеру своего гумуса сходны с почвами, подлежащими исследованию.

С. Определение степени гумификации органического вещества почвы.

Почвенное органическое вещество является очень сложною смесью разнообразных органических соединений, представляющих собою, с одной стороны, продукты разложения растительных и животных остатков разной степени распада, а с другой стороны—продукты синтеза микробиологической жизни почвы. Грубо все эти органические соединения могут быть разбиты на две группы: органические

остатки, не утерявшие еще своей структуры, и органические вещества бесструктурные, аморфные, „полностью гумифицированные“. Конечно, такое деление очень условно и очень неопределенно, но во всяком случае было бы очень желательно разработать такой метод, который давал бы возможность быстро и „сравнимо“ для различных почв определять, хотя бы очень приблизительно, относительное количество бесструктурных, аморфных органических соединений в почве, т. е. „степень гумификации“ почвенного органического вещества. Подобную попытку и представляет собою метод, предложенный G. W. Robinson'ом и J. O. Jones'ом [1]).

Метод Robinson'a и Jones'a [1]).

По исследованиям этих авторов, 6%-й раствор перекиси водорода при нагревании разрушает и отчасти растворяет некоторые органические соединения, а на другие не действует и, повидимому, разрушает, именно, аморфные бесструктурные соединения, структурные же (клетчатка, лигнин) не поддаются действию этого реактива. Такое заключение авторы делают на основании следующих полученных ими результатов исследования.

1) Искусственно приготовленная из торфа гуминовая кислота целиком растворялась в 6-процентном растворе перекиси водорода при нагревании.

2) Торф, обработанный этим реактивом, при микроскопическом исследовании оказался лишенным аморфного органического вещества.

3) Почвы, обработанные 6%-й перекисью водорода, не давали окрашенных вытяжек при взбалтывании с аммиачной водой.

4) Вата, солома, сено и древесина, обработанные предварительно 1,25%-й серной кислотой и 1,25%-м едким натром, почти вовсе не разрушались этой перекисью водорода; потеря органического вещества достигала максимум 1%.

---

[1]) *G. W. Robinson.* Note on the Mechanical Analysis of Humus Soils. Journ. Agric. Sci. V, 12, 1922, стр. 287.

G. W. Robinson and *J. O. Jones.* A Method for determining the Degree of Humifications of Soil Organic Matter. Там же, V, 15, стр. 26.

G. H. Jones. Note on the Action of Hydrogen Peroxide on farmyard Manure in different Stages of Decomposition. Там же, V, 17, стр. 104.

Ход определения. Навеска почвы в 1 — 2 *г* помещается в стакан емкостью в 500 *куб. см*, сюда же приливают 60 *куб. см* 6%-го раствора перекиси водорода и нагревают 15 мин. при 100°, а под конец доводят до кипения. Если реакция протекала энергично, то операцию с прибавлением новой порции перекиси водорода необходимо повторять так до тех пор, пока перекись водорода не перестанет реагировать с почвой. После этого содержимое фильтруется, остаток промывается несколько раз горячей водой, затем смывается с фильтра во взвешенную фарфоровую чашечку, просушивается до постоянного веса при 100° и взвешивается. Затем сухой остаток прокаливают и снова взвешивают. Разность между весом сухого и прокаленного остатка даст количество неразложившегося перекисью водорода органического вещества („негумифицированного"), конечно, вместе с химически связанной водой. Авторы указывают, что они производили исследования с почвами, содержащими лишь ничтожные количества глины и не содержащими углекислого кальция, поэтому в их данных ошибка от учета химически связанной воды вместе с органическим веществом должна быть небольшой.

Несомненно, более точные результаты можно получить, если из веса сухой навески вычесть вес сухого остатка такой же навески после обработки ее, по описанию авторов, перекисью водорода; так как количество воды, химически связанной с минеральной частью почвы и с тем органическим веществом, которое не подверглось действию перекиси водорода, не должно заметно измениться от воздействия перекиси водорода, то означенная разность должна дать довольно точно количество гумифицированного органического вещества почвы *вместе с его химически связанной водой.*

Если желают ограничиться знанием не количества гумифицированного органического вещества, а только процента в почве углерода, содержащегося в гумифицированной части органического вещества, то можно получить по методу авторов вполне точные результаты, определив методом Густавсона или Кнопа содержание углерода в остатке почвы после ее обработки перекисью водорода. Зная процентное содержание в почве всего органического углерода и углерода негумифицированных органических веществ, узнаем по

разности процентное содержание в почве углерода гумифицированных органических соединений. Так как процентный состав гумифицированной и негумифицированной частей почвенного органического вещества несомненно различен, то перевод найденного содержания гумифицированного и негумифицированного углерода в органическое вещество помножением на 0,471 или какой-либо другой общий коэффициент не имеет никакого смысла, так как получатся данные совершенно фиктивные.

D. Непосредственное определение гумуса в почве.

Метод W. O Robinson'a[1]. Принцип метода: гумус почвы сжигается перекисью водорода, и потеря в весе почвою даст количество гумуса в почве.

Ход определения. Навеску почвы около 1 *г* обыкновенной почвы или около 0,2 *г* торфянистой почвы помещают в стакан емкостью в 250 *куб. см*, приливают 10 *куб. см* воды и 10 *куб. см* 30%-ой перекиси водорода[2]. Стакан покрывают и наблюдают за содержимым его несколько минут. Если реакция протекает не слишком бурно[3], то стакан помещают на кипящую водяную баню и дигестируют содержимое, пока не прекратится выделение пузырьков. Если реакция протекает слишком бурно, то применение метода без соответствующего видоизменения невозможно. Дигестация обычно заканчивается в течение одного часа; у торфянистых почв она требует часто большего времени. Когда выделение пузырьков прекратилось, то в жидкости не остается уже перекиси водорода, как это показывает испытание марганцевокислым калием. В течение дигестации содержимое стакана часто перемешивают, чтобы на-

[1]) Journ. of Agric. Research, Vol. 34, 1927, № 4, стр. 339.

[2]) Этот препарат содержит 30 — 33% H_2O_2. Содержание зольных веществ в нем до 0,001% не вредит определению.

[3]) Бурная реакция с выделением теплоты указывает на присутствие в почве MnO_2 или Cr_2O_3. Если количество двуокиси марганца небольшое (меньше 0,25%), то она может быть разрушена выпариванием с небольшим избытком щавелевой кислоты, после чего почва обрабатывается перекисью водорода, как указано выше. Если перекиси маргаица больше, то метод неприменим.

сколько возможно держать легкие частички органического вещества в постоянном соприкосновении с раствором.

По окончании дигестации раствор отфильтровывается через гучевский тигель с толстой и плотной асбестовой прослойкой; фильтрация необходима, чтобы отделить от остатка почвы растворимые, но не окислившиеся органические вещества и аммонийные соли, всегда присутствующие в растворе. Остаток промывается несколько раз, и фильтрат вместе с промывными водами выпаривается во взвешенной платиновой чашке, прокаливается и взвешивается.

Фильтрат должен быть прозрачным. Тяжелые глинистые почвы иногда дают мутный фильтрат. Вес прокаленного мутного фильтрата нельзя прямо прибавить к весу остатка почвы в гучевском тигле, так как муть обладает высокой химически связанной водой; поэтому, если вторичное перефильтровывание фильтрата через тот же гучевский фильтр не дает прозрачного фильтрата, то поступают таким образом: доводят фильтрат до определенного объема и дают ему осесть; сливают прозрачную верхнюю половину жидкости, выпаривают, прокаливают и взвешивают. Совершенно так же поступают со второй половиной фильтрата, содержащей мелкие глинистые частицы. Разность между весами прокаленного остатка 2-ой половины фильтрата и 1-ой половины даст вес прокаленных глинистых частиц почвы, прошедших при фильтрации через гучевский фильтр. Этот вес надо увеличить на $^1/_9$ его (автор считает, что химически связанная вода в глине равна примерно $^1/_9$ от веса прокаленной глины). К весу сухого остатка почвы в гучевском тигле прибавляют вес глины фильтрата с вышеуказанной поправкой и вес прокаленного остатка прозрачного фильтрата. Полученная сумма и будет представлять вес сухой почвы без веса содержавшегося в ней гумуса.

В своей работе автор метода приводит сравнительное определение гумуса в различных почвах по предлагаемому им методу и по методу сжигания с определением образовавшейся CO_2 и помножением ее количества на коэф. 0,471. Кроме того он дает для этих почв количество углерода, оставшегося в почвах после обработки их перекисью водорода, а для некоторых еще потерю от прокаливания. Так

Гумус в почвах, вычисленный по углероду и определенный непосредственно по методу Robinson'a (данные Robinson'a).

Почва	Горизонт, *дм.*	Гумус, по углероду, %	Гумус по методу Robinson'a.	Орг. вещ., оставшиеся после обработки H_2O_2, выраженные в углероде, %.	Сумма данных 3 и 4 граф.	Разность между данными 2 и 5 граф.	Потеря от прокаливания.
Суглинок Amito	0—12	3,34	2,43	0,48	2,91	0,43	—
„ „	12—36	2,30	1,70	0,37	2,07	0,23	—
„ Blakeley . . .	0—12	2,91	2,43	0,23	2,66	0,25	—
„ Carrington . .	0—12	4,00	3,59	0,30	3,89	0,11	—
Коллоидальн. его часть .	0—12	11,57	10,19	0,41	10,60	0,97	—
Глина Cukre	0—5	9,56	9,05	0,67	9,72	— 0,16	—
„ „	5—60	2,49	2,25	0,28	2,53	— 0,04	—
Суглинок Hagerstown . .	0—8	9,22	4,92	1,90	6,82	2,40	9,5
Черная глина Houston .	0—12	4,20	3,64	0,60	4,24	— 0,04	—
Суглинок Lenox	0—7	5,22	4,87	0,50	5,37	— 0,15	—
Моховой торфяник . . .	0—8	85,60	95,57	0,28	95,85	— 10,25	96,5
Торфяная почва	0—6	24,47	23,16	1,29	24,45	0,02	—
„ „	6—12	14,09	12,61	0,60	13,21	0,88	13,2
Суглинок Ontario	0—12	3,07	3,05	0,06	3,11	— 0,04	—
Песч. суглинок Orangeburg	10—36	0,45	0,36	0.06	0,42	0,03	—
Колловд. часть его . . .	0—10	4,28	3,63	0,38	4,01	0,27	—
Торфянник из Флориды .	46—70	97,49	90,67	1,45	92,12	5,37	95,6
Глина Palmer	0—14	7,38	6,87	0,27	7,14	0,24	—
„ „	14—60	0,87	1,06	0,07	1,13	— 0,26	—
„ „	60—72	0,73	0,85	0,10	0,95	— 0,22	—
„ „	72—96	0,68	0,63	0,06	0,69	— 0,01	—
„ „	96—120	0,44	0,51	0,04	0,55	— 0,11	—
Суглинок Ranger . . .	0—10	2.24	1 90	0,32	2,22	0,02	—
Глина Sharkey	0—4	4,19	4,01	0,44	4,45	— 0,26	—
Суглинок Velasquez . .	12—32	15,06	13,17	0,73	13,90	1,16	—
Колл. часть из суглинка .	0—15	5,54	4,69	0,50	5,19	0,35	—

как данные эти очень существенны для оценки метода W. O. Robinson'a, то мы здесь их приведем.

Примечание. Нужно иметь в виду, что гумус в некоторых почвах чрезвычайно трудно сжигается перекисью водорода; так, по нашим исследованиям, гумус в карбонатных солонцах не удается полностью окислить, даже применяя очень большие количества перекиси водорода. С бескарбонатными солонцами нам не пришлось ставить такие опыты; их гумус, может быть, не так трудно поддается действию перекиси водорода.

Определение общего азота в почве.

Почвенный азот находится почти исключительно в форме органических соединений; количество минерального азота (аммиак, азотистая и азотная кислоты) нормально в почвах так ничтожно, что на определение общего азота это количество повлиять не может: оно находится в пределах точности методов определения общего азота. Поэт му из двух известных способов перевода органического азота в минеральный для дальнейшего его количественного определения, а именно, способов Kjeldahl'я и Jodlbauer'a, в почвоведении общепринятым является первый, хотя он заведомо учитывает не полностью минеральный азот почвы.

Определение азота по Kjeldahl'ю.

Принцип метода. Определение общего количества азота в почве состоит из двух отдельных процессов. Во-первых, из перевода органического азота в аммонийный путем окисления органических веществ почвы кипячением ее в концентрированной серной кислоте; этот процесс собственно и носит название метода Kjeldahl'я; существует много различных его модификаций; здесь мы опишем наиболее простую и, по нашему мнению, наиболее удачную из них. Во-вторых, из определения количества аммония, образовавшегося из органического азота.

1. Перевод органического азота в аммонийный. Для определения органического азота в почве[1]) берут навеску почвы от 5 до 30 *г*, смотря по богатству почвы перегноем и руко-

[1]) Как указывалось раньше, содержание органического азота в почве может быть принято без особой ошибки за общее содержание азота в ней.

водствуясь, с одной стороны, тем, что в перегное около 5% азота, а с другой стороны, тем, чтобы из взятой в приемник при отгонке аммиака титрованной серной кислоты (25—40 *куб. см* децинормальной) нейтрализовалось аммиаком не меньше 5 *куб. см* и не больше 25 *куб. см* при 40 *куб. см* H_2SO_4 в приемнике или 15 *куб. см* при 25 *куб. см* H_2SO_4 в приемнике (при содержании в почве 1% гумуса образующийся при анализе 10 *г* почвы аммиак нейтрализует около 4 *куб. см* 0,1 норм. серной кислоты). Навеска исследуемой почвы, взятая в фарфоровой или никкелевой чашечке, переносится в кильдалевскую колбу помощью платиновой кисточки; обычную волосяную кисточку нельзя употреблять во избежание засорения почвы волосом.

В колбу с навеской почвы приливают 25 *куб. см* концентрированной серной кислоты. Кислоту следует приливать таким образом, чтобы она ополоснула стенки горлышка колбы и смыла находящиеся на них частички почвы; затем в колбу вносят 2—3 капли ртути и перемешивают содержимое; помещают колбу в вытяжной шкап и начинают нагревать горелкой, сначала очень осторожно, на слабом огне, предупреждая начинающееся выползание пенящейся жидкости побалтыванием или прибавлением 2—3 капель спирта или эфира; когда образование пены прекратится, огонь постепенно усиливают и кипятят жидкость до тех пор, пока она совершенно не обесцветится. Можно вовсе избежать выползания жидкости и необходимости следить за этим тем, что подогревание начинать не тотчас после прибавления серной кислоты, а часа через 2—3; в этом случае колбу лучше оставлять в теплом месте.

2. Определение аммиачного азота. После обесцвечения жидкости в колбе весь органический азот почвы будет находиться в виде серно-аммонийной соли (отчасти в амидном соединении $Hg_2N_2H_4SO_4$). Дав колбе остыть, приступают к отгонке аммиака[1]). В приемник (стакан или эрленмейеровскую колбу емкостью около 250 *куб. см*) перегоночного аппарата приливают из бюретки определенное количе-

[1]) Если отгонка аммиака производится не тотчас после обжигания, то колбы с жидкостью, во избежание поглощения серною кислотою аммиака из воздуха, сохраняются в стекляиной или фарфоровой чашке под колоколом, на поддонник которого налито немного разнеденной серной кислоты.

ство 0,1 норм. серной кислоты (25—40 *куб. см*); приемник подставляют под дестилляционный прибор так, чтобы конец газоотводной трубки погрузился в кислоту. В дестилляционную колбу перегоночного аппарата (эрленмейеровская колба иенского стекла вместимостью в $^3/_4$—1 литр) приливают около 100 *куб. см* воды; взболтав содержимое киельдалевской колбы, в которой производилось обжигание почвы, переливают его в дестилляционную колбу; киельдалевскую колбу после этого ополаскивают раз 5 водою так, чтобы из нее перенести все в дестилляционную колбу; после этого приливают в дестилляционную колбу по ее стенке 80 *куб. см* [1]) раствора едкого натра (500 *г* NaOH на 1 литр), не содержащего аммиака, всыпают щепотку цинковой пыли, быстро соединяют колбу с перегоночным аппаратом и перегоняют аммиак в приемник сильным кипячением содержимого дестилляционной колбы. При приливании едкого натра колбу держат в левой руке несколько наклонно и не изменяют ее положения во все время приливания; правой рукой из мерного цилиндра приливают по стенке колбы едкий натр; при таком способе вливания весь едкий натр располагается под кислотой, и нет никакой опасности улетучивания аммиака.

Продолжительность перегонки и количество дестиллята находится в зависимости от устройства перегоночного аппарата; поэтому то и другое должно быть установлено для каждого прибора отдельно — аналитик должен знать свой прибор.

По окончании перегонки конец газоотводной трубки перегоночного аппарата вынимается из жидкости приемника и ополаскивается в приемник водою; по охлаждении приемника определяется количество оставшейся в нем свободной серной кислоты титрованием децинормальным раствором щелочи (лучше всего едкого барита; если же применяют едкий кали или едкий натр, то в раствор их следует прибавлять немного хлористого бария для осаждения углекислоты); в качестве индикаторов можно применять лакмоид, конго, метил-оранж, метил-рот. По количеству взятой

[1]) Аналитик должен быть убежден, что едкого натра прибавлено достаточное колнчество, т. е. до сильно щелочной реакции.

в приемник кислоты и по количеству израсходованного при титровании едкого барита определяют количество кислоты, связавшейся аммиаком, и переводят на азот (1 *куб. см* 0,1 норм. серной кислоты соответствует 0,0014 *г* азота).

Выбор индикатора. При выборе индикатора, подходящего для алкалиметрического и ацидиметрического анализа, надо руководствоваться тем, чтобы концентрация водородного иона в смеси эквивалентных количеств кислоты и щелочи приходилась бы между пределами концентрации водородного иона, между которыми происходит изменение окраски индикатора, т.-е. в так называемой области перехода индикатора. Так, когда сильная кислота нейтрализуется сильной щелочью, то при эквивалентных их количествах pH смеси равен pH воды, т.-е 7,07 при 18°, так как образующаяся соль сильной кислоты и сильного основания дает нейтральные растворы. Поэтому при титровании в этом случае наиболее подходящими являются те индикаторы, изменение цвета которых происходит при pH равном около 7 (таким индикатором является, напр., лакмус). Но если работают с сильными кислотами и сильными щелочами концентрации не ниже 0,1 норм., то здесь можно применять индикаторы с любыми пределами pH, между которыми происходит изменение их окраски, так как неточность, которая может произойти от выбора несоответствующего в этом отношении индикатора, — ничтожна и на результат титрования не влияет. Другое дело, если титрование сильной кислоты сильной щелочью происходит в присутствии соли сильной кислоты и слабого основания, как это имеет место в нашем случае: титрование сильной щелочью серной кислоты в присутствии сернокислого аммония; водные растворы сернокислого аммония кислы, pH лежит между 4,69 и 5,19 (в 1,0 — 0,1 норм. растворах); поэтому здесь подходящими будут индикаторы: метил-оранж (окраска меняется при pH = 3,1 — 4,4), метил-рот (pH = 4,2 — 6,3), лакмоид (pH = 4,4 — 6,3), конго (pH = 3,0 — 5,2). См. *J. Kolthoff*, Der Gebrauch von Farbindicatoren. Berlin, 1926, 3-изд. *G. Wiegner*, Anleitung zum quantitativen agrikulturchemischen Prakticum, Berlin, 1926, стр. 52.

Приготовление индикаторов. 1) *Метил-оранж*: 0,05 *г* метил-оранжа растворяют в 100 *куб. см* воды. Раствор

красно-оранжевого цвета. При большом разбавлении в нейтральной и щелочной жидкости — желтого цвета. В кислой среде цвет от розового до красного в зависимости от количества кислоты. При титровании кислой среды щелочью для более точного определения конца титрования лучше прилить небольшой избыток щелочи и получить ясно-желтую окраску, а затем оттитровать установленной кислотой до появления розовой окраски.

2) *Метил-рот:* в 100 *куб. см* горячей воды растворяют 0,02 *г* метил-рота и по охлаждении фильтруют. На 100 *куб. см* титруемого раствора берут 2—3 капли. Водный раствор оранжевого цвета. В нейтральных и щелочных жидкостях дает бледно-желтую окраску, резко переходящую от самого ничтожного избытка кислоты в фиолетово-красную. При титровании кислоты в присутствии этого индикатора лучше прибавить избыток щелочи и обратно оттитровать кислотой.

3) *Лакмоид*: 8 *г* тонко истертого лакмоида слабо нагревают четверть часа на водяной бане со 100 *куб. см* 20%-го алкоголя; по охлаждении отфильтровывают и разбавляют равным объемом абсолютного алкоголя. В кислой среде дает красную, а в щелочной синюю окраску; переходной окраской является фиолетовая.

4) *Конго*: 0,5 *г* конго растворяют в 90 *куб. см* воды и прибавляют 10 *куб. см* 96%-го алкоголя. Нейтральную и щелочную жидкость окрашивает в красный цвет, кислую—в синий. При нейтрализации сильной кислоты щелочью синяя окраска постепенно через фиолетовую переходит в ярко-красную, и конец титрования очень резок.

Примечание 1. Применяющаяся для окисления органических веществ серная кислота не должна содержать азота. Испытание ее на азот: 30 *куб. см* кислоты приливают в 100 *куб. см* воды, прибавляют 3 *г* цинковой пыли и смесь оставляют при частом взбалтывании, пока не прекратится выделение водорода, после чего прибавляют раствора едкого натра уд. в. 1,3 (не содержащего азота!) до сильно щелочной реакции и перегоняют, собирая дестиллят в приемник с 10 *куб. см* воды и 2—3 *куб. см* 0,2 норм. соляной кислоты; дестиллят титруют 0,2 норм. раствором едкого калия в присутствии метил-оранжа. Для нейтрализации аммиака,

выделившегося из испытуемой серной кислоты, должно пойти не более 0,2 *куб. см* 0,2 норм. соляной кислоты (см. Мерк. Испытание реактивов на чистоту, стр. 42).

Примечание 2. Применяющийся для отгонки аммиака едкий натр не должен содержать аммиака. *Качественная проба*: к 10 *см* раствора едкого натра прибавляют разведенной серной кислоты, каплю раствора индиго (2,5 *г* лучшего Ява-индиго растворяют небольшими порциями в дымящейся серной кислоте при постоянном помешивании и охлаждении так, чтобы на 6 частей серной кислоты приходилась 1 часть индиго; полученный раствор разводят до 300 *куб. см* водою) и около 1 *куб. см* концентрированной серной кислоты; в отсутствии аммиака жидкость и при продолжительном стоянии должна оставаться окрашенной в синий цвет.

Если проба укажет присутствие аммиака, то раствор едкого натра необходимо подвергнуть кипячению.

Примечание 3. Кроме описанного здесь способа определения азота по Кильдалю существует еще много различных модификаций этого метода; так, для ускорения окисления органических веществ рекомендуется прибавление в серную кислоту, кроме ртути, сернокислого калия (около 10 *г*) после того, как жидкость в кильдалевской колбе начнет уже спокойно кипеть (эта модификация носит название Кильдаль-Гуннинг-Атербергов-ской или Арнольдовской). Далее, вместо ртути прибавляют кристаллическую сернокислую медь (Гуннинг—медный метод) в количестве 0,1 — 0,3 *г*. Последняя модификация, не отличаясь от первой по скорости окисления, имеет следующие преимущества: сернокислая медь является индикатором при прибавлении едкого натра перед отгонкой, что позволяет избегать большого избытка щелочи; кроме того при окислении не образуется трудно разлагаемых амидных соединений.

Примечание 4. Для упрощения и ускорения отгонки аммиака в последнее время начинает входить в практику сжигание и отгонка в одной и той же колбе-

и отгонка в аппаратах без холодильников. Первое из этих видоизменений мы не считаем удачным, так как сжигание в объемистых колбах представляет много неудобств и дороже стоит, переноска же вещества из киельдалевской колбы в дестилляционную не настолько уже затруднительна, чтобы во избежание ее мириться с этими неудобствами. Что касается отгонки без холодильника, то это усовершенствование действительно значительно упрощает аппарат для перегонки и ускоряет самую перегонку. Очень удобен прибор Митчерлиха для отгонки аммиака при определении небольших количеств азота (Landw. Jahrb. 1909, Т. 38, стр. 280).

Примечание 5. Отгонку аммиака можно производить, согласно *L. Winkler'y* (Ztschr. f. angew. Chem. Т. 26, стр. 231), в приемник, содержащий *не титрованную сильную кислоту, а раствор борной кислоты неопределенной концентрации*; тогда аммиак в приемнике непосредственно титруется титрованным раствором серной кислоты в присутствии индикатора конго или метил-оранжа: борная кислота, как очень слабая кислота, почти не изменяет нейтральной окраски этих индикаторов; изменение окраски (от конго — в синюю, от метил-оранжа — в розовую) наступает лишь после того, как приливаемая при титровании серная кислота свяжет весь имеющийся (в виде борнокислого аммония) в приемнике аммиак и получится некоторый ее избыток. При содержании в дестиллируемой жидкости от 0,1 до 0,2 *г* аммиака в приемник надо прилить 100 *куб. см* воды и прибавить 5 *г* кристаллической борной кислоты; при меньшем содержании аммиака количество того и другого соответственно понижается; если приемник охлаждать в холодной воде, то холодильник в перегоночном аппарате необязателен.

Где необходима особая точность, там Winkler рекомендует поступать след. образом. Вливают в приемник 100 *куб. см* насыщенного водного раствора борной кислоты с прибавкой одной капли аммиака; прибавляют затем конго и столько 0,1 норм. серной кислоты, чтобы только обнаружилась кислая реакция; в полученную таким образом жидкость отгоняют аммиак.

Определение азота в малом количестве вещества. Микро-Кильдаль[1]).

При исследовании почв может представиться необходимость в количественном определении общего азота в очень небольшом количестве исходного материала; случай, который особенно часто может встретиться при микробиологических почвенных работах, Поэтому я считаю полезным привести здесь краткое описание микрохимического определения азота по Кильдалю.



Рис. 6.

Навеска исследуемой почвы взвешивается в особых маленьких пробирках, два типа которых даны на рис. 6; размер их: длина 30—35 *мм*, диаметр открытого конца около 4 *мм*, запаенного 2—3 *мм*; для гигроскопических веществ пробирки снабжены пробкой (рис. 6, верхняя часть), сделанной из подходящей стеклянной капиллярной трубки. Пробирки снабжены держалками из тонкой алюминиевой проволоки, как это показано на рисунках.

В пробирку помещают исследуемое вещество и взвешивают вместе с пробиркой на микровесах с точностью до 0,001 *мг* (следует знать вес пробирки, чтобы представлять, сколько помещать туда вещества); пересыпают в колбу для сжигания и снова взвешивают пробирку с оставшейся в ней почвой; по разности точно устанавливают величину навески почвы, взятой для определения азота.

В колбу приливают около 1 *куб. см* концентрированной серной кислоты, щепотку сернокислого калия и 2—3 капли 5%-ного раствора сернокислой меди. Кипятят до полного обесцвечивания. Сжигание можно производить прямо в той колбе, которая после будет служить дестилляционной колбой при перегонке аммиака; тогда отпадает необходимость переноса содержимого из колбы для сжигания в колбу для дестилляции. Но если пользоваться дестилляционным аппа-

[1]) По *Fr. Pregl.* Die quantitative organische Mikroanalyse, стр. 113.

ратом, предлагаемым Pregl'ем, очень удобным для микро-Кьельдаля, где дестилляционная колба соединяется с аппаратом пришлифованной насадкой, то сжигание в этой же дестилляционной колбе может быть не экономно в виду того, что пришлифованный конец колбы при сжигании органического вещества легко может треснуть. Во всяком случае, если сжигание производилось в дестилляционной колбе перегоночного аппарата, то после его окончания содержимое колбы разбавляется водой, и колба соединяется с дестилляционным аппаратом; если же сжигание производилось в особой колбе (Pregl рекомендует колбу, расширенная часть которой имеет около 30 *мм* в диаметре), то содержимое ее после сжигания разбавляется водой и переносится в дестилляционную колбу перегоночного аппарата.

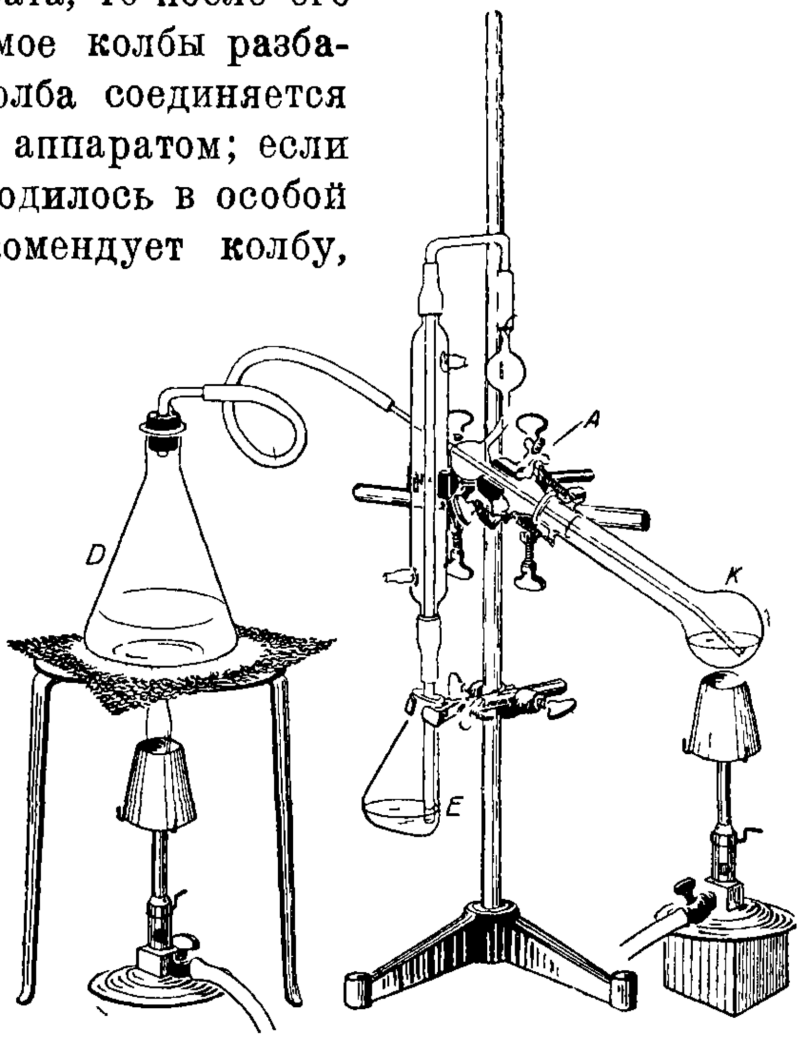

Рис. 7.

Перегоночный аппарат Pregl'я (рис. 7) состоит из дестилляционной колбы *K* и приемника аммиака — *E*; колба *K* соединяется пришлифованно помощью насадки *A* с газоотводной трубкой, изогнутой дважды под прямым углом; конец трубки опускается в приемник *E*; длинное колено трубки снабжено холодильником. В дестилляционную колбу через насадку *A* проходит стеклянная трубка, соединенная каучуком с эрленмейеровской колбой *D*; колба эта служит источником водяного пара, пропускаемого отсюда в дестилляционную колбу; перегонка аммиака в приемник *E* совершается таким образом водяным паром; но вместе с тем и сама дестилляционная колба подогревается малой

горелкой Бунзена, и жидкость в ней поддерживается при кипении.

После того, как дестилляционная колба с разбавленной жидкостью, в которой сожжено органическое вещество почвы, соединена с перегонным аппаратом, в приемник приливают необходимое количество (см. ниже) соляной кислоты (3—6 *куб. см* $^1/_{70}$ норм.), погружают конец газоотводной трубки в эту кислоту, приливают через каучуковую трубку (которая предназначена для соединения колбы *K* с колбой *D*) помощью воронки в колбу *K* столько 30%-го едкого натра, чтобы выпал гидрат окиси меди, соединяют каучуковую трубку с эрленмейеровской колбой *D*, в которой вода уже доведена до кипения (в воду этой колбы для равномерного кипения следует бросить щепотку цинковой пыли), и зажигают также горелку под колбой *K*. Перегонка продолжается 10—15 мин., после чего конец газоотводной трубки приподнимается несколько (на 1 *см*) над уровнем жидкости в приемнике *E*, и перегонка продолжается еще 5 мин. После этого разъединяют колбы *D* и *K*, удаляют обе горелки и смывают в приемник конец газоотводной трубки. Перегонка окончена, и весь азот взятой навески почвы в виде аммония находится в приемнике. Прибор для перегонки должен быть из иенского стекла.

Определение аммония в отгоне можно весги объемным или колориметрическим методом.

Объемное определение. В микрохимическом методе, предложенном Pregl'ем, в приемник, как указывалось раньше, помещается $^1/_{70}$ норм. соляная кислота; титрование отгона производится $^1/_{70}$ норм. едким натром, не содержащим углекислоты; индикатором служит раствор метилкрасного, который готовится растворением его в 0,1 норм. едком натре; количество этого едкого натра должно быть меньше того, какое необходимо для полного растворения взятого количества индикатора. Титрование производится из бюретки с моровским зажимом (без стеклянного крана) в 10 *куб. см* емкости с деленьями в $^1/_{20}$ *куб. см*; наконечником бюретки служит длинный капилляр (5—8 *см* длиною) с диаметром около 1 *мм*. Благодаря большому трению жидкость из такой бюретки даже при вполне открытом кране вытекает очень медленно каплями; в такой бюретке при

помощи лупы легко учитывать количество жидкости в 0,01 *куб. см.* Один *куб. см* $^1/_{70}$ норм. раствора отвечает 0,2 *мг* азота, а 0,01 *куб. см*—0,002 *мг* азота; таким образом наименьшее количество азота, определяемое титрованием по этому методу, будет 0,002 *мг*; этим обусловливается, с одной стороны, величина необходимой для анализа навески почвы, а с другой стороны — возможность применения этого метода, если величина навески заранее предопределена. Вот придержка для установления величины навески для этого метода для почвы, содержащей около 0,5% азота (10% гумуса): в 100 *мг* почвы содержится 0,5 *мг* азота; 0,002 *мг* азота будут содержаться в 0,4 *мг* почвы; таким образом для почвы с 0,5% общего азота минимальная навеска будет 0,4 *мг*; так как при такой предельной величине навески не может быть и речи о более или менее точном учете азота, то она должна быть несомненно увеличена по крайней мере в 5 раз, т.-е. до 2 *мг* почвы; содержание азота в них будет 0,01 *мг*, что соответствует 0,05 *куб. см* $^1/_{70}$ норм. раствора, т.-е. одному делению бюретки Pregl'я; поэтому надо считать, что, когда почва содержит 0,5% общего азота, для определения по методу Pregl'я необходима навеска почвы не меньше 2 *мг*; а максимальной навеской можно считать для этого случая — около 400 *мг* почвы, что будет соответствовать около 10 *куб. см* $^1/_{70}$ норм. раствора; оптимальной же навеской можно считать около 200 *мг* почвы. Для почв с иным содержанием азота навески будут соответственно изменяться.

Титрованные $^1/_{70}$ нормальные растворы кислоты и щелочи готовятся из точно установленных (на метил-красный) 0,1 норм. растворов; в колбу в 200 *куб. см* емкости вносят бюреткой 28,6 *куб. см* 0,1 норм. соляной кислоты или 0,1 норм. едкого натра, прибавляют 1—2 капли метил-красного и дополняют водой до черты.

Метил-красный окрашивает $^1/_{70}$ норм. соляную кислоту в розово-красный цвет, а $^1/_{70}$ норм. едкий натрий в канареечно-желтый.

Титрование кислоты, оставшейся свободною в отгоне, содержащем аммоний, производится, после добавочного прибавления небольшого количества метила-красного, $^1/_{70}$ норм. едким натром до перехода розовой окраски в неисчезающую канареечно-желтую, при чем оттенок титруемой жид-

кости должен быть доведен до оттенка находящегося в бюретке $^1/_{70}$ норм. раствора едкого натра.

Колориметрическое определение аммония в отгоне. При колориметрических определениях желательно, чтобы концентрация исследуемого вещества в испытуемом и образцовом колориметрическом растворах была бы по возможности одинаковой; чем эти концентрации ближе между собой, тем больше точность определения. Так как при определении аммония по Несслеру (стр. 428) образцовый колориметрический раствор содержит 0,025 *мг* NH_4 (или почти 0,02 *мг* N) в 50 *куб. см*, то, исходя из этого и при условии, что весь отгон идет на одно определение и сравнение ведется с 50 *куб. см* жидкости, — оптимальной навеской почвы, содержащей 0,5% азота, для микро-Киельдаля будет 4 *мг* почвы.

Само определение ведется точно по описанию, данному на стр. 427.

Является вопрос, нужно ли отгонять аммоний из жидкости после сжигания органического вещества по Киельдалю, или же можно отфильтровать эту жидкость, промыть фильтр и колбу и в фильтрате определить колориметрически аммоний. Так как примесь ионов Fe, Al, Ca, Mg мешает колориметрическому определению аммония, вследствие появления мути, то, вообще говоря, предварительная отгонка необходима. Могут быть, конечно, случаи, когда сернокислая вытяжка из исследуемой почвы будет содержать так мало этих ионов, что и в присутствии их возможно достаточно точное колориметрическое определение аммония, но это будет далеко не всегда.

Метод Chouchak'a и Pouget для определения общего азота в почве [1]. 0,2—0,6 *г* почвы обрабатываются по Киельдалю; содержимое колбы по окончании обработки разбавляется водою и отфильтровывается. В фильтрате определяют аммиак колориметрически реактивом Несслера (см. ниже в главе о колориметрических методах). Метод дает возможность определить азот с точностью до 1% даже тогда, когда его в почве меньше, чем 0,0004%. Реактивы должны быть совершенно свободны от азота, и определение должно вестись при тщательной защите от загрязнения.

---

[1]) Bull. Soc. Chim. de France, 1907, V. I, стр. 1173

Химически-связанная вода.

Под этим именем понимается та вода в почве, которая не удаляется при температуре 105°—110° (кристаллизационная, частью конституционная и имбитационная), а при более высоких t°, полностью же — при прокаливании почвы. Как указывалось раньше, методов непосредственного ее определения не имеется; величина ее может быть лишь вычисленной, для чего из потери от прокаливания сухой почвы, выраженной в процентах от сухой почвы, вычитают процентное содержание в сухой почве гумуса.

B. Минеральный валовой анализ почвы.

При валовом анализе почвы вместе с элементами, входящими в состав минеральной части почвы, мы определяем и зольные элементы гумуса почвы; имеющиеся в нашем распоряжении методы количественного анализа таковы, что они, вообще говоря, позволяют нам определять только общее количество того или другого элемента почвы, находящегося в почве и в минеральной и в органической ее части; определить в отдельности количество какого-либо элемента, принадлежащее минеральной и органической части, мы в общем не умеем. Исключение составляют следующие элементы почвы: 1) углерод, количество которого мы можем отдельно определить в органической (углерод гумуса) и в минеральной (углерод углесолей) частях почвы; 2) азот; мы может определить общий азот почвы и отдельно азот минеральный (азот нитратный, нитритный, аммонийный); 3) фосфор; разбить общее количество фосфора в почве на фосфор органический и фосфор минеральный мы также можем, но лишь очень грубо; 4) сера; приходится сказать здесь то же, что и о фосфоре.

Так как содержимое минеральных веществ в органической части почв неторфянистых по сравнению с общим их содержанием в почве вообще очень невелико, то грубо можно считать, что для этих почв валовой анализ дает элементарный состав минеральной части почвы. Чем больше гумуса в почве, чем почва более торфяниста, тем дальше

это допущение от действительности. По всей вероятности, из отдельных элементов, определяющихся при валовом анализе почвы, из металлоидов — фосфор и сера, а из металлов — кальций и магний дают в этом отношении наибольшее отклонение: *относительное* содержание этих элементов в органической части почвы значительно, и количество их, определяемое валовым анализом и представляющее общее количество их в почве, может заметно превышать их количество в одной лишь минеральной части почвы.

Но если валовой анализ почвы дает нам, на основании всего выше сказанного, до известной степени правильное представление об элементарном составе не только всей почвы (минеральной части вместе с органической), но и в отдельности ее минеральной части, и позволяет почвоведу отыскивать и находить известные закономерности в элементарном составе последней, то в отношении зольных элементов органической части почвы дело обстоит совсем плохо; валовой анализ никакого представления о составе этих элементов не может дать, и методов для подхода к его определению мы не имеем.

Для определения валового содержания входящих в почву элементов последнюю необходимо перевести в раствор, что достигается или предварительным разложением почвы фтористоводородною кислотою, или сплавлением почвы с соответствующими солями.

Фтористоводородная вытяжка.

Разложение почвы фтористоводородной кислотою.

Почва предварительно должна быть растерта в возможно более тонкий порошок, и чем тщательнее это сделано, тем скорее и полнее идет разложение; растирание производится в агатовой ступке.

Для полного валового анализа берутся две навески почвы, по пяти грамм каждая; одна служит для определения валового содержания в почве фосфорной кислоты, другая — для определения суммы полуторных окислов плюс фосфорная кислота, марганца, извести, магнезии, калия и натрия. Обрабатывать сразу десять граммов почвы фтористоводородной кислотой не рационально, так как при таком количестве

разложение затягивается, тратится много дорого стоющего реактива и трудно достигается полное разложение. Само разложение производится следующим образом.

1-й способ. Навеску тонкоистертой почвы, соответствующую 5 *г* сухой почвы (т.-е. $\frac{1\ 005}{100-a}$ *г* возд.-сух., где *a* гигроск. вода в % от в.-с. почвы), помещают в платиновую чашечку, смачивают небольшим количеством воды и приливают осторожно 3—5 *куб. см* концентрированной серной кислоты; содержимое тщательно перемешивают платиновым шпателем и в чашку приливают (в вытяжном шкапу) около 25 *куб. см* 38%-й фтористоводородной кислоты (Ac. hydrofluoricum fumans puriss.!); содержимое снова перемешивают шпателем и чашку ставят на водяную баню, температуру которой поддерживают при 60°—80° в течение часов 5; содержимое чашки перемешивается время от времени шпателем; затем около 1/2 часа чашка держится на кипящей бане и, если после этого при помешивании платиновым шпателем не слышно вовсе хрустения, — обработка фтористоводородной кислотой закончена; в противном случае, что обычно и бывает, ее надо повторить вторично, прилив снова фтористоводородной кислоты и снова продержав на водяной бане, как указано выше.

Закончив с разложением почвенных силикатов, приступают к разрушению органического вещества и удалению последних следов фтористоводородной кислоты, для чего чашку осторожно нагревают на асбестовой сетке сначала на слабом огне при частом помешивании, а затем пламя постепенно усиливают, но ни в коем случае не выше той t°, при которой дно чашки снаружи приобретает темно-красное каление; в противном случае из сернокислого железа освобождается окись железа, которая после не растворится. При таком способе сжигания почти никогда не удается полностью удалить органические вещества; часть их остается в виде угля.

После описанной обработки все почвенные основания (а также алюминий и железо, входившие в кислотный комплекс почвы) будут в виде сернокислых и фосфорнокислых солей, кремния же вовсе не останется, так как он удалится в виде газообразного фтористого кремния при действии серной кислоты на кремнефтористые металлы.

Для растворения массы, получившейся в платиновой чашке, переносят содержимое чашки горячей водой, слабо подкисленной соляной кислотою, в фарфоровую чашку (диаметром около 15 *см*); жидкость в чашке нагревают, добавляя по мере надобности водою и подкисляя соляною кислотою; обычно растворяется не все, а остается немного угля и кремнезема. Полученный раствор отфильтровывают чрез маленький беззольный фильтр в стакан (если навеска почвы предназначалась для определения фосфорной кислоты) или в мерную колбу (в 500 *куб. см* емкостью), если навеска почвы предназначалась для определения прочих веществ. Фильтр с остатком почвы, неразложенной фтористоводородной кислотой, сжигается и взвешивается; если вес остатка оказался выше 1%, то его снова подвергают по вышеописанному (уменьшив соответственно количество реактивов) действию фтористоводородной кислоты и полученный в конце концов раствор присоединяют к ранее отфильтрованному.

Примечание. Перевод в раствор почвенных соединений посредством обработки почвы фтористоводородной кислотою значительно усложняется вследствие присутствия в почве органических веществ. Предварительное удаление их прокаливанием навески почвы перед обработкой ее фтористоводородной кислотой очень облегчило бы и упростило бы этот метод; имевшиеся до последнего времени исследования влияния прокаливания почвы на содержание в ней фосфорной кислоты и калия указывали на возможность потери почвой этих веществ при прокаливании почвы. Но данные, полученные в последнее время Шатиловской оп. станцией для фосфорной кислоты, показывают, что вопрос этот следует еще пересмотреть.

На Шатиловской с.-х. оп. станции под руководством проф. А. Н. Лебедянцева [1]) было произведено изучение влияния различных способов окисления гумуса на определение валового количества фосфора

[1]) *А. Н Лебедянцев.* „К вопросу об определении общего количества P_2O_5 в почве". Изв. Шатиловской оп. ст. Т. 2 ои, № 1. *Он же.* „Нефелометрический способ определения фосфорной кислоты в удобрениях, растениях и почве". Тр. Шатиловской с.-х. оп. ст. 1922; хим. лаборатория, вып. 4, стр. 201.

в почве; изучались следующие способы: 1) озоление в тигле при различных температурах, 2) окисление смесью серной и азотной кислоты, 3) сплавление со щелочами, 4) разложение фтористоводородной кислотой, 5) окисление одной азотной кислотой и 6) окисление марганцевокислым калием в присутствии азотной кислоты. Полученные результаты показывают, что если после разрушения органического вещества прокаливанием извлекать фосфорную кислоту из прокаленной почвы азотною кислотою уд. в. 1,4 и даже многократно царской водкой, то получаемое содержание фосфорной кислоты в сильной степени зависит от применявшейся при прокаливании почвы температуры; так, было найдено в почве станции при применении:

Слабого прокаливания	0,160% P_2O_5
Среднего „	0,040% P_2O_5
Сильного „	0,036% P_2O_5
Очень сильного прокаливания . . .	следы.

Но если остаток почвы, полученный многократной обработкой прокаленной при высокой t° почвы, разложить фтористоводородной кислотой, то вся недостающая фосфорная кислота оказывается в этом остатке. Вот данные для некоторых почв.

Содержание фосфорной кислоты в %%.

	Суглинок Энгельгардтовской оп. ст.	Светло-серая лесная почва Полтавской оп. ст.	Выщелоченн. черноzем Шатиловской оп. ст.	Темно-каштановая почва Саратовской оп. ст.
1. Найдено в растворе после действия царской водкой на сильнопрокаленную почву	0,093	0,036	0,040	0,081
2. Найдено разложением фтористоводородной кислотою остатка после царской водки	0,058	0,070	0,103	0,058
3. Сумма 1-го и 2-го	0,151	0,106	0,143	0,139
4. Истинное валовое содержание фосфорной кислоты	0,148	1,100	0,1[illegible]0	0,144

Таким образом, по данным Шатиловской станции, *при сильном прокаливании почвы происходит не потеря фосфорной кислоты, а лишь перевод ее в очень трудно растворимое состояние*, и фтористоводородная вытяжка дает совершенно одинаковые результаты при обработке фтористоводородной кислотою как первоначальной почвы, так и предварительно прокаленной. Было бы чрезвычайно желательно проверить это положение в других лабораториях, так как возможность прокаливать почву перед обработкой ее фтористоводородной кислотой значительно облегчила бы производство этой вытяжки. Было бы также не менее желательным разработать этот же вопрос в отношении валового содержания в почве щелочей.

2-ой способ. Описанный выше способ обработки почвы фтористоводородной кислотою имеет существенные неудобства:

1) удаление избытка серной кислоты слишком длинная и неприятная операция, ведущая к тому же очень часто к заметной потере вещества вследствие разбрызгивания;

2) как бы тщательно ни изгонять серную кислоту, ее всегда останется много, что вредит осаждению фосфорной кислоты и очень усложняет определение щелочей;

3) при таком способе обработки нельзя определить в почве валовой серной кислоты.

Все указанные неудобства устраняются при замене серной кислоты соляною [1]). Ход разложения почвы в этом случае таков.

К 5 *г* тонкоистертой почвы в платиновой чашечке приливают около 40 *куб. см* фтористоводородной кислоты; приливать необходимо осторожно, так как содержимое чашки при этом сильно нагревается и происходит сильное испарение. В том случае, когда почва содержит карбонаты, углекислоту необходимо предварительно удалить разведенной соляною кислотою и содержимое чашки высушить на водяной бане. Чашку с прилитой фтористоводородною кислотою помещают на водяную баню и медленно при частом

[1]) *К. Гедройц.* Заметки по агрономическому анализу. Ж. Оп. Агр. 1915 стр. 88.

помешивании выпаривают досуха (при температуре около 80°). К сухому остатку прибавляют очень осторожно около 25 *куб. см* концентрированной соляной кислоты, а по охлаждении чашки — около 15 *куб. см* фтористоводородной кислоты и снова медленно выпаривают; операцию эту повторяют еще раз, при чем на этот раз выпаривание ведут уже на кипящей бане. Когда разложение окончено, то для вытеснения всей фтористоводородной кислоты обрабатывают сухой остаток в чашке последовательно пять раз концентрированной соляной кислотою, каждый раз (по 25 *куб. см*) с выпариванием досуха на кипящей водяной бане. После этого содержимое чашки переносится водою при помощи стеклянной палочки с каучуковым наконечником в фарфоровую чашку; чашку нагревают, прибавляют немного соляной кислоты и отфильтровывают через маленький беззольный фильтр (589_2). На фильтре остается довольно много органического вещества; по нашим данным, в этом остатке содержатся следы алюминия, фосфорной кислоты и калия и иногда довольно много извести; поэтому фильтр с промытым остатком нужно прокалить и, после взвешивания, остаток выщелочить горячей водою, подкисленною соляною кислотою, отфильтровать и фильтрат присоединить к ранее полученному раствору. Общий фильтрат может содержать немного растворенного органического вещества; поэтому его следует выпарить на кипящей водяной бане в фарфоровой чашке, сухой остаток раза два обработать царской водкой и вытеснить азотную кислоту соляной кислотою. Полученный сухой остаток растворяют при нагревании водою, подкисленной соляною кислотою.

Анализ раствора, полученного разложением почвы фтористоводородной кислотою.

При полном валовом анализе с определением фосфорной кислоты разложение производится, как указывалось раньше, двух отдельных навесок почвы, по 5 *г* каждая. Раствор от одной из этих навесок собирается в стакан для определения фосфорной кислоты, а второй из них — в мерную колбу в 500 *куб. см* емкостью для определения суммы полуторных окислов (плюс фосфорная кислота), железа, мар-

ганца, кальция, магния, калия и натрия (а при обработке почвы фтористоводородной кислотою в присутствии соляной кислоты здесь же определяется и серная кислота).

I. Определение фосфорной кислоты.

Метод двойного осаждения.

Солянокислый раствор, полученный обработкою фтористоводородной кислотой 5-ти *г* почвы [1]) в стакане в случае надобности концентрируется выпариванием (объем жидкости не должен превышать 100 *куб. см*), усредняется до слабо щелочной реакции аммиаком и слабо подкисляется азотной кислотою. Соляная кислота, хотя и в меньшей степени, нежели серная, но все-таки мешает осаждению фосфорной кислоты; поэтому в том случае, когда ее много в вытяжке, то перед осаждением следует выпарить вытяжку на водяной бане в стакане, а затем растворить в воде, подкисленной азотной кислотой, затем нейтрализовать аммиаком и снова слабо подкислить азотной кислотой. К раствору, подкисленному азотной кислотой, прибавляют 25 *куб. см* молибденовой жидкости [2]), перемешивают стеклянной палочкой и оставляют в теплом месте (40 — 60°) на сутки. Фосфорная кислота раствора выпадает при этом в виде желтого осадка фосфорно-молибденовокислого аммония, $(NH_4)_3PO_4 \cdot 12\,MoO_3 + 15\,H_2O$. Реакцию этого осаждения можно представить таким образом.

При смешении раствора молибденовокислого аммония, $(NH_4)_2MoO_4$, с азотной кислотой происходит образование окисла MoO_3 по уравнению:

$$(NH_4)_2\,MoO_4 + 2\,HNO_3 = 2\,NH_4\,NO_3 + H_2O + MoO_3,$$

который и является действующим веществом в реакции между раствором фосфорнокислой соли и молибденовой жидкостью:

$$(NH_4)_3\,PO_4 + 12\,MoO_3 + 15\,H_2O = (NH_4)_3\,PO_4 \cdot 12\,MoO_3 \cdot 15H_2O.$$

[1]) Часто определяют валовую фосфорную кислоту в меньшей навеске почвы (иногда лишь в 1 *г*); в том случае, когда определение производится взвешиванием пирофосфорнокислого магния, мы считаем, что брать навеску почвы меньше 5 *г* недопустимо.

[2]) Приготовление молибденовой жидкости. Растворяют 150 *г* молибденовокислого аммония в 1 литре дестиллированной воды и раствор тонкой струей при постоянном помешивании вливают в 1 *л* азотной кислоты уд. в. 1,2; после 2-дневного стояния жидкость можно применять.

По прошествии указанного времени испытывают жидкость на полноту осаждения и фильтруют ее через маленький фильтр (7 — 9 *см* в диаметре; бумага Schl. u. Sch. № 597 или 589_2), стараясь не переносить осадка; осадок промывают декантацией 15%-ным раствором азотнокислого аммония, к литру которого прибавлено 10 *куб. см* концентрированной азотной кислоты. Промывание осадка фосфорно-молибденово-аммонийной соли в зависимости от почвы приходится вести более или менее продолжительно; чем почва более глиниста, тем труднее вымыть из осадка соли железа и главным образом алюминия, и тем дольше поэтому необходимо промывать. Если осаждение велось правильно, осадок не загрязнен выпавшей молибденовой кислотой (на загрязнение указывает белесоватый цвет осадка) и не образовал корки, то при почвах, богатых полуторными окислами, достаточно промыть осадок раз двадцать; во всяком случае, промывание нельзя прекращать раньше, чем промывные воды перестанут давать с избытком аммиака хоть следы мути, но вместе с тем нужно заметить, что отсутствие мути не всегда означает еще, что осадок вполне промыт.

По окончании промывания, осадок фосфорно-молибденово-аммонийной соли растворяется в 5%-м аммиаке: под воронку, через которую отфильтровывали фосфорно-молибденовый аммоний, подставляют небольшой стакан (100 — 150 *куб. см* вместимости), приливают в стакан, в котором находится осадок фосфорно-молибденового аммония, 5%-го аммиака столько, чтобы растворить весь осадок, и раствор выливают на воронку; затем ополаскивают стакан раз пять 5%-м аммиаком, приливая его каждый раз по стенкам стакана в возможно меньшем количестве, и сливают каждый раз жидкость из стакана на фильтр; фильтр, кроме того, промывают еще несколько раз тем же аммиаком (проба на полноту вымывания желтой кровяной солью, дающей в присутствии молибденовой кислоты в капле фильтрата, подкисленного соляной кислотой, красное окрашивание).

При действии аммиака на осадок фосфорно-молибденово-кислого аммония имеет место следующая реакция:

$$(NH_4)_3\ PO_4 \cdot 12\,MoO_3 15H_2O + 24\ NH_3 = (NH_4)_3\ PO_4 + \\ + 12\,(NH_4)_2MoO_4 + 3\,H_2O.$$

Получившийся аммиачный раствор фосфорнокислого аммония не должен содержать вовсе мути; если же таковая окажется (муть — признак недостаточного промывания осадка фосфорно-молибденового аммония), то жидкость нейтрализуют азотной кислотой, прибавляют немного (5—10 *куб. см*) молибденовой жидкости и снова осаждают в теплом месте в течение суток фосфорно-молибденовый аммоний; в дальнейшем поступают так же, как при первом осаждении, только промывать осадок в этом случае достаточно раз пять.

Прозрачный аммиачный раствор фосфорно-молибденового аммония нейтрализуют соляной кислотой, прибавляя ее до тех пор, пока появляющийся желтый осадок будет лишь медленно исчезать [1]). Нейтрализовав, приливают 10 *куб. см* магнезиальной микстуры [2]), что необходимо производить очень медленно, прибавляя микстуру по каплям и при постоянном помешивании жидкости стеклянной палочкой (соприкосновений палочки со стенками стакана мы не опасаемся, так как получающийся осадок всегда легко отделить от стенок палочкой с каучуковым наконечником); только при этих условиях осадок фосфорно-аммиачно-магнезиальной соли получается кристаллическим, быстро падающим на дно. По прошествии минут [3]) пяти к жидкости прибавляют крепкого аммиака в количестве, равном около $^1/_3$ объема жидкости, перемешивают палочкой, стакан покрывают стеклом и оставляют минимум на 4 часа; затем отфильтровывают и собирают осадок на маленький беззольный фильтр (№ 589_2 Schl. u. Sch., 7 *см* диам.). Осадок промывают $2^1/_2$%-м аммиаком до тех пор, пока подкисленные азотной кислотой промывные воды не перестанут давать реакции на хлор с азотнокислым серебром.

---

[1]) Так как большой избыток хлористого аммония мешает дальнейшему осаждению, то в том случае, когда аммиачного раствора набралось почему-либо очень много (больше 50 *куб. см*), — лучше удалить избыток аммиака перед нейтрализацией нагреванием жидкости или просто оставлением ее до следующего дня.

[2]) Приготовление магнезиальной микстуры. 550 *г* кристаллического хлористого магния и 1050 *г* хлористого аммония растворяют в 6,5 *л* воды; к раствору прибавляют 3,5 *л* 24%-го аммиака.

[3]) Аммиак необходимо прибавлять не сразу, так как избыток его в начале реакции вызывает частичное образование $Mg_3(PO_4)_2$.

Реакция осаждения фосфорной кислоты магнезиальной микстурой происходит по уравнению:

$$(NH_4)_3 PO_4 + Mg Cl_2 = Mg (NH_4) PO_4 + 2 NH_4 Cl.$$

Промытый осадок фосфорнокислой аммонийно-магниевой соли вместе с фильтром помещают во взвешенный платиновый тигель, просушивают, озоляют на возможно слабом огне и прокаливают. Если прокаленный осадок не вполне бел, то, по охлаждении тигля, его смачивают 2 — 3 каплями азотной кислоты, удаляют последнюю на слабом огне и снова прокаливают. При сильном прокаливании фосфорнокислая аммонийно-магниевая соль переходит в пирофосфорнокислый магний по уравнению:

$$2 Mg NH_4 PO_4 = Mg_2 P_2O_7 + 2 NH_3 + H_2O.$$

Прокаливание фильтра с осадком надо вести очень постепенно; сначала нагревать на очень малом огне, пока фильтр с осадком совершенно просохнет и не перестанет выделяться аммиак; затем пламя можно усилить немного и нагревать до обугливания фильтра, а затем, постепенно усиливая пламя, озолить фильтр и тогда уже доводить каление до ярко-красного. Слишком быстрое прокаливание может привести к потере P_2O_5 (восстановление и улетучивание фосфора в присутствии органического вещества) и получению серого осадка. Прокаливание очень удобно вести в тигельной электрической печи с реостатом.

Вес прокаленного осадка, умноженный на 0,6379, даст содержание P_2O_5 во взятой навеске почвы.

Описанный способ определения фосфорной кислоты при некотором навыке аналитика дает превосходные результаты. Недостатки его: 1) требует сравнительно много времени и 2) сравнительно большой навески почвы для точного определения; хорошие результаты получаются этим методом тогда, когда P_2O_5 в навеске не меньше 0,01 *г*; в пяти же граммах почвы очень часто содержится меньше 0,005 *г* валовой P_2O_5. При почвенном анализе с успехом можно применять некоторые упрощенные, более быстрые методы. Особенно мы рекомендуем методы Nyssen'a и Lorenz'a.

Примечание. Осаждение фосфорнокислой аммонийно-магниевой соли надо вести с строгим выполнением

указанных условий; только тогда может быть уверенность, что выпала соль состава именно $MgNH_4PO_4$; если же выпадет соль с иным содержанием Mg, то, очевидно, результат будет неверен.

Объемное определение фосфорной кислоты по Nyssens'y [1].

Принцип метода: полученный осадок фосфорно-молибденовокислого аммония растворяется в избытке титрованной щелочи, и избыток последней определяется титрованием кислотой.

Ход анализа. Исследуемую жидкость помещают в эрленмейеровскую колбу в 250 *куб. см* емкости; объем жидкости должен быть 55 — 65 *куб. см*, и в этом объеме содержание фосфорной кислоты не должно превышать 0,05 *г* [2]; при содержании в анализируемом объеме всего 0,005 *г* P_2O_5 метод дает еще вполне надежные результаты. Раствор нейтрализуют аммиаком, подкисляют 10 *куб. см* азотной кислоты уд. в. 1,2, прибавляют 5 *куб. см* аммиака уд. в. 0,91 и 2 *куб. см* петермановского раствора лимоннокислого аммония [3]; перемешав содержимое, прибавляют 50 *куб. см* молибденовой жидкости и взбалтывают 30 мин. на вращающемся аппарате, делающем 4 оборота в секунду; вместо вращающегося аппарата можно применять встряхивающий, употребляющийся при осаждении P_2O_5 цитратными способами [4].

Окончив встряхивание, дают осадку осесть и фильтруют, не перенося осадка на фильтр, через фильтр в 9 *см* в диаметре [5]; отфильтровав жидкость, промывают колбу и осадок

---

[1]) *Nyssens.* An. de la Sc. Agr. 1901. T. II, стр. 91; Журн. Опытн. Агр. Т. III, стр. 541; *Суханко.* Журн. Опытн. Агр. Т. XII, стр. 477. *К. Гедройц.* Постановления Герм. Союза с.-х. оп. ст. относительно иссл. и оценки удобрений. Изд. 3, 1912, стр. 41.

[2]) Исследование *Т. Ф. Суханко* показывает, что объем жидкости в колбе в пределах от 10 до 100 *куб. см* не влияет заметно на точность результата.

[3]) Петермановский реактив прибавляется для замедления осаждения фосфорно-молибденовокислого аммония и получения более крупнозернистого осадка.

[4]) В этом методе таким образом полнота осаждения фосфорно-молибденовокислого аммония достигается не нагреванием, а механическим взбалтыванием, чем достигается постоянство в составе выпадающего осадка.

[5]) Вследствие быстрого осаждения в этом способе осадок фосфорно-молибденовокислого аммония, несмотря на присутствие лимоннокислого аммо-

3 — 4 раза 1%-й азотной кислотой, а затем насыщенным раствором фосфорно-молибденового аммония [1]), пока 25 *куб. см* промывных вод не будут требовать для нейтрализации только 0,1 *куб. см* титрованного раствора едкого калия (индикатор—фенол-фталеин). После этого фильтр с осадком переносят в ту же колбу, в которой производилось осаждение, прибавляют 150 *куб. см* дестиллированной воды, не содержащей углекислоты, и титрованный раствор едкого кали в количестве примерно на 5 *куб. см* большем, чем нужно для полного растворения фосфорно-молибденовокислого аммония; жидкость обратно титруют титрованным раствором серной кислоты в присутствии фенол-фталеина. При указанной ниже концентрации титрованных растворов, количество *куб. см* прибавленной щелочи без числа *куб. см* потраченной при обратном титровании кислоты даст количество P_2O_5 в *мг* во взятом объеме исследуемой жидкости.

Примечание. Если раствор фосфорно-молибденового аммония в едком кали будет окрашен в сине-зеленый цвет, мешающий титрованию, то прибавляют к жидкости около 1 *куб. см* титрованной серной кислоты и подогревают.

Реактивы к методу Nyssens'a. 1. Титрованная серная кислота: 323,95 *куб. см* нормальной серной кислоты разводится дестиллированной водою до литра.

2. Титрованный едкий кали. 323,95 *куб. см* нормального раствора едкого кали разводится до литра прокипяченной дестиллированной водою. Так как в этом методе титрование производится в присутствии фенол-фталеина, индикатора очень чувствительного к углекислоте, то титрованный раствор едкого кали не должен содержать углекислого кали.

ния, имеет тевденцию проходить через фильтр; приходится за этим следить, прибегать к перефильтровыванию (через тот же фильтр), выливая прочь время от времени набравшийся прозрачный фильтрат; можно применять плотные фильтры (589_3), но этим замедляется определение. Не следует применять воронок с длинными трубками.

[1]) Так как количество фосфорной кислоты в этом методе определяется титрованием щелочного раствора кислотой, то промывать осадок кислой жидкостью (напр., подкислениым азотнокислым аммонием) нельзя, водою тоже вследствие ее растворяющего действия, применение молибденовой жидкости также недопустимо; насыщенный же раствор ф.-м. аммония вполне подходит для этой цели.

При приготовлении первоначального раствора нужно поэтому прибавить к раствору химически чистый хлористый барий. Один *куб. см* раствора едкого кали указанной концентрации соответствует 1 *мг* P_2O_5.

3. Насыщенный на холоду водный раствор фосфорно-молибденового аммония. Применяющийся для этого раствора фосфорно-молибденовокислый аммоний должен быть тщательно отмыт водою от азотной кислоты. 25 *куб. см* такого насыщенного раствора в присутствии фенол-фталеина требуют для порозовения 0,1 *куб. см* титрованного раствора едкого кали (2); поэтому и промывание таким раствором желтого осадка, полученного по методу Nyssens'a, должно вестись, как указывалось выше, до тех пор, пока 25 *куб. см* промывных вод будут требовать при титровании не больше 0,1 *куб. см* едкого кали. Необходимо иметь в виду, что при хранении насыщенный раствор фосфорно-молибденового аммония может изменять свою кислотность; поэтому необходимо время от времени ее определять.

4. Молибденовая жидкость: 1 литр 15%-го раствора молибденовокислого аммония вливается при постоянном помешивании в 1 литр азотной кислоты уд. в. 1,2. После двухдневного стояния жидкость пригодна к употреблению.

5. Лимоннокислый аммоний по Petermann'y: на каждый литр приготовляемого раствора растворяют 173 *г* чистой кристаллической лимонной кислоты и затем прибавляют столько аммиачной жидкости, содержание в которой аммиака установлено титрованием, чтобы в 1 литре готового раствора содержалось 41,0 *г* аммиачного азота; жидкость охлаждается до 15° С и разводится водою, имеющей 15° С, до соответствующего объема; удельный вес готового раствора должен равняться 1,082 — 1,083.

6. Вода, лишенная кипячением углекислоты.

7. Спиртовый раствор фенол-фталеина.

Определение фосфорной кислоты в виде фосфорно-молибденовокислого аммония по N. v. Lorenz'y.

Принцип метода. Фосфорно-молибденовокислый аммоний, получаемый осаждением фосфорной кислоты молибденовой жидкостью, имеет вообще непостоянный состав; процентное содержание в нем P_2O_5 может меняться в зависимости от трудно уловимых условий осаждения; поэтому определение P_2O_5 прямым взвешива-

нием этого осадка не точно. Lorenz выработал вполне определенные условия, при которых осадок этот имеет постоянный состав. Если получить осадок по способу Lorenz'a без нагревания, то содержание в нем P_2O_5 всегда ровно 3,295%.

Ход анализа. Осаждение рекомендуется вести в 50 *куб. см* исследуемого раствора, при чем в исследуемой жидкости непременно должна содержаться серная и азотная кислота: серной кислоты в указанном объеме — около 1 — 1,5 *куб. см* (уд. в. 1,84), а азотной — от 25 до 40 *куб. см* удельного веса 1,2.

При валовом анализе и при 10%-ных солянокислых вытяжках совершенно достаточной является для определения фосфорной кислоты по Lorenz'y навеска в 2,5 *г* почвы; раствор, соответствующий такому количеству почвы, должен быть предварительно сгущен до объема 25 *куб. см*, и к этому объему нужно прибавить 25 *куб. см* или одной азотной кислоты (реактив 2), если почвенная вытяжка уже содержит достаточно серной кислоты, или же 25 *куб. см* смеси азотной и серной кислоты (реактив 3), если в вытяжке нет или мало серной кислоты. Так как фтористоводородная вытяжка и в случае применения при ее приготовлении серной кислоты содержит в окончательном виде очень мало свободной серной кислоты, то реактив 3 должен прибавляться при всех видах почвенных вытяжек, исключая вытяжек сернокислых. Необходимо иметь в виду, что при сгущении фтористоводородной вытяжки, приготовленной с применением серной кислоты, может выпадать гипс; его необходимо в этом случае отфильтровывать.

Осаждение производится в стакане или эрленмейеровской колбе 200 — 250 *куб. см* емкости. Жидкость нагревают на сетке (стеклянной палочки не применяют!) до появления первых пузырьков, снимают с огня, несколько секунд побалтывают движением стакана, чтобы стенки стакана не были слишком перегреты, и тотчас же приливают в средину жидкости мерным цилиндром 50 *куб. см* сульфат-

[1]) *Lorenz.* L. Vers.-St. T. 55, стр. 183; Журн. Опытн. Агр. Т. II, стр. 543. *Neubauer* и *Lucker.* Ztschr. f. anal. Chem. 1912, стр. 161. *К. Гедройц.* Постановления Герм. Союза с.-х. оп. ст. относительно иссл. и оценки удобрений... 3 изд. 1912, стр. 49.

молибденовой жидкости (реактив 1) и оставляют, покрыв стакан стеклом. По оседании главной массы осадка, но не позже, чем через 5 мин. после прилития реактива, энергично побалтывают жидкость стеклянной палочкой в течение полуминуты. Через 12 — 18 часов фильтруют через гучевский платиновый тигель; дно тигля покрывается не асбестом, а кружком воздушно-сухой, не плотной, но гладкой беззольной и не содержащей жира фильтровальной бумаги (№ 571 Schl. u. Sch.); кружок не должен касаться стенок тигля, но вместе с тем должен совершенно покрывать продырявленное дно [1]).

Перед фильтрацией тигель, вес которого с кружком фильтровальной бумаги определен, помещают в отверстие пробки фильтровальной колбы, соединенной с насосом и снабженной боковым краном; пускают в действие насос, высасывая воздух сначала через пустой тигель, затем в тигель приливают немного воды и фильтруют ее, после чего уже приступают к фильтрации полученного осадка. Чем сильнее действует насос (600 — 700 *мм* ртути и еще больше), тем лучше.

Отфильтровав, немедленно приступают к промыванию: сначала промывают раза четыре 2%-ным раствором азотнокислого аммония, перенося при этом количественно весь осадок из стакана в тигель; затем наполняют тигель алкоголем (реактив 5), один раз целиком и два раза до половины, давая каждый раз тиглю вполне опорожниться; после этого в тигель наливают эфир (реактив 6), также один раз до верху и два раза до половины и также давая каждый раз тиглю вполне опорожняться (приливать следующую порцию эфира необходимо тотчас после отфильтрования предшествующей; в противном случае быстро высыхающий осадок в мелкораздробленном состоянии может при следующей фильтрации легко пройти через фильтр). Этим заканчивается промывание [2]).

---

[1]) По *Neubauer*'у, лучше применять тигли с продырявленным дном и с фильтром из губчатой платины.

[2]) *Neubauer* рекомендует для промывания вместо спирта и эфира более дешевый ацетон (обыкновенный acetonum puriss.; точка кипения 56,3°, плотность при 20° — 0,7920; должен быть нейтральным и не должен содержать альдегида и веществ, кипящих выше 60°).

Открывают затем кран фильтровальной колбы, тигель снимают, вытирают досуха и помещают для просушки в пространство с разреженным до 100 — 200 *мм* давления воздухом; для этого может служить эксикатор (без $CaCl_2$ или H_2SO_4!), достаточной величины и снабженный стеклянным краном и ртутным *манометром* [1]). В таком пространстве тигель оставляют 30 мин., после чего немедленно взвешивают. Помножая полученный вес осадка на 0,03295, получают вес фосфорной кислоты (P_2O_5) во взятой навеске.

Реактивы. *1. Сульфат-молибденовая жидкость.* В стеклянном цилиндре емкостью около 2-х литров помещают 100 *г* чистого сухого сернокислого аммония, приливают один литр азотной кислоты уд. в. между 1,36 — 1,37 (в холодной комнате) или между 1,35 — 1,36 (в теплой комнате) и взбалтывают до растворения сульфата. Далее, растворяют в литровой колбе горячею водою 300 *г* чистого сухого молибденовокислого аммония, доводят объем раствора приблизительно до черты, перемешивают, охлаждают градусов до 20 С, доливают точно до черты и переливают этот раствор тонкой струей при помешивании в раствор сульфата в азотной кислоте. Смесь оставляют при комнатной температуре не меньше, чем на 48 час., затем фильтруют через плотный, противостоящий кислотам фильтр и сохраняют приготовленный таким образом реактив хорошо закупоренным в холоду и темноте; при таком способе хранения реактив не изменяется, и им можно пользоваться весьма продолжительное время.

2. *Азотная кислота* уд. в. 1,20 при 15° С (1,19—1,21).

3. *Азотная кислота*, содержащая серную. Приливают 30 *куб. см* серной кислоты уд. в. 1,84 в один литр азотной уд. в. 1,20 при 15° С (1,19 — 1,21) и смешивают.

4. *Двухпроцентный водный раствор чистого азотнокислого аммония.* Если раствор сам по себе не обладает слабо кислой реакцией, то его подкисляют несколькими каплями азотной кислоты на литр жидкости.

5. *Алкоголь* 90 — 95% (объемных). Он не должен по испарении оставлять вовсе остатка и не должен иметь щелочной реакции.

[1]) По *Neubauer*'у, такой способ просушивания может быть замеиен нагреванием около 45° С.

6. *Эфир.* По испарении не должен оставлять вовсе остатка, не должен иметь щелочной реакции, не должен содержать алкоголя и воды; в 150 *куб. см* его должен растворяться еще 1 *куб. см* воды при 15° С, причем полученный раствор должен быть прозрачным.

В оригинальной работе Lorenz'a, а также Neubauer'a и Lucker'a описаны приборы и приспособления для массового анализа по этому методу.

II. Определение железа, алюминия, марганца, кальция и магния.

Для определения этих веществ из 500 *куб. см* приготовленной фтористоводородной вытяжки (см. стр. 47) берется 250 *куб. см* (2,5 *г* почвы); в них последовательно выделяются и определяются: 1) сумма $Fe_2O_3 + Al_2O_3 + P_2O_5$ (и отдельно Fe_2O_3), 2) марганец, 3) кальций и 4) магний.

1) Определение суммы $Fe_2O_3 + Al_2O_3 + P_2O_5$ и железа в отдельности.

Общий ход этих определений таков: сначала полуторные окислы (вместе с фосфорной кислотой) осаждаются в виде основных уксуснокислых солей железа и алюминия (и фосфорнокислых солей железа); осадок растворяется, и в одной порции фильтрата определяют сумму полуторных окислов плюс фосфорная кислота осаждением аммиаком, а в другой порции определяют отдельно железо.

Осаждение в виде основных укусускокислых солей железа и алюминия.

Осаждение в почвенных вытяжках полуторных окислов следует производить исключительно ацетатным способом (в виде основных уксуснокислых солей); более простой и быстрый метод — осаждение аммиаком — не должен вовсе применяться в виду его ненадежности в присутствии кальция. При осаждении суммы полуторных окислов из вытяжки аммиаком, даже свежеперегнанным, всегда есть опасность осаждения вместе с полуторными окислами кальция в виде углекислого (действие углекислоты на соли кальция в щелочном растворе); кроме того при этом способе часть марганца осаждается, а часть остается в растворе.

При осаждении полуторных окислов в виде основных уксуснокислых солей, вытяжку переносят в стакан и после

ее нейтрализации осаждают уксуснокислою солью; нейтрализация производится аммиаком или содою, а осаждение соответственно или уксусно-аммонийною, или уксусно-натриевою солью; нейтрализация содою и осаждение уксуснокислым натрием применяется тогда, когда в фильтрате от полуторных окислов предполагается определение марганца; когда же такового определения не имеется в виду, то предпочтительно нейтрализовать аммиаком и осаждать уксуснокислым аммонием, так как при этом нейтрализация менее кропотлива и получающийся осадок основных уксуснокислых солей железа и алюминия легче промывается [1]).

Обычно описываемый способ нейтрализации и осаждения: прибавление аммиака или соды до появления неисчезающей мути, растворение этой мути каплей разведенной соляной кислоты, а затем прибавление уксуснокислой соли — дает очень часто при почвенном анализе неудовлетворительные результаты (объясняется это высоким содержанием полуторных окислов сравнительно с содержанием кальция и магния, вследствие чего в берущейся навеске получается обильный осадок от уксуснокислых солей, продолжительная фильтрация и промывание в сильно кислой среде, а в результате прохождение железа в фильтрат). Предлагаемый нами ниже способ в отношении полноты отделения полуторных окислов от кальция и магния дает вполне удовлетворительные результаты.

К взятому для анализа объему вытяжки прибавляют аммиака или соды до полной нейтрализации минеральной кислоты (проба лакмусовой бумажкой), что наступает лишь после выпадения осадка полуторных окислов; при нейтрализации содою для определения этого момента следует подогревать жидкость для удаления углекислоты, мешающей испытанию лакмусовою бумажкою; нейтральную или слабо щелочную жидкость подкисляют уксусной кислотой до ясно кислой реакции (испытание лакмусовой бумажкой); избытка уксусной кислоты, однако, надо избегать. Подкислив жидкость, прибавляют 15 — 25 *куб. см* 10%-го раствора уксуснокислого аммония или натрия и на го-

[1]) Нужно иметь в виду, что если маргаиец имеется и он не выделен, то осадки щавелевокислого кальция и особеино фосфорнокислого магния загрязняются им.

релке доводят жидкость до кипения; кипячение продолжают минуты две [1]), после чего приступают к фильтрации [2]). Фильтрация выпавшего осадка производится через быстро фильтрующие воронки с длинною трубкою (наиболее подходят воронки с диаметром в 6 *см*), с фильтром из бумаги № 597 или 589_1 Schl. u. Sch.; фильтрующая жидкость должна все время поддерживаться в горячем состоянии (при охлаждении происходит растворение осадка), для чего покрытые стеклами стаканы с осадком должны все время находиться на кипящей бане. При правильном осаждении и подходящих воронках, фильтрация идет настолько быстро, что в подогревании самих воронок нет надобности. По окончании фильтрации стаканы и осадок на фильтре промываются горячей водою [3]), содержащей немного уксуснокислого аммония или натрия. Если осадок сильно пристал к стенкам стакана, то, промыв раза два стакан, растворяют приставшее возможно меньшим числом капель соляной кислоты и осаждают несколькими каплями аммиака или соды. В виду того, что долгое промывание основных уксуснокислых солей железа и алюминия опасно (ослизнение и растворение), мы его заканчиваем еще до удаления хлоридов, а именно тогда, когда в промывных водах щавелевокислый аммоний после прибавления аммиака и кипячения покажет отсутствие кальция.

По окончании промывания главная масса осадка смывается с фильтра в стакан возможно малым количеством воды, здесь она растворяется при нагревании соляной кислотой (10%), и полученный раствор пропускается через тот

[1]) Более продолжительное кипячение ведет часто к ослизнению осадка, что весьма затрудняет фильтрацию и промывание и часто является причиной неудачного определения.

[2]) При таких условиях работы осаждение лишь в очень редких случаях бывает неудачно, в громадном же большинстве случаев получающийся осадок быстро падает на дно, а жидкость над ним бесцветна; вместе с тем исследование осадка показало нам, что при этом способе осадок задерживает лишь трудно уловимые следы кальция и во всяком случае не больше, чем при обычном способе, когда нейтрализуют лишь до появления мути.

[3]) Рекомендуем сейчас после окончания фильтрации сначала промыть раза 2—3 осадок на фильтре, приливая каждый раз возможно горячей воды тонкой и сильной струей из промывалки, чтобы сбить осадок со стенок фильтра и придать ему комковатую структуру; и после этого уже приступать к промыванию стакана.

же фильтр в мерную колбу в 250 или 200 *куб. см* емкости; промыв стакан и фильтр горячей слабой соляной кислотой и охладив содержимое колбы, дополняют ее водою до черты. Быстрое растворение осадка основных уксуснокислых солей железа и алюминия достигается еще следующим способом: фильтр с осадком переносится в фарфоровую чашечку и обрабатывается соляной кислотой при нагревании; раствор фильтруют через новый фильтр, вставленный в ту же воронку. Или же поступают так: главную массу осадка полуторных окислов снимают с фильтра стеклянной палочкой в фарфоровую чашечку, растворяют этот осадок в чашечке 10%-ой соляной кислотою при нагревании и сливают раствор в мерную колбу (200—250 *куб. см* емкости). Затем в ту же чашечку смывают возможно полно с фильтра оставшийся на нем осадок помощью промывалки с горячей водой, подкисленной соляной кислотой, растворяют содержимое чашки нагреванием и прибавлением соляной кислоты и фильтруют в ту же мерную колбу через тот же фильтр; фильтр и чашку промывают горячей водой, подкисленной соляной кислотою.

Если способ неполной нейтрализации перед прибавлением уксуснокислых солей часто приводит к неполному отделению железа, то вышепредлагаемый способ может привести, при недостаточно осторожном к нему отношении, к другому нежелательному явлению: к увлечению кальция и марганца осадком полуторных окислов; чтобы избежать этого, необходимо тщательно следить за реакцией жидкости перед прибавлением уксуснокислых солей (особенно существенно это при нейтрализации содою; тут необходимо убедиться, что жидкость кисла от уксусной кислоты, а не от неудаленной еще углекислоты, — *обязательная проба реакции жидкости перед фильтрацией*). Наши исследования показывают, что в том случае, когда жидкость перед прибавлением уксуснокислой соли ясно кислая и содержимое основательно перемешано, то даже при почвах очень богатых углесолями удается количественно отделить известь от полуторных окислов; что же касается марганца, то отделение его при этом способе для наших обычных почв, в которых содержание MnO составляет лишь несколько десятых процента, при аккуратной работе также полное; но

в почвах с очень большим содержанием MnO этот способ может давать и неудовлетворительные результаты. Впрочем, необходимо отметить, что в этих случаях часто и при способе осаждения полуторных окислов с неполной нейтрализацией часть марганца увлекается осадком. В виду этого мы советуем всегда испытывать осадок полуторных окислов на марганец (при сплавлении его с содою и селитрою получается в присутствии марганца зеленого цвета сплав); если марганец обнаруживается, то осадок уксуснокислых солей железа и алюминия растворяется и осаждение уксуснокислым натрием повторяется.

Солянокислый раствор полуторных окислов, доведенный до 250 или 200 *куб. см*, разделяется на две части: в одной (125 или 100 *куб. см* = 1,25 или 1,0 *г* почвы) определяется сумма $Fe_2O_3 + Al_2O_3 + P_2O_5$, а в другой (100 *куб. см* = 1 *г* почвы) — Fe_2O_3.

Определение суммы $Fe_2O_3 + Al_2O_3 + P_2O_5$ осаждением ее аммиаком из раствора уксуснокислых солей Fe и Al (анализ первой порции раствора).

125 *куб. см* солянокислого раствора уксуснокислых солей железа и алюминия переносятся в стакан; к жидкости прибавляют *возможно малый избыток* аммиака (нейтрэлизацию эту хорошо производить в присутствии нескольких капель метил-оранжа, как индикатора) и кипятят; так как гидроокись алюминия растворима в избытке аммиака, то кипячение следует вести до удаления излишка аммиака (при некотором навыке этот момент легко улавливается по особому, неаммиачному запаху горячей жидкости); после кипячения горячую жидкость фильтруют через беззольный легко фильтрующий фильтр (№ 589_1), применяя быстро фильтрующую воронку (рекомендуются воронки с длинными трубками) и поддерживая все время фильтруемую жидкость в горячем состоянии; промывают горячей водой, содержащей *следы* аммиака до тех пор, пока промывные воды перестанут показывать реакцию на хлор-ион. Аммиак должен прибавляться к промывающей воде очень осторожно, так как при самом небольшом его избытке в фильтрат будет переходить алюминий,—всего 1—2 капли на литр воды. Промытый осадок высушивается на фильтре и переносится с фильтром во взвешенный прокаленный платиновый тигель; фильтр в тигле озоляется на слабом огне горелки,

после чего содержимое тигля сильно прокаливается; тигель с содержимым, по охлаждении в эксикаторе, взвешивается. Полученный вес осадка даст сумму $Fe_2O_3 + Al_2O_3 + P_2O_5$ во взятой навеске почвы.

Методы определения железа.

1. Определение железа (анализ 2-ой порции раствора) титрованием перманганатом закиси железа в сернонислом растворе.

100 *куб. см* солянокислого раствора уксуснокислых солей железа и алюминия переносят в стакан и осаждают полуторные окислы избытком аммиака (избытка аммиака в данном случае опасаться нечего, так как определяемая окись железа в избытке аммиака не растворима); кипятят и в горячем состоянии отфильтровывают через быстро фильтрующий фильтр. Стакан и осадок тщательно промывают горячей водой, содержащей немного аммиака, до полного удаления хлора; избытка аммиака, прибавляемого к промывающей воде, здесь опасаться также нечего. Промыв осадок, растворяют его в мерную колбу емкостью в 200 — 250 *куб. см* горячей 5%-ой серной кислотою.

Вместо осаждения и всего дальнейшего можно поступать таким образом: берущийся объем солянокислого раствора выпаривают в фарфоровой чашке с избытком серной кислоты до полного удаления хлора, для чего обычно достаточно выпарившуюся, насколько возможно, жидкость разбавить водою и снова выпарить и повторить то же еще раз или два; после этого жидкость из чашки переносят в мерную колбу.

К полученному тем или другим способом сернокислому раствору прибавляют еще серной кислоты (около 5 *куб. см* концентрированной) и, разбавивши жидкость так, чтобы ее набралось около половины колбы, восстанавливают цинком окись железа в закись, заткнувши колбу каучуковой пробкой с бунзеновским клапаном; для ускорения восстановления в колбу бросают кусок платиновой проволоки, а жидкость подогревают.

Применяющийся цинк (Zincum metall. puriss.) должен быть испытан на чистоту следующим образом: растворяют в колбочке, снабженной бунзеновским клапаном, 10 *г* цинка

в смеси 60 *куб. см* воды и 15 *куб. см* хим. чистой концентрированной серной кислоты (уд. в. 1,84); по растворении цинка не должно оставаться черных хлопьев; к полученному раствору прибавляют по каплям 0,1 норм. раствора марганцевокислого калия; до появления ясно розовой окраски должно пойти не больше 0,1 *куб. см* хамелеона. Применяющаяся серная кислота должна быть также испытана на примеси, восстанавливающие марганцевокислый калий; содержать таковых она, конечно, не должна.

Когда восстановление окиси железа в закись в анализируемом растворе закончено (капля жидкости с раствором роданистого калия или аммония не должна окрашиваться в красный цвет) и весь цинк растворился, колбу дополняют водою до черты, закрывают каучуковой пробкой, тщательно перемешивают содержимое и берут определенные порции (величина которых зависит от ожидаемого содержания железа) в стакан и титруют установленным раствором марганцевокислого калия; мы обычно употребляем для этого раствор марганцевокислого калия, один *куб. см* которого соответствует около 4—5 *мг* окиси железа (в литре такого раствора содержится 1,5—2 *г* $KMnO_4$; раствор приблизительно 0,05 норм.).

Марганцевокислый калий окисляет сернокислую закись железа, находящуюся в титруемом растворе, в сернокислую окись железа, согласно уравнению:

$$10FeSO_4 + 2KMnO_4 + 8H_2SO_4 = 5Fe_2(SO_4)_3 + 2MnSO_4 + K_2SO_4 + 8H_2O,$$

при чем сам марганцевокислый калий, раскисляясь, распадается, и потому, пока в жидкости имеется еще закись железа, окраска, сообщаемая жидкости приливаемым раствором марганцевокислого калия, исчезает; как только вся закись железа будет окислена в окись, — первая избыточная капля раствора марганцевокислого калия вызовет неисчезающую красную окраску; тогда, значит, титрование закончено.

Вычисление количества Fe_2O_3 на основании объема раствора марганцевокислого калия, пошедшего на титрование закиси железа, производится следующим образом: так как согласно вышеприведенному уравнению 1,0 норм. раствор

$KMnO_4$ соответствует раствору соли закиси железа, содержащему в литре грамм-молекулу FeO_2, то, значит, он соответствует такому раствору соли окиси железа, который содержит полграмм-молекулы Fe_2O_3, т. е. 79,84 *г* Fe_2O_3; поэтому, если на титрование взятого нами объема жидкости пошло *v куб. см* *N* нормального раствора марганцевокислого калия, то содержание Fe_2O_3 в *г* во взятом объеме жидкости будет равно:

$$v \cdot \frac{79{,}84 \cdot N}{1000}.$$

Приготовление титрованного раствора марганцевокислого калия. Приготовляют раствор марганцевокислого калия несколько более концентрированный, чем нужно (в литре 0,1 норм. раствора перманганата содержится $^1/_{50}$ грамм-молекулы MnO_4K, т. е. 3,1606 *г*); раствор оставляют в хорошо закрытой стклянке на 2 недели, чтобы все содержащиеся в воде восстанавливающие вещества (аммиак, органические соединения и т. п.) успели прореагировать с марганцевокислым калием и не изменяли в дальнейшем титр раствора. По прошествии этого времени устанавливают титр раствора. Установку титра проще всего произвести по щавелевой кислоте; но последняя должна быть для этого очищена и обезвожена. Очистку производят по Winkler'y (см. Treadwell. Курс аналитической химии, Одесса, т. II, стр. 371) перекристаллизацией из солянокислого раствора. Для установки титра 0,1 норм. раствора марганцевокислого калия отвешивают во взвешенные сушильные стаканчики около 0,2 *г* очищенной щавелевой кислоты в каждый и просушивают при 60° (около) не меньше 6 часов, после чего точно взвешивают; из стаканчика щавелевую кислоту переносят в стакан, растворяют примерно в 25 *куб. см* воды, приливают 10 *куб. см* разведенной серной кислоты (1 : 4), нагревают до 40 — 50° и титруют устанавливаемым раствором перманганата до появления неисчезающей красной окраски. Зная количество взятой безводной щавелевой кислоты (*a*), количество ее же в литре точного 0,1 норм. раствора (4,5 *г*) и число *куб. см* *v* раствора марганцевокислого калия; ушедших на титрование, определяют титр последнего (*N*) по формуле в нормальных единицах:

$$N = 0{,}1 \times \frac{a \cdot 1000}{v \cdot 4{,}5}.$$

Примечание 1. A. Leclere (An. chim. anal. appl. 1913, стр. 407) рекомендует производить восстановление солей окиси железа следующим образом: к раствору соли прибавляют зернистого цинка, серной кислоты (1 — 2 *куб. см* на 100 *куб. см* жидкости) и 2 — 3 *г* сернокислого аммония (двойная сернокислая соль закиси железа и аммония очень постоянна в кислой среде); бросают в жидкость кусок платиновой проволоки, закрывают колбу маленькой воронкой и ставят на кипящую баню; в течение часа достигается полное восстановление. Если цинк не весь растворится, то отфильтровывают через стеклянную вату и промывают. Насколько могу судить по нескольким определениям, сделанным мною по этому способу параллельно с обычным, метод Leclere точен и удобен.

Примечание 2. Для определения железа титрованием его закиси раствором перманганата рекомендуется брать новую порцию раствора полуторных окислов потому, что полуторные окислы, осажденные из первой порции, вообще очень трудно растворяются после прокаливания. По Krieger'y (Chem. Zeit. T. 35, 1911 г., стр. 1054), растворения прокаленного Fe_2O_3 легко достичь, если поступать следующим образом: к прокаленной смеси окиси железа и окиси алюминия (без предварительного размельчения), прибавляют 25 *куб. см* концентрированной серной кислоты и 25 *куб. см* воды; смесь нагревают на сетке до кипения; минут через 5 — 15 окись железа вполне растворяется, окись же алюминия или не растворяется вовсе, или же только отчасти. По охлаждении к жидкости прибавляют 50 *куб. см* воды, восстанавливают окись железа цинком и титруют перманганатом.

Другие способы восстановления окисного железа в закисное.

У нас в почвенных лабораториях применяется для восстановления окиси железа в закись в растворе полуторных окислов почти исключительно описанный выше способ действия на окисную соль железа цинком. Но, кроме этого способа, в химии имеются еще и другие, пригодность которых

для почвенного анализа было бы очень желательно исследовать; на некоторых из них мы сейчас и остановимся.

1. Восстановление окиси железа в закись по Hoenig'у [1]) металлическим серебром.

Для восстановления окиси железа в закись, кроме цинка, можно применять металлический магний и алюминий употребление этих трех металлов имеет свои неудобства: 1) все они несвободны от железа, и этим вносится ошибка в определение, требующая введения поправки; 2) в виду необходимости этой поправки восстановление приходится продолжать до полного растворения взятого металла. Ниже мы приводим метод, разработанный Hoenig'ом, в котором восстановителем является металлическое серебро, свободное от железа, и потому в этом методе нет надобности ждать полного растворения серебра, и титровать закисное железо можно тотчас же по окончании восстановления. Восстановление серебром происходит в солянокислом растворе; цифры автора метода показывают, что, прибавляя в этом случае обезвреживающий вредное влияние хлориона реактив (смесь сернокислого марганца, фосфорной и серной кислоты, см. стр. 110), получают при титровании вполне точные результаты.

Определенный объем солянокислого раствора, содержащий не более 0,4 *г* Fe, переносится в соответствующую мерную колбу; прибавляют 3—4 *г* порошка серебра или лучше „электролитсеребра" (фирма G. A. Scheid, Вена), нагревают до кипения и кипятят до исчезновения желтой окраски; после этого разводят кипящей водою, дают остыть, дополняют до метки водою, взбалтывают и оставляют осесть. Определенный объем полученного раствора переносят в стакан для титрования, в который предварительно прилито 100 *куб. см* воды и 25 *куб. см* раствора, содержащего сернокислый марганец и фосфорную кислоту (обесцветив раствор 1—2 каплями раствора марганцевокислого калия), и титруют закисное железо установленным раствором марганцевокислого калия до появления неисчезающей розовой окраски.

[1]) *A. Hoenig.* Ztschr. f. anal. Chem. T. 54, 1915 г., стр. 441.

Применяющийся для обезвреживания хлора раствор сернокислого марганца и фосфорной кислоты готовится след. образом: растворяют 170 *г* сернокислого марганца ($MnSO_4 \cdot 5H_2O$) в воде, прибавляют 400 *куб. см* фосфорной кислоты (H_3PO_4, уд. в. 1,7) и 340 *куб. см* серной кислоты (уд. в. 1,8) и разводят водой до 2,5 литра.

Оставшееся в мерной колбе неокислившееся серебро может быть выделено и снова употреблено на восстановление; для этого остаток в колбе сначала промывается водою, а затем обрабатывается разведенным аммиаком для растворения хлористого серебра; остающееся серебро промывается водою, кипятится с разведенной серной кислотой, снова промывается водою и высушивается.

2. Восстановление окиси железа в закись амальгамой кадмия.

J. H. Capps и O. W. Boies [1]) рекомендуют восстановление окиси железа в закись в сернокислом растворе помощью *амальгамы кадмия*, легко и быстро восстанавливающей без выделения водорода.

3. Восстановление окиси железа в закись по Zimmermann'y и Reingardt'y посредством хлористого олова [2]).

Хлористое олово легко и быстро восстанавливает при нагревании хлорное железо, согласно уравнению:

$$SnCl_2 + 2\,FeCl_3 = SnCl_4 + 2\,FeCl_2.$$

К раствору соли окиси железа следует прибавить хлористое олово в *небольшом избытке* и осадить его по окончании восстановления небольшим количеством раствора сулемы:

$$SnCl_2 + 2\,HgCl_2 = SnCl_4 + Hg_2Cl_2 \text{ (осадок)}.$$

Ход анализа: 20 *куб. см* солянокислого (1 : 1) раствора соли окиси железа нагревают до кипения и, удалив горелку,

---

[1]) *J. H. Capps* and *O. W. Boies*. Journ. of physiol. Chem. T. 19, стр. 65.

[2]) См. *Тредвелл*. Курс аналитической химии. Т. 2, книга 2. Изд. 2-ое ГИЗа 1927 г., стр. 95.

приливают раствор хлористого олова (250 *г* $SnCl_2$ растворяют в 200 *куб. см* концентрированной соляной кислоты и раствор разбавляют водой до 2 литров) по каплям до обесцвечивания. Прибавляют затем холодной воды до объема 100 *куб. см*, а через 2 мин. — 10 *куб. см* раствора хлорной ртути (насыщенный раствор самой чистой продажной $HgCl_2$). Разбавляют затем примерно до 500 *куб. см*, прибавляют 6 — 8 *куб. см* раствора Zimmermann'a и Reingardt'a (см. ниже) для обезвреживания соляной кислоты и титруют установленным раствором марганцевокислого калия.

2. Титрование перманганатом солей закиси железа в солянокислом растворе по Zimmerman'y-Reingardt'y [1].

Титрование марганцевокислым калием закиси железа в солянокислом растворе дает неточные, а именно преувеличенные результаты, так как при этом одним из промежуточных продуктов реакции вызывается окисление соляной кислоты до хлора; если в реагирующей среде имеется много соли закиси марганца (лучше всего $MnSO_4$), то соляная кислота не окисляется и потому не мешает определению железа. Для определения закиси железа в солянокислом растворе поступают следующим образом.

К солянокислому раствору соли закиси железа прибавляют 6 — 8 *куб. см* раствора Zimmerman'a-Reingardt'a, разбавляют прокипяченной водой до 500 *куб. см* и титруют установленным раствором марганцевокислого калия. Раствор Zimmerman'a-Reingardt'a готовится так: 67 *г* кристаллического $MnSO_4 \cdot 4aq$ растворяют в 500 — 600 *куб. см* воды, прибавляют 138 *куб. см* фосфорной кислоты [2] уд. в. 1,7 и 130 *куб. см* серной кислоты уд. в. 1,82, а затем доводят до литра.

3. Определение закиси железа титрованием установленным раствором четырехвалентного сернокислого церия.

В настоящее время разрабатываются вопросы применения сернокислого четырехвалентного церия, $Ce(SO_4)_2$, к объемному, оксидиметрическому анализу. Соединение это отличается сильной окисли-

---

[1]) См. *Тредвелл.* Курс аналитической химии. Изд. 2-ое, ГИЗа. 1927, Т. II, кн. 2, стр. 91 — 93.

[2]) Фосфорная кислота уничтожает желтую окраску образующегося хлорного железа, мешающую точному определению конца реакции.

тельной способностью, и при его восстановлении может получаться только один продукт — $Ce_2(SO_4)_3$, согласно реакции:

$$Ce++++ \longrightarrow Ce+++.$$

Разработанная уже методика применения сернокислого церия к определению железа и кальция может быть, повидимому, с успехом использована при почвенном анализе.

Приготовление соли $Ce(SO_4)_2$ [1]. Раствор сернокислого церия для титрования может быть приготовлен из различных имеющихся в продаже соединений церия, но химически чистые соли этого элемента (сернокислый церий, двойная азотнокислая соль церия и аммония) очень дороги; один литр 0,1 N раствора из них обходится в Соед. Штатах Сев. Америки в 85 центов, между тем как из имеющейся в продаже сырой щавелевоцериевой соли реактив обходится всего в 10 ц. Хотя имеющиеся в этом препарате примеси (другие редкие земли) не вредят титрованию, но он содержит всего 48% CeO_2, а для приготовления раствора лучше брать реактив с более высоким содержанием церия.

Для концентрирования церия в смеси редких земель Willard и Joung применяли видоизмененный перманганатный способ Roberts'a [2].

Раствор азотнокислых солей, разбавленный значительно водой, нагревают до кипения, механически взбалтывают и обрабатывают раствором соды до появления небольшого неисчезающего осадка. Растворяют последний азотной кислотой, прибавляя по каплям, и к кипящей жидкости приливают раствор, содержащий в литре 0,25 мол. марганцевокислого калия и 1 мол. углекислого натрия, до тех пор, пока не получится ясный избыток перманганата. При этом весь церий осаждается в виде двуокиси церия вместе с некоторыми другими окисями редких земель. Полученные окиси выделяют, растворяют в соляной кислоте и осаждают в виде щавелевокислых солей. Осадок щавелевокислых

---

[1]) *H. H. Willard* and *Ph. Joung*. Ceric Sulfate as a Volumetric Oxidizing Agent. I., Preparation and Standardization of Solutions. Determination of Calcium. Journ. Amer. Chem. Soc. Vol. 50, 1928, № 5, стр. 1322

[2]) Amer. Journ. Sci. Vol. 31, 1911, стр. 350.

солей прокаливанием при 600 — 625° в течение 10 час. переводят в окислы. Прокаленные таким образом окислы содержат до 85% CeO_2. Растворяют в серной кислоте уд. в. 1,5, для чего ко взятому количеству окисей приливают серной кислоты уд. в. 1,5 в таком количестве, чтобы образовавшийся раствор имел бы концентрацию 0,5 — 1,0 мол. Эту смесь окисей и серной кислоты нагревают при 125° — 130° и механически взбалтывают до тех пор, пока светлый розово-коричневый цвет окисей не перейдет через глубокий красный в ярко-желтый. Тогда содержимое разбавляют водой до объема, почти соответствующего 0,1 норм. раствору, нагревают в течение часа при 75 — 80° при механическом взбалтывании и отфильтровывают горячим от небольшого нерастворившегося остатка.

Приготовленный таким образом раствор сернокислого церия не изменял свою нормальность по крайней мере в течение трехмесячного хранения (продолжительность произведенного опыта).

Установка титра раствора сернокислого церия. Титр может быть точно установлен по титрованному горячему раствору щавелевокислого натрия, содержащему серную, соляную или хлорную кислоту; реакция идет по уравнению:

$$Na_2C_2O_4 + 2Ce(SO_4)_2 = Na_2SO_4 + 2CO_2 + Ce_2(SO_4)_3.$$

Конец титрования определяется или потенциометрически (электродная система: хлористое серебро—платина; электрод—хлористое серебро в 0,1 норм. растворе хлористого калия, помещается прямо в титруемую жидкость), или по изменению окраски бесцветного раствора щавелевокислого натра в желтый, улавливаемый глазом в присутствии такого же объема чистой воды уже при избытке 0,05 *куб. см* 0,1 норм. раствора сернокислого церия.

Для установки титра авторы брали от 20 до 80 *куб. см* титрованного 0,1 норм. раствора щавелевокислого натрия, подкисляли серной или соляной кислотой, разводили водой до 100 — 300 *куб. см*, нагревали почти до кипения и титровали устанавливаемым раствором сернокислого церия.

Титрование соли закиси железа сернокислым церием [1]). Для титрования закисное железо может быть получено восстановлением окисного железа в солянокислом растворе помощью хлористого олова или в сернокислом растворе помощью алюминия или цинка.

В первом случае авторы поступают следующим образом. К 20 *куб. см* раствора, содержащего около 0,3 *г* железа и 5 *куб. см* соляной кислоты уд. в. 1,18, прибавляют хлористого олова и производят восстановление обычным путем (см. стр. 105). Раствор после этого охлаждается, разбавляется до 150 *куб. см*, и к жидкости прибавляют 10 *куб. см* насыщенного раствора сулемы, а затем титруют установленным раствором $Ce(SO_4)_2$ (0,1 норм.), определяя конец титрования или потенциометрически, или индикаторным методом при посредстве дифениламина (0,1%-и раствор), как индикатора. Реакция протекает по уравнению:

$$2\,FeSO_4 + 2\,Ce(SO_4)_2 = Fe_2(SO_4)_3 + Ce_2(SO_4)_3.$$

В последнем случае (при титровании с индикатором) перед титрованием к жидкости прибавляют 15 *куб. см* фосфорной кислоты уд. веса 1,37. На указанное количество жидкости 0,1%-го раствора дифениламина прибавляют 0,8 *куб. см* Дифениламин не окрашивает жидкости; она остается бесцветной и при прибавлении раствора $Ce(SO_4)_2$, пока весь четырехвалентный церий переходит в трехвалентный; при малейшем же избытке прибавленного раствора сернокислого церия жидкость окрашивается в глубокий пурпуровый цвет.

4. Объемное определение закиси железа посредством иодноватоиисдого калия [2]).

Означенный метод предложен Heisig'ом в двух модификациях

1-ая модификация. Принцип этой модификации виден из протекающих при этом определении реакций:

---

[1]) *H. H. Willard* and *Ph. Joung* Ceric Sulfate as a Volumetric Oxidizing Agent. II. Determination of Iron. Journ. Amer Chem. Soc Vol. 50, 1928, № 5, стр. 1334

См. также *N. H. Furmann.* Application of Ceric Sulfate in Volumetric Analysis. Journ of Amer. Chem Soc. Vol 50, 1928, № 3, стр. 755. В этой работе разрабатывается методика определения закиси железа и щавелевой кислоты исключительно физико-химическим титрованием, а именно потенциометрическим.

[2]) *C. B Heisig* Volumetric Determination of Ferrous Jon by means of Potassium Jodate Journ. of Amer. Chem. Soc. V. 50, 1928, № 6, стр. 1687.

1) $2Fe^{\cdot\cdot} + 2JCl + HCl \longrightarrow J_2 + 2Fe^{\cdot\cdot\cdot} + 2Cl' + HCl$;
2) $2J_2 + KJO_3 + 6HCl \longrightarrow KCl + 5JCl + 3H_2O$.

Определение ведется таким образом. Жидкость, содержащую закись железа, помещают в эрленмейеровскую колбу с притертой стеклянной пробкой, прибавляют 6 *куб. см* раствора хлористого иода и 6 *куб. см* четыреххлористого углерода, а затем достаточное количество соляной кислоты, чтобы окончательный объем жидкости содержал по крайней мере 12% хлористого водорода (т.-е. 50% концентрированной соляной кислоты по объему).

Когда смесь охладится, прибавляют установленный раствор иодноватокислого калия, тщательно перемешивая содержимое колбы после каждого прибавления. Титрование закончено, когда фиолетовый цвет слоя четыреххлористого углерода исчезнет вследствие окисления всего освободившегося иода в хлористый иод. Конец титрования сопровождается изменением оранжевого цвета водного слоя жидкости в желто-лимонный.

Титрованный раствор иодноватокислого калия (0,1 или 0,05 норм.) готовится из дважды перекристаллизованного из горячей воды и высушенного затем в течение часа при 120 — 140° химически чистого иодноватокислого калия.

Раствор хлористого иода готовится так: 10 *г* чистого иодистого калия и 6,44 *г* чистого иодноватокислого калия растворяют в 75 *куб. см* воды и прибавляют 75 *куб. см* концентрированной соляной кислоты и 5 *куб. см* четыреххлористого углерода. Если четыреххлористый углерод после сильного взбалтывания жидкости не окрасится в слабо-розовый цвет, то прибавляют раствора иодистого калия, пока в четыреххлористом углероде не появятся признаки присутствия в жидкости небольшого количества свободного иода. Если, обратно, четыреххлористый углерод окажется интенсивнее окрашен, чем в слабо розовый цвет, прибавляют раствора иодноватокислого калия.

2-ая модификация. Принцип ее виден из реакций, протекающих при ней:

1) $4Fe^{\cdot\cdot} + KJO_3 + 6HCl \longrightarrow 4Fe^{\cdot\cdot\cdot} + KCl + JCl + 4Cl' + 3H_2O$;
2) $KJO_3 + 2KJ + 6HCl \longrightarrow 3KCl + 3JCl + 3H_2O$.

Ход определения по этой модификации таков. К раствору закиси железа в слабой серной кислоте (2 *куб. см*

концентрированной серной кислоты на 500 *куб. см* раствора) прибавляют избыток иодноватокислого калия, затем соляной кислоты и четыреххлористого углерода и титруют избыток иодноватокислого калия установленным раствором иодистого калия. Этот раствор устанавливается по иодноватокислому калию

Метод Heisig'a для нас интересен особенно тем, что, по исследованиям его автора, присутствие многих органических веществ (уксусная, муравьиная, винная кислота, этиловый спирт, формалин, фильтровальная бумага) не мешает определению.

Во всех вышеописанных методах определения железа в почве мы имели дело с двумя отдельными операциями: во-первых, соль окиси железа восстанавливалась в соль закиси, и, во-вторых, в полученном растворе соли закиси железа количество железа определялось титрованием установленным раствором окислителя. Теперь мы опишем методы, основанные на иных принципах. Исследование и применение их к почвенному анализу было бы весьма желательно.

5 Иодометрический метод определения железа. Способ применим непосредственно как к сернокислым, так и солянокислым и водным почвенным вытяжкам; основан на том, что

$$FeCl_3 + KJ = FeCl_2 + KCl + J.$$

К солянокислой вытяжке (без предварительного отделения полуторных окислов от других металлов) прибавляют избыток иодистого калия; выделившийся иод оттитровывают установленным раствором (0,1 норм.) серноватисто кислого натрия до полного обесцвечивания раствора; при этом приходится прибавлять избыток реактива, который определяется обратным титрованием жидкости, в присутствии крахмального клейстера, установленным раствором (0,1 норм.) иода до появления синей окраски.

В азотнокислых и уксуснокислых почвенных вытяжках метод дает неправильные результаты. См. *К. Кревс*, Ж. Оп. Агр. Т XVIII, 1917 г., стр. 62.

Приготовление титрованных растворов для этого метода. 1) 0,1 норм. (24,82 г $Na_2S_2O_3 . 5\,aq$ в литре) раствор серноватисто-

стокислого натра приготовляется следующим образом: около 125 *г* соли растворяют в 5 литрах дестил. воды и через 2 недели (чтобы вся содержащаяся в воде углекислота успела прореагировать с серноватистокислым натрием) устанавливают титр раствора помощью титрованного раствора марганцевокислого калия: в стакан помещают около 2 *г* чистого иодистого калия, растворяют в возможно малом количестве воды, прибавляют 5 *куб. см* соляной кислоты (1 : 5), после чего точно приливают из бюретки определенный объем 0,1 норм. раствора марганцевокислого калия (напр., 20 *куб. см*); при этом выделяется иод в количестве точно равном его количеству в 20 *куб. см* 0,1 норм. раствора иода. Выделившийся иод титруют из бюретки устанавливаемым раствором серноватистокислого натрия, приливая последний сначала до тех пор, пока жидкость не окрасится в очень слабый желтый цвет, а затем, прибавив к жидкости 2 — 3 *куб. см* крахмального клейстера, продолжают титрование до полного обесцечивания раствора.

2) 0,1 норм. раствор иода: в литровой колбе растворяют 20 — 25 *г* чистого иодистого калия в возможно меньшем количестве воды, прибавляют около 12,7 *г* чистого продажного иода, взбалтывают до полного растворения и доводят содержимое колбы дестиллированной водой до метки. Титр полученного раствора иода точно устанавливают титрованием установленным 0,1 норм. раствором серноватистокислого натра; при этом поступают совершенно так же, как выше описано при установлении титра серноватистокислого натра по иоду, выделившемуся из иодистого калия под действием марганцевокислого калия.

3) Крахмальный раствор. Лучше всего пользоваться имеющимся в продаже препаратом *Zulkowsk*'ого; небольшую его порцию растворяют в воде.

6. Способ определения железа титрованием окиси железа хлористым оловом в присутствии метиленблау [1]).

Метод основан на восстановлении метиленблау хлористым оловом в присутствии 10%-й соляной кислоты. К солянокислому раствору хлорного железа, содержащему 10% свободной соляной кислоты, прибавляют несколько капель 1,0% — 1,2%-го

[1]) *C. Russo*. Gazz. Chem. Ital. T. 44, стр. 1.

раствора метиленблау и кипятят до полного удаления воздуха. Затем к раствору, окрашенному в зеленый цвет, прибавляют установленного раствора хлористого олова (около 0,2 нормального) до изменения окраски в синюю; кипятят снова и дальше прибавляют хлористого олова по каплям, пока синяя окраска не посветлеет; кипячение повторяется еще раз, после чего титрование доводится до конца. Количество истраченного на титрование хлористого олова даст содержание окиси железа: 1 *куб. см* 0,2 норм. раствора $SnCl_2$ соответствует 0,01597 *г* Fe_2O_3.

В растворе после титрования все железо будет находиться в закисной форме; если его окислить перекисью водорода, то титрование хлористым оловом можно опять повторить.

Комбинацией этого метода с методом титрования раствором марганцевокислого калия можно точно и быстро определить в отдельности количества окисного и закисного железа в растворе, содержащем их смесь.

7. Определение окисного железа по Фрезениусу[1]) титрованием хлористым оловом.

Принцип метода. Горячий солянокислый раствор окиси железа титруют до обесцвечивания установленным раствором хлористого олова; так как при этом всегда приливается небольшой избыток хлористого олова, то количество избыточно прибавленного $SnCl_2$ определяется обратным титрованием раствором иода (в присутствии небольшого количества раствора крахмала).

Реактивы, необходимые для этого определения.

1) *Солянокислый раствор соли окиси железа* точно известного содержания (в 50 *куб. см* — 0,5 *г* Fe).

2) *Солянокислый раствор хлористого олова* около 0,5 норм. Титр его должен быть установлен по раствору окиси железа известного содержания (реактив 1). Установленный раствор хлористого олова должен храниться защищенным от воздуха в стклянке, соединеннои с одной стороны с бюреткой, а с другой стороны с аппаратом Киппа, выделяющим углекислоту.

---

[1]) См. *Тредвелл.* Курс аналитической химии. Т. II, книга 2, 2-ое изд. ГИЗа, 1927, стр. 175.

3) *Раствор иода* примерно 0,1 норм. Должно быть установлено соотношение между ним и раствором хлористого олова (реактив 2); для этого 2 *куб. см* раствора хлористого олова (2) разводят водой до 60 — 70 *куб. см*, прибавляют немного раствора крахмала и титруют раствором иода до появления синего окрашивания.

Зная соотношение между реактивами 2 и 3, устанавливают титр реактива 2 по раствору соли окиси железа известного содержания (реактив 1): 50 *куб. см* этого раствора нагревают до кипения, прибавляют раствора хлористого олова (2) до обесцвечивания, быстро охлаждают в холодной воде и обратно титруют раствором иода в присутствии крахмала, как индикатора.

Ход анализа. Испытуемый солянокислый раствор окиси железа нагревают до кипения, прибавляют реактива 2 до обесцвечивания, охлаждают и обратно титруют избыток прибавленного реактива раствором иода в присутствии крахмала. Количество *куб. см* хлористого олова, пошедшее для обесцвечивания раствора соли окиси железа, без числа *куб. см* хлористого олова, соответствующего числу *куб. см* раствора иода, пошедшего на обратное титрование, даст число *куб. см* хлористого олова, соответствующее содержанию окиси железа в испытуемом растворе.

Если 1 *куб. см* раствора $SnCl_2$ (2) соответствует m *г* Fe_2O_3, а 1 *куб. см* раствора иода (3) — n *куб. см* раствора $SnCl_2$ (2), и если на титрование испытуемого раствора соли окиси железа пошло v_1 *куб. см* раствора хлористого олова (2) и v_2 *куб. см* раствора иода (3), то содержание Fe_2O_3 во взятом объеме испытуемого раствора соли окиси железа будет равно

$$m\ (v_1 - v_2 n)$$ граммам.

Даваемые в этом описании концентрации растворов хлористого олова и иода применительно к почвенному анализу, конечно, слишком высоки. При исследовании применимости этого метода к почвенному анализу прежде всего и надо установить, до каких пределов можно понизить эти концентрации без ущерба для точности определения.

8. Определение окисного железа по K. Knecht'y и Eva Hibbert [1]) титрованием хлористым титаном.

Принцип метода. Хлористый титан на холоду восстанавливает хлорное железо в кислом растворе в хлористое железо по уравнению

$$FeCl_3 + TiCl_3 = TiCl_4 + FeCl_2.$$

Титрованный раствор хлористого титана приготовляют из имеющегося в продаже концентрированного раствора (15—20%) хлористого титана, прокипятив его с равным объемом концентрированной соляной кислоты (для удаления содержащегося иногда в этом растворе сероводорода), после чего раствор разбавляется прокипяченной дестиллированной водой до концентрации примерно 0,1 норм. (нормальный раствор $TiCl_3$ содержит 154,48 *г* соли). Титр его устанавливают по солянокислому раствору хлорного железа с точно известным содержанием в нем железа. В 50 *куб. см* такого раствора (0,5 *г* Fe) при постоянном помешивании приливают устанавливаемый раствор хлористого титана, пропуская в стакан ток углекислоты. Когда раствор хлорного железа почти обесцветится, прибавляют в стакан каплю роданистого калия и продолжают титровать раствором хлористого титана до исчезновения красной окраски.

Ход определения. Взятый объем испытуемого раствора хлорного железа титруют установленным раствором хлористого титана совершенно так же, как при установлении титра этого раствора. 1 *куб. см* 0,1 н. $TiCl_3 = 7{,}985$ мг Fe_2O_3.

Методы определения алюминия.

1. Определение алюминия по разности.

Алюминий определяется по разности в виде окиси, для чего из суммы полуторных окислов и фосфорной кислоты вычитаются фосфорная кислота и окись железа.

При почвенных анализах алюминий исключительно определяется до сих пор выше изложенным способом, по раз-

---

[1]) *Тредвелл.* Курс аналитической химии. 2 изд. ГИЗа. Т. II, книга I, 1927 г., стр. 179.

В Гиллебранд. Химия силикатов. Н.-Хим.-Тех. изд. 1925 г., стр. 110.

ности; способ этот, конечно, очень не точен, а между тем для познания почвообразовательного процесса точные данные для алюминия имеют большое значение, поэтому ниже мы приведем методы непосредственного определения этого элемента.

2. Отделение алюминия от железа и определение его помощью смеси хлористого ацетила и ацетона.

Для отделения и определения алюминия Minnig'ом [1]) предложен метод, основанный на том, что смесь хлористого ацетила и ацетона количественно осаждает водосодержащий хлористый алюминий, $AlCl_3 . 6H_2O$.

Раствор хлоридов алюминия и железа сгущается выпариванием до возможно малого объема, и после охлаждения к нему прибавляют по каплям смесь хлористого ацетила и ацетона (1 : 4). Выпавший осадок водосодержащего хлористого алюминия отфильтровывается через взвешенный платиновый гучевский тигель, тщательно промывается смесью хлористого ацетила и ацетона, высушивается и прокаливанием переводится в окись, в виде которой он и взвешивается. При большом количестве употребленного осадителя вместе с алюминием выпадает отчасти и хлорное железо, которое легко удаляется из осадка промыванием. Для уменьшения увлечения железа осадком рекомендуется двукратное осаждение алюминия. Фильтрат разбавляется водой, нагревается для удаления ацетона, после чего в нем определяют железо.

3. Разделение алюминия и железа помощью эфира.

S. Palkin [2]) предложил следующий способ разделения железа и алюминия: раствор хлоридов железа и алюминия, содержащий не больше 0,5 *г* хлоридов, выпаривается в эрленмейеровской колбе (емкость около 150 *куб. см*) на водяной бане досуха; остаток от выпаривания для более полного его высушивания растирается во время выпаривания стеклянной палочкой; затем остаток просушивается, также при растирании, полчаса при 120°. Высушенный

[1]) *H. D. Minnig.* Amer. Journ. Science, T. 39, стр. 197 и T. 40, стр. 482. Реф. в Chem. Zn.-bl. 1915 г., I, стр. 1019 и 1916 г., I, стр. 177; в Ztschr. f anal. Chem. T. 56, 1917 г., стр. 58 и T. 58, 1919 г., стр. 364.

[2]) *S. Palkin.* Journ. of Ind. and Eng. Chem. T. 9. 1917 г., стр. 951.

таким образом остаток увлажняется 0,5—1,0 *куб. см* абсолютного алкоголя, содержащего 25—35% хлористого водорода (реактив этот получается пропусканьем через абсолютный алкоголь газообразного хлористого водорода, получаемого воздействием концентрированной серной кислоты на сухой хлористый кальций), и нагревается при растирании палочкой на водяной бане для перевода окисей, могущих образоваться при высушивании, снова в хлориды; затем прибавляют 3—4 *куб. см* абсолютного алкоголя, нагревают на бане до полного растворения всех солей и выпаривают до начинающейся кристаллизации и приобретения жидкостью сиропообразного состояния; снова прибавляют 0,5 *куб. см* абсолютного алкоголя, содержащего HCl, и нагревают остаток, чтобы масса его равномерно пропиталась хлористым водородом. Охлаждают колбу и постепенно прибавляют при помешивании 30 *куб. см* эфира (уд. в. 0,713—0,716 при 25° С); выпадает белый зернистый осадок $AlCl_3$; после его оседания прибавляют при помешивании еще 40 *куб. см* эфира, оставляют колбу и по оседании осадка фильтруют через гучевский тигель (с кружком из фильтровальной бумаги на дне) в эрленмейеровскую колбу (250—300 *куб. см* емкости) и промывают абсолютным эфиром, содержащим на 100 частей эфира 2 части алкоголя с HCl; фильтрацию и промывание надо вести так, чтобы хлорное железо не высыхало в осадке хлористого алюминия или в тигле. Нет надобности стремиться переносить осадок хлористого алюминия в тигель. Промытый осадок хлористого алюминия переносят водой из колбы и из тигля (вместе с кружком фильтровальной бумаги) в стакан; доводят объем жидкости примерно до 100 *куб. см*, растворяют в ней 5 *г* азотнокислого аммония и осаждают алюминий аммиаком.

Эфирный раствор хлорного железа выпаривают, остаток переносят возможно малым количеством воды и соляной кислоты во взвешенную платиновую чашечку, выпаривают досуха на водяной бане; прибавляют к остатку 1 *куб. см* концентрированной серной кислоты и сначала выпаривают на водяной бане, а затем прокаливают на горелке и взвешивают железо в виде окиси.

2) Анализ фильтрата от уксуснокислых солей алюминия и железа.

Определение марганца, кальция и магния.

1. Определение марганца.

1. Весовой способ определения марганца окислением бромом.

Фильтрат, полученный от ординарного или двойного осаждения полуторных окислов и содержащий весь марганец, кальций и магний, сгущается до небольшого объема; если при этом выпадают хлопья гидроокисей железа и алюминия, их отфильтровывают, прокаливают и взвешивают; полученный вес принимается во внимание при вычислении общей суммы полуторных окислов. Необходимо иметь в виду, что иногда уже при выпаривании фильтрата выпадает небольшое количество перекиси марганца; ее легко отличить от гидрата окиси железа по буро-черному цвету.

К сгущенному фильтрату на холоду прибавляют брома (около 10 капель) или бромной воды до интенсивно-бурой окраски; это прибавление лучше всего производить к нейтральной или чуть-чуть кислой жидкости, а затем уже доводить жидкость до слабо-щелочной реакции. Затем помещают стакан с жидкостью на кипящую водяную баню (или на горелку); держат его некоторое время покрытым часовым стеклом, затем открывают и оставляют на бане до полного удаления брома (обесцвечивание жидкости) и образования выделившимся осадком перекиси марганца крупных хлопьев. Осадку дают осесть, отфильтровывают через маленький беззольный фильтр (№ 589_2) и промывают горячей водой, слегка подкисленной уксусной кислотой. В полученном фильтрате следует повторить осаждение бромом. Промытый осадок с фильтром переносят во взвешенный платиновый тигель, фильтр осторожно озаливают, осадок прокаливанием переводят в закись окись (Mn_3O_4) и взвешивают; помножив полученный вес на 0,93, получают содержание MnO во взятой навеске почвы.

Описанный здесь способ отделения марганца может давать ненадежные результаты в присутствии в растворе более или менее значительных количеств извести и маг-

незии; в этих случаях вполне удовлетворительные результаты можно получить более сложным способом, а именно: выделением марганца в виде сернистого марганца и переводом его затем в сернокислый (см. Treadwell, Количественный анализ, Гос. Изд. 1927, т. II, кн. 1, стр. 91 и 92).

Примечание 1. Выделение марганца из фильтрата, предназначающегося для определения извести и магнезии, следует производить и тогда, когда само определение этого элемента не входит в задачу аналитика; без этого отделения известь и магнезия будут получаться более или менее загрязненными этим элементом.

Примечание 2. Соотношение между количествами полуторных окислов и марганца в валовом составе почвы и в 10%-ой солянокислой вытяжке чрезвычайно неблагоприятно для точности определения марганца методами выделения его и дальнейшего весового определения его, к каковым принадлежит выше описанный способ; громадное количество полуторных окислов и высокое содержание щелочей, щелочно-земельных и небольшие количества других металлов при сравнительно ничтожном количестве марганца ведет к погрешностям двоякого рода: с одной стороны, в осадке полуторных окислов задерживается часть марганца, а, с другой стороны, осадок марганца всегда оказывается в той или другой степени загрязненным посторонними примесями. Исследования *Bela von Horvàth*'а подтверждают это: та и другая погрешность наблюдаются при весовом определении марганца в почвах при его выделении и по описанному мною выше способу и по способу, даваемому König'ом. Bela von Horvàth выработал колориметрический способ, дающий, по его данным, результаты с точностью до 7%. Мы здесь дадим описание этого метода.

2. Колориметрический метод определения марганца по B. v. Horvàth [1]).

Количество почвенной вытяжки, соответствующее 2 *г* почвы, после удаления органических веществ дважды выпаривается досуха в фарфоровой чашке

[1]) *Bela von Horvath.* Ueber die quantitative Bestimmung des Mangans im Boden. Ztschr. f. anal. Chem. 1914, стр. 581.

с концентрированной азотной кислотой для удаления хлора; затем удаляют азотную кислоту двухчасовым нагреванием с 50 *куб. см* 50%-ой серной кислоты. Остаток от выпаривания разводят водой и для удаления могущих быть следов хлора прибавляют несколько капель разведенного раствора азотнокислого серебра; если появился осадок или муть, то раствор нагревают на водяной бане, пока осадок не свернется в хлопья, после чего отфильтровывают в мерную колбу емкостью в 500 *куб. см*; осадок промывают и в колбу приливают воды на 20—30 *куб. см* меньше, чем нужно до черты. В полученном растворе определяют марганец. Метод основан на том, что надсернокислый аммоний, как сильный окислитель, полностью окисляет сернокислый марганец раствора в марганцевую кислоту по уравнению:

$$2MnSO_4 + 5(NH_4)_2S_2O_8 + 8H_2O = 5(NH_4)_2SO_4 + 7H_2SO_4 + 2HMnO_4.$$

Окисление идет по этому уравнению с образованием марганцевой кислоты, которая определяется в дальнейшем колориметрически, только при соблюдении ряда условий.

Во-первых, количество марганца во взятом для анализа объеме жидкости не должно превышать известной величины; в противном случае часть марганца выпадает в виде перекиси; по исследованиям автора, содержание марганца в 100 *куб. см* вытяжки из почвы, соответствующих 2 *г* почвы, не достигает этой величины.

Во-вторых, должен присутствовать катализатор — ион серебра, и концентрация серной кислоты должна находиться в известных границах; автор считает наиболее подходящей концентрацией — пятипроцентную; при меньшей концентрации окисление не идет, а при более высоких необходимо прибавлять больше окислителя.

В-третьих, должен отсутствовать ион хлора, так как в его присутствии получается хлористый марганец.

В-четвертых, должно отсутствовать органическое вещество.

В колбу с приготовленным раствором, содержащим определяемый марганец, прибавляют 4—5 *г* персульфата аммония и помещают колбу на кипящую водяную баню; через некоторое время (тем большее, чем больше в растворе сво-

бодной кислоты) сернокислый марганец начинает окисляться в марганцевую кислоту, причем при более значительных количествах марганца раствор принимает окраску перманганата, при малых количествах — красноватую. Когда интенсивность окраски раствора перестанет увеличиваться, колбу снимают с бани, охлаждают, дополняют до черты и сравнивают в колориметре окраску раствора с окраской образцового раствора марганцевокислого калия.

Если в испытуемом растворе получается не чистая фиолетовая окраска, а с буроватым оттенком, то окисление не полное, и анализ надо повторить.

2. Определение кальция.

Кальций осаждается в виде щавелевокислого; так как в щелочной и нейтральной среде и щавелевокислый магний довольно трудно растворим [1]), а щавелевокислый кальций в присутствии небольших количеств свободной уксусной кислоты нерастворим, то осаждение кальция следует вообще вести в растворах, слабо подкисленных уксусной кислотой.

Сгустив фильтрат от перекиси марганца, доводят его прибавлением аммиака или уксусной кислоты до слабо кислой реакции, нагревают до кипения и к кипящему раствору прибавляют кипящий насыщенный раствор щавелевокислого аммония (4%). При валовом содержании в почве 2,5% извести 10 *куб. см* реактива достаточно с большим избытком.

Осаждение протекает согласно уравнению:

$$CaCl_2 + (NH_4)_2C_2O_4 = CaC_2O_4 + 2NH_4Cl.$$

После осаждения жидкость оставляется на 4 часа в теплом месте (лучше всего на кипящей водяной бане); затем испытывают на полноту осаждения, фильтруют в горячем состоянии через беззольный плотный фильтр—№ 589_3,

---

[1]) 1 часть $MgC_2O_4.2aq$ растворяется в 1500 ч. холодной и в 1300 ч. кипящей воды; в избытке щавелевокислого аммония щавелевокислый магний растворим значительно легче.

диаметр 7 или 9 *см* [1]), и промывают горячей водою, содержащей немного щавелевокислого аммония [2]); способ промывания находится в зависимости от того, предполагается ли определение осадка весовым или объемным методом; в первом случае промывание все время ведется горячей водой со щавелевокислым аммонием до исчезновения реакции на хлор (проба азотнокислым серебром промывной воды, подкисленной азотной кислотой); во втором случае — сначала горячей водой, содержащей щавелевокислый аммоний, до полного удаления хлора, а затем горячей водою без щавелевокислого аммония до полного удаления из осадка щавелевокислого аммония (проба азотнокислым серебром промывной воды без подкисления азотной кислотою: щавелевокислое серебро в воде нерастворимо, но легко растворяется в присутствии азотной кислоты). Дальнейшее находится в зависимости от предполагаемого способа определения количества собранного на фильтре щавелевокислого кальция; это количество может быть определено или весовым, или объемным путем.

1. Весовое определение кальция. Взвешивание производится или в виде сернокислого кальция, или в виде окиси кальция. Первый способ более сложен и требует большего времени и большей опытности, нежели второй; поэтому мы изложим только последний.

Влажный или несколько просушенный фильтр с осадком щавелевокислого кальция переносят во взвешенный платиновый тигель, высушивают на слабом пламени, осторожно озаливают, после чего сильно прокаливают 15—20 мин. (в зависимости от силы горелки) на горелке Теклю средних размеров (а при отсутствии газа — на спиртовой или бензиновой лампе Бартеля), поместив тигель на треугольнике между двумя глиняными муфелями.

---

[1]) Осадок щавелевокислого кальция имеет тенденцию проходить через фильтр, особенно под конец промывания; поэтому обязательно фильтровать через плотный фильтр (синяя обмотка — 589_3) и применять воронки, медленно фильтрующие (с короткими трубками).

[2]) В 100 *куб. см* горячей воды растворяется, по T. Richard'y, 0,00145 *г* щавелевокислого кальция; в воде же, содержащей щавелевокислый аммоний щавелевокислый кальций почти вовсе не растворим.

Если осадок не слишком велик и горелка достаточно сильна, то указанное время вполне достаточно для перевода всего щавелевокислого кальция в окись; но во всяком случае в этом необходимо убедиться повторным прокаливанием в течение 5—10 мин. Окончательный вес прокаленного осадка даст количество CaO в *г* во взятой навеске почвы (в 2,5 *г* почвы). Помножая вес CaO на 0,715, получим количество Ca во взятой навеске.

Примечание 1. Светильный газ часто содержит довольно много серы; в этом случае при прокаливании щавелевокислого кальция получающаяся CaO поглощает серную кислоту, вследствие чего получаются преувеличенные результаты; если газ действительно обладает указанным свойством, то прокаливание щавелевокислого кальция необходимо производить или на спирту, или на бензине, или в тигельной электрической печке.

Примечание 2. По *S. Goy* [1]) взвешивание можно производить в виде щавелевокислого кальция, если поступать таким образом: осадок щавелевокислого кальция, полученный по вышеописанному, фильтруют через взвешенный гучевский тигель, промывают 3—4 раза горячей водой до удаления щавелевокислого аммония; тигель с осадком просушивают 4—5 часов при 105° C; тогда получается оксалат кальция с одной частичкой воды, $Ca(COO)_2 + H_2O$; помноживши полученный вес на 0,3838 (или на 0,2743), получаем содержание CaO (или Ca) во взятой навеске.

Примечание 3. По H. W. Foote и W. M. Bradley [2]) прокаливанием щавелевокислого кальция при t° между 685 и 800° *в токе углекислоты* получается полный переход его в $CaCO_3$. Ток углекислоты должен пропускаться и во время охлаждения тигля. Взвешивание в виде $CaCO_3$ имеет преимущество перед взвешиванием в виде CaO, так как нет опасности поглощения воды и углекислоты. Кроме того при таком опреде-

[1]) Chem.-Zeitung, T. 37, стр. 1337.

[2]) *H. W. Foote* and *W. Bradley*. Journ. of Amer. Chem. Soc. V. 48, 1926 г., № 3, стр. 676.

лении нет надобности в платиновом тигле; фильтрация и прокаливание осадка щавелевокислого кальция могут производиться в фарфоровом гучевском тигле.

Примечание 4. H. H. Willard и Ph. Joung говорят, что, по их еще неопубликованным данным, кальций можно совершенно точно определять весовым путем в виде углекислого кальция, прокаливая *прямо на воздухе* осадок щавелевокислого кальция при температуре от 475 до 550° [1]).

2. Объемный метод определения кальция. *а) Титрование раствором марганцевокислого калия.* Метод этот отличается быстротой и дает превосходные результаты; кроме того он не зависит от качества газа и требует сравнительно очень мало согревательного материала.

После того, как осадок щавелевокислого кальция промыт до полного удаления избытка щавелевокислого аммония, под воронку с осадком подставляют стакан, в котором производилось осаждение кальция, и растворяют осадок на фильтре горячей 1%-ой серной кислотой; для ускорения растворения следует подливаемою в воронку жидкостью взмучивать осадок; растворив осадок и промыв фильтр, прибавляют к раствору 5 *куб. см* 10%-ой серной кислоты, подогревают стакан градусов до 80° и титруют установленным раствором марганцевокислого калия до появления неисчезающей в течение нескольких минут розовой окраски. Мы обычно для этого титрования применяем тот же раствор хамелеона, которым титруем сернокислую закись железа, т.-е. около 0,05 норм. (1 *куб. см* 0,05 норм. раствора MnO_4K отвечает 0,0014 *г* CaO или 0,001 *г* Ca). Число *куб. см* израсходованного раствора марганцевокислого калия, помноженное на его титр, выраженный в граммах CaO, отвечающих 1 *куб. см* хамелеона, даст нам количество CaO в граммах во взятой навеске почвы (т.-е. в 2,5 *г* почвы).

Если осадок щавелевокислого кальция велик, то всегда предпочтительнее его раствор в серной кислоте довести до определенного объема и для титрования брать отсюда ту или другую часть; наиболее подходящей будет такая часть раствора, которая будет требовать при титровании от 10 до

[1]) Journ. of Amer. Chem. Soc. V. 50, 1928, № 5, стр. 1332.

20 *куб. см* марганцевокислого калия, т.-е. будет содержать от 0,014 до 0,028 *г* CaO.

b) Титрование раствором четырехвалентного сернокислого церия [1]). Подобно тому, как соли закиси железа, щавелевокислый кальций можно определять титрованием аниона щавелевой кислоты установленным раствором $Ce(SO_4)_2$, определяя конец титрования или электрометрически, или по изменению окраски жидкости из бесцветной в желтую (подробности см. стр. 111). Для точности определения конца титрования наряду со стаканом, в котором титруют исследуемую жидкость, помещают стакан с таким же объемом чистой воды и сравнивают окраску.

Для определения кальция титрованием раствора щавелевокислого кальция сернокислым церием, осадок щавелевокислого кальция, после фильтрации и промывания от избытка щавелевокислого аммония, растворяют в горячей разведенной *соляной кислоте* (60 *куб. см* воды + 10 *куб. см* концентрированной HCl).

Примечание 1. В некоторых случаях при отделении кальция от магния приходится прибегать к повторному осаждению щавелевокислым аммонием: в таком случае осадок после нескольких промываний растворяют на фильтре горячей разведенной соляной кислотою, подставив под воронку стакан, в котором производилось первое осаждение, раствор нейтрализуют аммиаком, подкисляют уксусной кислотой и т. д. Вызывается эта необходимость вторичного осаждения трудной растворимостью щавелевокислого магния и поверхностным поглощением его осадком щавелевокислого кальция; поэтому вторичное осаждение необходимо: 1) когда содержание CaO в почве значительно превосходит содержание MgO и 2) когда, обратно, извести в почве значительно меньше, нежели магнезии.

Примечание 2. К неудобствам определения кальция титрованием щавелевокислого кальция раствором марганцевокислого калия или четырехвалентного сернокислого церия надо отнести то, что в некоторых слу-

---

[1]) *H. H. Willard* and *Ph. Young.* Journ. of Amer. Chem. Soc. Vol. 50, 1928, № 5, стр. 1331.

чаях, а именно, когда прибавлен большой избыток щавелевокислого аммония и жидкость очень сгущена, приходится очень долго промывать осадок щавелевокислого кальция от щавелевокислого аммония, что очень затягивает анализ и может вызвать потерю щавелевокислого кальция вследствие растворения. Поэтому необходимо избегать большого избытка щавелевокислого аммония и не давать жидкости испаряться при стоянии ее после осаждения кальция на кипящей водяной бане.

Примечание 3. Об определении малых количеств кальция в присутствии большого количества магния см. определение кальция в водных вытяжках, метод Губаревой.

Определение магния.

1. Весовой метод определения магния осаждением фосфорнокислым аммонием.

Фильтрат от щавелевокислого кальция, сгущенный, если нужно, выпариванием и содержащий достаточное количество хлористого аммония, доводят аммиаком до очень слабой щелочной реакции и к холодной жидкости прибавляют сначала в избытке 10%-ый раствор фосфорно-аммонийной или фосфорно-натриевой соли (около 10 *куб. см*); спустя некоторое время (несколько минут) приливают 10%-го аммиака в количестве, равном по объему примерно $^1/_3$ первоначального объема жидкости, и оставляют стоять на 24 часа; такое продолжительное стояние необходимо в присутствии большего количества щавелевокислого аммония, задерживающего выпадение фосфорнокислой аммонийно-магниевой соли. Реакция идет по уравнению:

$$MgCl_2 + (NH_4)_3PO_4 = (MgNH_3)PO_4 + 2\,NH_4Cl.$$

По прошествии того времени жидкость отфильтровывают; так как осадок часто легко проходит через фильтр, особенно под конец промывания, то лучше применять плотные фильтры (589_3); осадок $MgNH_4PO_4$ собирается на фильтре и промывается $2^1/_2$%-м аммиаком до полного удаления хлор-иона, переносится во взвешенный платиновый тигель вместе с фильтром и прокаливается, как описано при опре-

делении фосфорной кислоты (см. стр. 93). Помножив полученный вес пирофосфорнокислого магния ($Mg_2P_2O_7$) на 0,3621 (или на 0,2184), получим вес MgO (или вес Mg) во взятой навеске почвы (в 2,5 *г* почвы).

Примечание 1. При осаждении магния нужно иметь в виду, что в концентрированных растворах часто выпадает осадок коллоидального характера, содержащий кроме $MgNH_4PO_4$, т.-е. той соли, из которой при прокаливании получается пирофосфорнокислый магний, еще и другого состава фосфорнокислые аммонийно-магниевые соли, а также $Mg(OH)_2$; поэтому очень сгущать фильтрат от щавелевокислого кальция не следует; объем жидкости, содержащей около 0,1 *г* MgO, должен быть около 200 *куб. см.*

Примечание 2. Описанный метод очень часто дает неточные результаты: или слишком низкие [когда осаждают в сильно аммиачном растворе с малым количеством аммонийных солей и при медленном прибавлении фосфорнокислой соли, так как в этих условиях всегда кроме $MgNH_4PO_4$ образуется еще и $Mg_3(PO_4)_2$], или слишком высокие [когда осаждают в нейтральном или слабо аммиачном растворе с большим количеством аммонийных солей, при избытке осадителя и при последующем прибавлении аммиака; в этих условиях осадок содержит кроме $MgNH_4PO_4$ еще соль $Mg(NH_4)_2(PO_4)_2$]. Модификация этого метода, предложенная Neubauer'ом (Ztschr. angew. Chem. 1896, стр. 435),— осаждение магния в слабо кислом растворе по K. Järvinen всегда дает повышенные результаты (Ztschr. f. anal. Chem. Bd. 44, 1905, стр. 333).

По Тредвеллу (Курс анал. химии, Т. II, книга 1, стр. 51; 2 изд. ГИЗа, 1927 г.), хорошие результаты дает модификация B. Schmitz'a, которую мы ниже и опишем.

2. Модификация весового метода определения магния осаждением фосфорно-натриевой солью, по B. Schmitz'y[1]).

К подкисленному фильтрату от щавелевокислого кальция в присутствии аммонийных солей прибавляют избыток фосфорнокислой соли, нагревают до ки-

[1]) *B. Schmitz.* Ztschr. anal. Chem. 1906, стр. 512. См. также *Тредвелл.* Курс анал. химии. Т. II, книга 1, стр. 51, 2 изд. ГИЗа, 1927.

пения и тогда уже к горячему раствору тотчас приливают 10%-го аммиака в количестве $^1/_3$ объема всей жидкости; через некоторое время после охлаждения фильтруют через платиновый гучевский тигель с платиновым фильтром Neubauer'a или через бумажный фильтр.

3. Объемный метод определения магния [1]. Магний осаждается в фильтрате от извести вышеописанным способом; осадок отфильтровывается, промывается сначала $2^1/_2$%-ным аммиаком до удаления хлоридов, а затем спиртом для удаления аммиака; после промывания и удаления спирта просушиванием при 50—60° С около $1^1/_2$ часа осадок с фильтром переносится в стакан; прибавляют немного воды и титруют жидкость 0,1 норм. соляной кислотой в присутствии метилоранжа; реакция идет по уравнению:

$$2\,Mg(NH_4)PO_4 + 4\,HCl = 2\,MgCl_2 + 2\,(NH_4)H_2PO_4.$$

Капля соляной кислоты сверх того количества ее, которое требуется по этому уравнению, меняет окраску метилоранжа из желтой в розовую. Согласно уравнению, 1 *куб. см* 0,1 норм. кислоты, израсходованной при титровании, соответствует 0,002 *г* MgO.

P. Hibbard [2] рекомендует при этом методе растворять осадок фосфорно-аммонийно-магниевой соли в избытке 0,1 норм. соляной кислоты, и этот избыток обратно титровать 0,1 норм. раствором щелочи в присутствии 2%-го раствора метила красного.

Весьма желательно было бы исследовать применимость этого метода для почвенного анализа.

Определение кальция и магния титрованием в одном и том же растворе, по P. J. Fox'y [3]. Fox предложил метод определения кальция и магния, который он считает особенно подходящим для почвенного анализа и анализа золы и который действительно заслуживает полного внимания со стороны занимающихся почвенным анализом, но который вместе с тем необходимо еще исследовать. Метод состоит в следующем.

---

[1]) *Bauzil.* Journ. pharm. et Chim. T. 16, 1917, стр. 321. *Bruckwiller.* Journ. Amer. Chem. Sx. T. 39, 1917, стр. 610.

[2]) *P. Hibbard.* Journ. of Ind. and Eng. Chem. T. 11, 1919. стр. 753.

[3]) *P. J. Fox.* The Journ. of Ind. and. Eng. Chem. T. 5. 1913, стр. 910.

В фильтрате после отделения полуторных окислов осаждают при кипячении кальций прибавлением щавелевой кислоты, а затем аммиака до слабо щелочной реакции (можно, конечно, осаждать обычным способом — прибавлением щавелевокислого аммония); к горячей жидкости со слабо щелочной реакцией без отделения выпавшего щавелевокислого кальция прибавляют для осаждения магния раствор мышьяковокислого аммония; прибавлять реактив необходимо медленно, при постоянном помешивании.

Если вследствие обильного осадка щавелевокислого кальция кристаллизация аммонийно-магниевой соли мышьяковой кислоты неясна, то к жидкости прибавляют еще 10 *куб. см* концентрированного аммиака.

Жидкость оставляется на ночь, затем фильтруется, и собранный на фильтре осадок, состоящий из щавелевокислого кальция и аммонийно-магниевой соли мышьяковой кислоты, промывается разбавленным аммиаком и смывается с фильтра горячей водою в стакан; прибавляют в стакан 10 *куб. см* серной кислоты (1 : 1), разбавляют содержимое водою до объема 75 — 80 *куб. см* и титруют горячую жидкость установленным раствором марганцевокислого калия. *Это титрование дает количество извести.*

Для определения магния в стакан после титрования и охлаждения раствора прибавляют 25 *куб. см* серной кислоты (1 : 1) и 5 *г* иодистого калия; иодистый водород восстанавливает мышьяковую кислоту, причем выделяется соответствующее количество свободного иода, который оттитровывается установленным раствором серноватистокислого натра. 1 *куб. см* 0,1 норм. раствора $Na_2S_2O_3$ соответствует 0,002016 *г* MgO.

III. Определение серной кислоты и щелочных металлов.

Для определения валового количества в почве щелочей (и серной кислоты) служит вторая половина фтористоводородной вытяжки — 200 или 250 *куб. см* (2 или 2,5 *г* почвы), оставшиеся от 500 *куб. см* приготовленной вытяжки после взятия из нее 250 *куб. см* для определения железа, алюминия, марганца, кальция и магния.

В том случае, когда фтористоводородная вытяжка готовилась с прибавлением серной кислоты, определять валовое

содержание почвенной серы в этой вытяжке, конечно, невозможно; его можно определять в ней лишь тогда, когда фтористоводородная вытяжка готовилась в присутствии соляной кислоты. Таким образом, в первом случае во взятом объеме вытяжки будут определяться только калий и натрий, а во-втором кроме них и серная кислота. Но так как для определения калия и натрия серная кислота, присутствующая в жидкости, должна быть все равно предварительно выделена и удалена, то ход анализа в общем одинаков в обоих случаях.

1) Выделение (и определение) серной кислоты.

Определение серной кислоты в виде сернокислого бария.

В нагретую до кипения кислую жидкость прибавляют кипящего 10%-го раствора хлористого бария; после прибавления кипячение продолжают несколько минут при помешивании, а затем стакан, покрытый стеклом, оставляют на горячей водяной бане не меньше, чем на 4 часа.

Испробовав на полноту осаждения, фильтруют через плотный беззольный фильтр (№ 589_3), промывают кипящей водою, подкисленной соляной кислотой, до исчезновения в промывных водах реакции на барий, переносят осадок с фильтром во взвешенный платиновый тигель, просушивают и озаливают фильтр на слабом пламени горелки (при озаливании на сильном пламени может произойти восстановление сернокислого бария в присутствии органического вещества в сернистый барий) и прокаливают.

Вес полученного сернокислого бария, помноженный на 0,3429 (или на 0,4114), даст количество серной кислоты в SO_3 (или в SO_4) в граммах во взятой навеске почвы (т.-е. в 2 или 2,5 *г* почвы).

Взвешивание сернокислого бария производится только в том случае, когда фтористоводородная вытяжка готовилась в присутствии соляной кислоты, но не серной; когда же серная кислота прибавлялась при приготовлении вытяжки, то взвешивания сернокислого бария, конечно, производить незачем, и осадок его после промывания выбрасывается вон; в этом случае можно даже не отфильтровывать его, а ограничиться лишь осаждением и, после стояния

жидкости в теплом месте, пробуют на полноту осаждения, после чего с жидкостью, содержащей осадок $BaSO_4$, поступают, как сказано ниже при определении щелочных металлов.

Примечание 1. Точное определение серной кислоты почвенных сульфатов представляет много затруднений, обусловливаемых тем, что, во-первых, осадок сернокислого бария обладает сильно выраженной способностью окклюдировать (задерживать) хлористый барий и другие соли, особенно трехвалентных металлов и кальция, если последнего много в анализируемой жидкости (напр., при большом содержании гипса в почве). Поэтому для точности определения рекомендуется предварительное отделение полуторных окислов и кальция, если его много. Далее, сернокислый барий более растворим в присутствии солей, и его растворимость увеличивается с увеличением количества соляной кислоты в исследуемой жидкости. Поэтому осаждение серной кислоты рекомендуется производить в очень разбавленных растворах с минимальным количеством соляной кислоты. По Тредвеллу (Курс анал. химии, т. II, книга 1, стр. 369, 2 изд. ГИЗа, 1927 г.), при содержании серной кислоты, соответствующем 1—2 *г* $BaSO_2$, объем осаждаемой жидкости должен быть 350 — 400 *куб. см*, и в нем должно содержаться 1 *куб. см* соляной кислоты уд. в. 1,17.

Примечание 2. Необходимо иметь в виду, что загрязнение хлористым барием жидкости, идущей на определение щелочных металлов, очень нежелательно; поэтому при осаждении серной кислоты необходимо тщательно следить за тем, чтобы к вытяжке не прибавить излишка реактива.

Если исследующаяся почва не засолена гипсом или сернокислым натром (указание в этом отношении получается качественной пробой водной вытяжки на серную кислоту, — хлористый барий после кипячения не дает осадка или же дает лишь следы), то и во фтористоводородной вытяжке, приготовленной в присутствии соляной кислоты, могут быть лишь ничтожные количества SO_3; поэтому в этих случаях при осаждении

серной кислоты прибавляют лишь несколько капель хлористого бария.

Если же почва богата воднорастворимыми сернокислыми солями или если фтористоводородная вытяжка готовилась с серной кислотой, то необходимость отсутствия избытка хлористого бария значительно усложняет процесс осаждения серной кислоты: реактив необходимо прибавлять понемного и следить за эффектом от его прибавления, для чего следует новое прибавление производить тогда, когда осадок от предшествующего прибавления осядет на дно.

Примечание 3. При более или менее значительных количествах серной кислоты (особенно это относится к фтористоводородной вытяжке, приготовленной с прибавлением серной кислоты) фильтрация и особенно промывание осадка сернокислого бария может представить некоторые затруднения вследствие прохождения осадка через фильтр; как одну из мер в предупреждение этого можно посоветовать применение при фильтрации сернокислого бария медленно фильтрующих воронок с короткими трубками; далее укажем, что, по имеющимся исследованиям, сернокислый барий можно фильтровать и через быстро фильтрующие фильтры и даже с применением отсасывания, если при этом поступать так: слить через фильтр отстоявшуюся над осадком жидкость, а к осадку прилить 10 *куб. см* насыщенного слабокислого раствора уксуснокислого аммония и тщательно перемешать; мелкозернистый осадок быстро тогда переходит в крупнозернистый и уже не проходит через фильтр; такой способ может быть рекомендован в тех случаях, когда осадок сернокислого бария получается значительной величины.

2) Определение щелочных металлов.

Все методы определения в почве калия и натрия требуют предварительного совместного их отделения от остальных металлов; только лишь метод определения натрия уксуснокислым цинк-уранилом, вероятно, можно приспо-

собить к определению натрия без этого отделения, но, по всей вероятности, все-таки с предварительным выделением фосфорной кислоты (см. стр. 153).

Поэтому сложный процесс определения щелочных металлов в почве представляет две отдельные операции: 1) определение суммы щелочных металлов в виде хлоридов и 2) разделение в полученной сумме калия и натрия.

1. Определение суммы хлоридов щелочных металлов.

Для этого определения из вытяжки необходимо удалить все находящиеся там, кроме щелочей, металлы, фосфорную и серную кислоту (кремнекислота предполагается уже выделенной). С этой целью поступают следующим образом.

Фильтрат от сернокислого бария или, если определения веса сернокислого бария почему-либо производить не надо (напр., при фтористоводородных вытяжках, приготовленных с серной кислотой), то вся жидкость вместе с неотфильтрованным осадком сернокислого бария переносится в фарфоровую чашку и выпаривается на водяной бане досуха; остаток высушивается на песчаной бане около $^1/_2$ часа при 150—200°.

По охлаждении в чашку приливают немного воды и тщательно растирают остаток агатовым пестиком, после чего смывают в чашку водою пестик, доводят жидкость в чашке до объема примерно в 100 *куб. см* и прибавляют известковое молоко [1]) до ясно щелочной реакции (побурение куркумовой бумажки).

Покрывают чашку стеклом и держат на кипящей водяной бане около часа, подливая в случае надобности время от времени дестиллированной воды для сохранения начального объема.

По прошествии этого времени испытывают содержимое чашки куркумовой бумажкой; если бумажка не побуреет,

---

[1]) Готовится из негашеной извести, полученной из мрамора (Calcium oxydatum causticum e marmore). известь гасится в фарфоровой чашке и водой переносится в стклянку, где она тщательно отмывается от посторонних примесей многократной декантацией водою.

то снова приливают известковое молоко и опять ставят на кипящую водяную баню на $^1/_2$ часа; если жидкость, после стояния на водяной бане в течение указанного времени, оказывается щелочною (на куркумовую бумагу), то приступают к фильтрации через быстро фильтрующий фильтр (воронка с диаметром 6 — 7 *см*, бумага № 597 Schl. u Sch.).

Объемистый осадок, состоящий из гидратов окиси кальция (прибавлявшееся известковое молоко), магния, марганца, железа и алюминия и фосфорнокислых солей (а также сернокислого бария, если последний не отфильтровывался), промывается горячей дестиллированной водою до полного выщелачивания из него щелочных металлов. Так как подходящей реакции на полноту вымывания нет, то приходится руководствоваться объемом собранных вод; при навеске почвы в 2 — $2^1/_2$ грамма промывных вод необходимо собрать от 500 до 1000 *куб. см* в зависимости от объема выщелачиваемого осадка.

Собранные промывные воды сгущают на водяной бане до небольшого объема (около 100 *куб. см*), прибавляют около 25 *куб. см* 10%-го раствора углекислого аммония и несколько *куб. см* аммиака, нагревают, покрыв стеклом, на кипящей водяной бане около $^1/_2$ ч., отфильтровывают [1]) выпавший углекислый кальций и промывают горячей хорошо прокипяченной водою.

Фильтрат выпаривают в фарфоровой чашке, а остаток осторожно прокаливают для удаления аммонийных солей (полного удаления добиваться нет надобности). Прокаленный остаток растворяют в небольшом количестве воды, отфильтровывают, промывают; полученный фильтрат, если нужно, сгущают и снова осаждают кальций вышеуказанным способом, прибавляя только меньше углекислого аммония (около 10 *куб. см*). Фильтрат от вторично осевшего углекислого кальция снова выпаривают, удаляют прокаливанием аммонийные соли, растворяют небольшим количеством воды и отфильтровывают.

Если вторичное прибавление углекислого аммония вызвало хоть малейшую муть, — осаждение должно быть по-

[1]) Перед фильтрацией жидкость обязательно должна сильно пахнуть аммиаком; если этого нет, аммиак надо прибавить.

вторено еще раз; если и третье прибавление даст муть, необходимо четвертое осаждение и т. д.; обычно достаточно троекратного осаждения.

Остаток от выпаривания фильтрата от последнего осаждения, после тщательного удаления в маленькой фарфоровой чашке аммонийных солей, растворяется в небольшом количестве воды, отфильтровывается через маленький фильтр.

Полученный раствор углекислых щелочей для перевода в хлористые выпаривается в маленькой фарфоровой чашечке (*7 см* в диаметре) с соляной кислотой; настоятельно рекомендуем повторить эту обработку соляной кислотой трипять раз с выпариванием жидкости после каждой обработки. Это необходимо, чтобы удалить последние следы могущей остаться еще азотной кислоты, присутствие которой, во-первых, обусловит не вполне точное определение суммы хлоридов, а, во-вторых, при выпаривании хлористых щелочей в платиновой чашечке вызовет растворение платины с образованием хлороплатинатов, т.-е. порчу посуды.

Полученные в фарфоровой чашке хлористые щелочи переносятся возможно малым количеством воды во взвешенную платиновую чашечку; содержимое чашечки выпаривают, просушивают (покрыв чашечку часовым стеклом) в сушильном шкапу около 2 часов при 130°, после чего осторожно нагревают на горелке с грибовидной насадкой, поместив чашечку на треугольник, положенный на асбестовую сетку (ни в коем случае дно чашки даже снаружи не должно накаляться до темнокрасного каления); такое нагревание должно продолжаться лишь несколько минут; цель его — удалить из остатка аммонийные соли, если они там еще остались. Охладив чашку в эксикаторе, взвешивают и определяют таким образом количество калия и натрия во взятой навеске почвы в виде суммы их хлористых солей (KCl + + NaCl).

2. Разделение калия и натрия в сумме их хлоридов.

В почвенном анализе разделение щелочных металлов из суммы их хлоридов производится почти исключительно непосредственным определением калия (и обычно методом платиново-хлористоводородной кислоты) и вычислением

натрия по разности. Теперь мы имеем еще другие методы определения калия, вполне пригодные для почвенного анализа, а также методы непосредственного определения натрия, которые, повидимому, можно приспособить для почвенного анализа. Мы здесь приведем и те и другие.

Методы определения калия.

1. Метод платиново-хлористоводородной кислоты.

Принцип метода. Метод этот основан на том, что хлороплатинат калия, $K_2(PtCl_6)$, нерастворим в 80%-ом алкоголе, а хлороплатинат натрия, $Na_2(PtCl_6)$, также как и хлороплатинат лития, $Li_2(PtCl_6)$, в этом алкоголе легко растворяется.

Ход анализа. Для отделения и определения калия хлористые щелочи после взвешивания переносятся из платиновой чашки небольшим количеством воды в маленькую фарфоровую чашечку (диаметром около 7 *см*); к полученному раствору прибавляют в небольшом избытке платиново-хлористоводородной кислоты, содержащей 10% кристаллической хлорной платины ($PtCl_4 + 8$ aq.). Расчет прибавляемого реактива производится следующим образом: принимают, что в имеющейся смеси хлористых щелочей содержится только хлористый натр и по полученному весу хлоридов вычисляют количество хлорной платины, соответствующее этому весу хлористого натра, т.-е. помножают на 4,1 и на 10 и получают объем платиново-хлористоводородной кислоты, указанной выше концентрации, в *куб. см*. Вычисленное таким образом количество реактива вполне достаточно для перевода хлористых щелочей в хлороплатинаты при анализах почв, не засоленных натриевыми солями и не солонцеватых, т.-е. таких почв, где валовое содержание натрия примерно равно валовому содержанию калия; при анализах же засоленных и солонцеватых почв, в которых содержание натрия может значительно превышать содержание калия, количество реактива необходимо несколько увеличивать. Если общий вес хлористых щелочей превосходит 0,1 *г*, то мы обычно для перевода в хлороплатинаты берем не все их количество, а часть, соответствующую 0,075 — 0,100 *г*, для чего хлористые щелочи переносятся водою из платиновой чашки в мерную колбочку в 100 *куб. см* емкости, откуда

уже берется помощью бюретки необходимая для анализа часть.

Фарфоровая чашка с раствором хлористых щелочей и с прилитой хлористоводородной кислотой помещается на *почти* кипящую водяную баню, и содержимое медленно выпаривается до сиропообразного состояния [1]). По охлаждении смеси хлороплатинатов калия и натрия, удаляют хлороплатинат натрия, для чего в чашку приливают 80%-го алкоголя и оставляют на 15 мин., тщательно перемешивая и растирая кристаллики стеклянной палочкой. Получающийся раствор должен быть сильно окрашенным; слабая окраска укажет на недостаточное количество прибавленного реактива; в таком случае прибавляют еще реактива и, подкислив соляной кислотой, снова выпаривают до сиропообразного состояния [2]). После 15-минутного стояния отфильтровывают жидкость через маленький быстро фильтрующий фильтр, стараясь не переносить осадка, и промывают осадок нерастворимого в спирту хлороплатината калия декантацией тем же 80%-м алкоголем, пока промывные воды станут вполне бесцветными (указание на полное удаление избытка платиновохлористоводородной кислоты и растворяющегося в спирте хлороплатината натрия).

Промытому осадку хлороплатината калия в чашечке и на фильтре дают обсохнуть (для удаления спирта), после чего его растворяют в горячей воде, что производится так: под воронку подставляют взвешенную платиновую чашечку, а в фарфоровую чашечку, содержащую большую часть хлороплатината калия, приливают немного горячей воды, ставят чашечку на сетку и подогревают еще на слабом пламени (ни в коем случае не доводя до кипения!), помешивая стеклянной палочкой; затем жидкость сливают на фильтр, стараясь не переносить нерастворившегося; после этого снова приливают горячей воды и т. д. до пол-

[1]) Выпаривать хлороплатинаты калия и натрия досуха не следует, так как это способствует образованию нерастворимой в алкоголе формы хлороплатината натрия.

[2]) При этом вторичном выпаривании, происходящем в присутствии алкоголя, особенно существенно наблюдать за тем, чтобы водяная баня *не кипела*; на кипящей бане хлороплатинаты очень легко восстанавливаются; спирт очень содействует такому восстановлению.

ного растворения всего хлороплатината калия. Таким способом удается растворить весь хлороплатинат калия в сравнительно небольшом объеме воды (30 — 40 *куб. см*).

Переносить осадок хлороплатината калия из фарфоровой чашки прямо, помимо фильтра, в платиновую — не следует, так как осадок этот почти всегда несколько засорен и фильтрацией его раствора в воде достигается большая его чистота.

Раствор хлороплатината калия в платиновой чашечке выпаривается на *слабо* кипящей водяной бане (если спирт не весь удален, то на *почти* кипящей бане); остаток просушивается в сушильном шкапу в течение 2-х часов при 130° и взвешивается. Полученный вес хлороплатината калия умножают на 0,1931 (или 0,1603) и получают содержание K_2O (или K) во взятой для анализа навеске почвы.

Примечание 1. В некоторых случаях взвешивают не только хлороплатинат калия, но для контроля также содержащуюся в нем платину, для чего последнюю необходимо выделить; в этом случае можно осадить платину по способу Pellet: осаждают платину из нагретого раствора хлороплатината калия муравьинокислым натрием, согласно уравнению:

$$K_2PtCl_6 + 2\,HCOONa = \\ = 2\,KCl + 2\,NaCl + 2\,HCl + 2\,CO_2 + Pt.$$

Недавно Horsch (Compt. rendu, T. 168, 1919 г., стр. 167) предложил более простой способ, а именно: нагревают на сильно кипящей водяной бане в течение 25 мин. во взвешенной платиновой посуде раствор хлороплатината (содержащий не более 0,25— — 0,30% K_2PtCl_6) с 2 — 3 *куб. см* этилового спирта, после чего взбалтывают раствор еще минут 5 с несколькими каплями спирта; платина осаждается количественно в виде черного осадка, прочно приставшего к стенкам платиновой посуды; удаляют раствор из посуды, промывают ее, просушивают, прокаливают и взвешивают.

Последний способ очень пригоден для того случая определения щелочей, когда при переводе углекислых щелочей в солянокислые оказывается, что не вся азот-

ная кислота была удалена, вследствие чего на ряду с хлоридами получается хлороплатинат (растворяющее действие на платиновую посуду царской водки); для правильного учета количества хлоридов его нужно разрушить, что очень просто достигается способом Horsch'a.

К нему же приходится прибегать и тогда, когда вследствие каких-либо причин (напр., неполного удаления алкоголя) выпаренный в платиновой чашке горячий раствор хлороплатината калия будет содержать металлическую платину (примесь к желтому цвету осадка — черного цвета); так как при этом распадении хлороплатината калия из его состава в чашке остается Pt и 2 KCl, а 4 Cl удаляются, то, очевидно, вес такого осадка будет меньше, чем вес чистого K_2PtCl_6, и определение будет не точно; если же поступить тогда по Horsch'у, то по весу платины можно будет точно узнать вес калия, выделенного в виде K_2PtCl_6.

Примечание 2. Хлороплатинат аммония, также как хлороплатинат калия, не растворим в 80%-ом алкоголе; поэтому осаждение щелочей платиново-хлористоводородной кислотою, выпаривание и растворение в алкоголе должно производиться в атмосфере, лишенной аммиака. На это обстоятельство аналитику следует обратить серьезное внимание. На том же основании хлористые щелочи не должны содержать аммонийных солей.

2. Определение калия методом хлорной кислоты.

Метод основан на нерастворимости в спирту хлорнокислого калия и растворимости в нем хлорнокислого натрия; главное преимущество метода состоит в большей его, по сравнению с хлороплатинатным способом, дешевизне. Реакция протекает по уравнениям:

$$KCl + HClO_4 = HCl + KClO_4,$$

$KClO_4$ — нерастворим в 97%-м алкоголе;

$$NaCl + HClO_4 = HCl + NaClO_4,$$

$NaClO_4$ — растворим в 97%-м алкоголе.

1-ая модификация метода хлорной кислоты. Растворяют хлористые щелочи после их взвешивания

в 20 *куб. см* воды и прибавляют 20%-й (уд. в. 1,125) хлорной кислоты (ClO_4H) в количестве, немного большем того, какое нужно для связывания находящихся в растворе калия и натрия (1 *куб. см* 20%-й хлорной кислоты соответствует 94 *мг* K_2O или 62 *мг* Na_2O). Содержимое чашки выпаривают досуха, прибавляют 10 *куб. см* воды и немного хлорной кислоты и снова выпаривают досуха; повторяют это до тех пор, пока при выпаривании не появятся белые тяжелые пары хлорной кислоты (указание на связывание всего количества калия и натрия хлорною кислотою). Прибавляют тогда к сухому остатку 25 *куб. см* 96—97%-го алкоголя, содержащего 0,2% хлорной кислоты [1]), тщательно растирают, жидкость отфильтровывают через взвешенный гучевский тигель (платиновый или фарфоровый со слоем волокнистого асбеста на дне; асбест для этой цели должен быть прокипячен с царской водкой, тщательно промыт и прокален) и промывают осадок декантацией таким же спиртом.

Тигель с промытым осадком хлорнокалиевой соли просушивается в сушильном шкапу в течение около 1 часа при 120—130°.

2-ая модификация метода хлорной кислоты. К сильно концентрированному раствору хлоридов калия и натрия (объем около 15 *куб. см*) прибавляют избыток хлорнокислого анилина (в количестве около 0,5 *г* на 0,05 *г* KCl), растворенного в 48,5 *куб. см* абсолютного алкоголя Осадок хлорнокислого калия отфильтровывают и т. д., как и при 1-й модификации. Хлорнокислый анилин приготовляют, прибавляя к хлорной кислоте анилин в небольшом избытке и удаляя этот избыток сильным кипячением.

Помножая вес полученного хлорнокислого калия на 0,3399 (или на 0,2822), получают K_2O (или K) во взятой навеске в граммах.

[1]) Применять для промывания спирт ниже 96% не следует, ибо растворимость хлорнокалиевой соли тогда значительно повышается; в присутствии хлорной кислоты в спирте растворимость хлорнокалиевой соли понижается; рекомендуется также для той же цели промывать осадок спиртом, насыщенным хлорнокалиевою солью; очень вероятно, что промывание таким спиртом дает более удовлетворительные результаты, нежели промывание спиртом, содержащим свободную хлорную кислоту. В чистом 97%-м алкоголе растворяется в 100 *куб. см* 0,0158 *г* $KClO_4$, а в том же количестве 97%-го алкоголя, содержащего 0,2% хлорной кислоты, растворяется всего 0,0050 *г* $KClO_4$.

В фильтрате от хлорнокалиевой соли можно определить натрий, насыщая фильтрат хлористым водородом. Или же определяют натрий, как и при методе платиново-хлористоводородной кислоты, по разности; для этого помножением найденного веса хлорнокалиевой соли на 0,53811 находят соответствующее количество KCl; вычитают его из известной уже суммы NaCl + KCl и, помножая разность на 0,5303 (или на 0,3934), находят содержание Na_2O (или Na) во взятой навеске почвы.

Примечание. Hager и Kern (Land. Vers.-St. T. 87, 1915 г., стр. 365) рекомендуют приготовлять для промывания осадка хлорнокислого калия раствор хлорной кислоты в 97%-м спирте не при помощи 20%-го водного раствора хлорной кислоты, а при помощи спиртового ее раствора.

3-я модификация метода хлорной кислоты. G. Smith [1]) на основании детального изучения растворимости хлорнокислых солей лития, натрия и калия в органических растворителях (в метиловом, этиловом и бутиловом спиртах и в этил-ацетате, а также в смесях каждого из этих спиртов с этил-ацетатом) рекомендует обработку сухого остатка, содержащего эти хлорнокислые соли, 20-ю *куб. см* смеси равных объемов нормального бутилового спирта и этил-ацетата в течение 2—3 мин. при нагревании почти до t° кипения; по охлаждении отстоявшуюся жидкость сливают через гучевский тигель с губчатой платиной, промывают смесью остаток 3 раза декантацией, растворяют в минимальном количестве горячей воды и после выпаривания снова обрабатывают 10 *куб. см* смеси норм. бутилового спирта и этил-ацетата; фильтруют через тот же тигель и промывают 10—15 раз смесью, применяя каждый раз 0,5—1 *куб. см.* Тигель с осадком хлорнокислого калия просушивается несколько минут при 110°, а затем 15 мин. при 350°. Если натрий отсутствует, то полное отделение лития от калия достигается уже однократной обработкой смесью бутилового спирта и этил-ацетата.

---

[1]) *G. Smith.* Journ. Amer. Chem. Soc. T. 47, 1925 г., стр. 762, 774 и 1020.

Определение натрия и лития производится таким путем. Фильтрат от хлорнокислого калия, объем которого около 50 *куб. см*, сгущается выпариванием для удаления этил-ацетата, полное удаление которого происходит, когда объем жидкости уменьшится примерно на 40%. К горячему раствору прибавляют 8 *куб. см* 20%-го раствора HCl в бутиловом спирте (реактив готовится пропусканием хлористого водорода, получаемого действием конц. серной кислотою на хлористый натрий; 200 *куб. см* 20%-го раствора может быть получено в 2 — 3 часа); первый *куб. см* прибавляется по каплям при постоянном помешивании. По охлаждении осадок хлористого натра отфильтровывается через гучевский тигель с губчатой платиной и промывается 8—10 раз 6 — 7%-м раствором HCl в бутиловом спирте. Тигель с осадком просушивается несколько мин. при 110°, а затем прокаливается 5 мин. при 600°.

Выделенный хлористый натрий определяется или весовым, или объемным способом.

В первом случае тигель после прокаливания взвешивают, а так как осадок NaCl всегда несколько загрязнен углем, то затем хлористый натрий растворяется водою(тонкой струей из промывалки) в стакан, тигель с нерастворимым остатком просушивают при 110° в течение 1 часа и снова взвешивают; разность двух этих взвешиваний дает количество хлористого натра.

В растворе хлористый натрий может быть определен титрованием хлора 0,1 N раствором азотнокислого серебра в присутствии 1 *куб. см* 5%-го раствора хромовокислого калия.

В фильтрате от хлористого натрия определяют литий весовым путем в виде сернокислой соли, для чего необходимо удалить предварительно бутиловый спирт. Для этого к фильтрату прибавляют воды в количестве $^1/_3$ его объема и выпаривают на кипящей водяной бане, избегая конденсации в верхней части чашки; под конец выпаривания воды (перед появлением паров хлорной кислоты) полезно прибавить еще 5 — 10 *куб. см* воды. Для удаления оставшихся следов органического вещества чашку нагревают на сетке; при этом выделяются пары хлорной кислоты, окисляющие это вещество. По исчезновении окрашенности

от органического вещества, прибавляют 0,5 *куб. см* конц. H_2SO_4 и удаляют хлорную кислоту, нагревая на слабом пламени чашку, покрытую часовым стеклом. Затем прибавляют 5 — 10 *куб. см* воды и переносят содержимое в предварительно прокаленный и взвешенный платиновый тигель, выпаривают досуха, удаляют полностью серную кислоту и прокаливают 5 — 10 мин. при 600° в муфельной печи. При прокаливании на голом огне возможно восстановление сернокислого лития в сернистый вследствие диффузии газового пламени через платину.

Операции с хлорной кислотой автор советует вести в посуде из стекла „Ругех", так как при работе в фарфоровой посуде и стеклянной других сортов получается загрязнение кремнеземом.

3. Определение калия методом винной кислоты по Fr. Marshall'y.

Метод основан на трудной растворимости двувиннокислого калия и растворимости двувиннокислого натрия в условиях известной обработки. Реакция идет согласно уравнению:

$$(CHOH)_2\ (COOH)_2 + KCl = (CHOH)_2\ (COOH)\ (COOK) + HCl.$$

Ход анализа таков. Смесь хлоридов калия и натрия с содержанием K_2O около 0,05 *г* выпаривается досуха в стакане на водяной бане. Остаток растворяется в возможно малом количестве воды (обычно достаточно 2 — 3 капель) и осаждается избытком 2%-го алкогольного раствора винной кислоты (20 *куб. см*); этот раствор предварительно насыщается двувиннокислым калием, для чего он в течение нескольких дней при частом взбалтывании настаивается на твердом двувиннокислом калии, а затем отфильтровывается. Затем в стакан прибавляют еще 10 — 20 *куб. см* 96%-го алкоголя, также насыщенного двувиннокислым калием, и кипятят около 10 мин. на водяной бане; оставляют стакан стоять 24 часа, перемешивая содержимое время от времени, после чего фильтруют через взвешенный гучевский тигель, промывают сначала 96%-м алкоголем, насыщенным двувиннокислым калием, а последний раз чистым 96%-м алкоголем; просушивают при 80° С. и взвешивают. Разделив полученный вес двувиннокислого калия на 3,994, получают соответствующее количество K_2O в навеске (Chem. Zt. Т. 38, с. 585 и 615).

Способ дает вполне приемлемые результаты; данные K_2O по этому методу представляют среднее между данными по хлороплатинатному методу и методу хлорной кислоты.

4. Объемный метод определения калия в смеси хлоридов калия и натрия („кобальт-нитритный метод").

Метод основан на следующем: двойная азотистокислая соль кобальта и натрия, $Na_3Co(NO_2)_6$, осаждает ион калия в виде $KNa_2Co(NO_2)_6$ [1]) (растворимость последней — меньше 0,5 *мг* в литре холодной воды); при окислении этой соли марганцевокислым калием кобальт переходит из трехзначного иона в двузначный, а азотистая кислота окисляется в азотную; $^1/_{12}$ всего кислорода, потребного для перевода нитрита в нитрат, получается от восстановления трехзначного кобальта, остальное количество кислорода дается марганцевокислым калием; поэтому 1 *куб. см* 0,1 норм. раствора MnO_4K соответствует 0,000856 *г* K_2O [2]). Это коэффициент, даваемый Drushel'ом; коэффициент же Addie и Wood'a равен 0,000785.

Ход анализа. Исследуемый раствор должен содержать только соли калия и натрия; поэтому метод этот может применяться для отделения калия и натрия после удаления всех других катионов (и свободных минеральных кислот). Растворяют полученные хлористые щелочи (см. выше) в воде и переносят целиком или определенную часть раствора в фарфоровую чашечку, прибавляют большой избыток 35%-го раствора $Na_3Co(NO_2)_6$ и смесь выпаривают на водяной бане до пастообразного состояния (выпаривание необходимо вести

---

[1]) По исследованиям *Е. В. Поздюшина* („К определению калия натрий-кобальт нитритом", Изв. Самарского С.-хоз. Инст. Т. I. 1923 г.), состав этого осадка имеет формулу $K_2NaCo(NO_2)_6$.

[2]) *R. A. Addie* and *T. B. Wood.* Proceed. Chem. Soc., V. 16, стр. 17; Journ. Chem. Soc. London, V. 77, стр. 1076; Ж. оп. Агр. 1900, стр. 568 и 1901, стр. 238. *W. Drushel.* Ztschr. anorgan. Chem. Bd. 56, 1907, стр. 223 и Bd. 59, 1908, стр. 97; Ж. оп. Агр. 1908 стр. 435 и 436; Chem. News, V. 97, 1908, стр. 124: V. 99, 1909, стр. 7; V. 100, стр. 15. *L. Bowser.* Journ. Ind. and Eng. Chem. V. I, 1909, стр. 791; Ж. Оп. Агр. 1911, стр. 145. *Shedd.* Journ. Ind. and Eng. Chem. V. II, 1910, стр. 379; Ж. Оп. Агр. 1911, стр. 310. *L. Bowser.* Journ. Amer. Chem. Soc. 1911, стр. 1566 и 751; Ж. Оп. Агр. 1912, стр. 487. *А. Витынь.* Ж. Оп. Агр., 1912, стр. 192. *J. Van der Horn van den Bos.* Chem. Weekblad, Bd. 10, стр. 182; Ж. Оп. Агр., 1913, стр. 322. *P. Martini.* R. Soc. Chim. Ital., 1912, стр. 113; Ж. Оп. Агр., 1914, стр. 193.

очень осторожно, чтобы смесь не высыхала на стенках чашки); во время выпаривания к смеси прибавляют два раза по 1 *куб. см* 15%-й уксусной кислоты. После выпаривания и охлаждения растворяют в чашке водою (около 15 *куб. см*) избыток прибавленного реактива и отфильтровывают осадок или через гучевский тигель с довольно толстым асбестовым слоем, или, что лучше, через воронку с пергаментным фильтром (бумага № 575 Schl. u. Sch., 9 *см* в диаметре); осадок промывается полунасыщенным раствором хлористого натра, сначала декантацией раза 2—3, а затем на фильтре до полного обесцвечения промывных вод; по окончании промывания хлористый натр удаляется из осадка троекратным промыванием водою. Затем приступают к окислению осадка раствором хамелеона. Если фильтрация производилась через гучевский тигель, то, прилив в стакан отмеренный объем 0,1 норм. раствора марганцевокислого калия (хамелеон должен быть взят в избытке по сравнению с количеством его, потребным для окисления осадка $KNa_2CoN_6O_{12}$), помещают туда же гучевский тигель с асбестом и осадком, разбавляют содержимое стакана раз в 10 водою и нагревают почти до кипения; нагревание (при помешивании жидкости) продолжают до полного растворения желтого осадка (выпадает MnO_2); затем приливают 5—20 *куб. см* разведенной серной кислоты (1 : 7), перемешивают жидкость и обесцвечивают избыток марганцевокислого калия 0,1 норм. щавелевой кислотою, избыток которой определяют обратным титрованием раствором марганцевокислого калия. Если фильтрация производилась через пергаментный фильтр, то после промывания фильтр вынимают из воронки, развертывают и смывают осадок водою из промывалки в стакан с отмеренным количеством 0,1 норм. раствора марганцевокислого калия и далее, как описано выше.

Метод дает результаты, согласные с хлороплатинатным.

Модификация кобальт-нитритного метода Е. Поздюшина[1]). Е. Поздюшин рекомендует следующий ход анализа. К испытуемому раствору прибавляется избыток 35%-го раствора $Na_3Co(NO_2)_6$; после суточного

[1]) См. выноску на стр. 149.

стояния выпавший осадок отфильтровывается через обыкновенный фильтр и промывается полунасыщенным раствором NaCl. Промытый осадок вместе с фильтром помещается в стакан, в котором производилось осаждение; в стакан приливают 30 *куб. см* воды и кипятят до полного исчезновения осадка [происходит разложение осадка с образованием KNO_3. $NaNO_3$, $Co(NO_2)_2$ и NO]. Жидкость фильтруют, промывают горячей водой и переносят в эрленмейеровскую колбу, куда предварительно приливают 200 *куб. см* воды, окисленной кипячением с 2 каплями 0,1 норм. раствора $KMnO_4$. Прибавляют в колбу избыток 0,1 норм. раствора $KMnO_4$, доводят до кипения, прибавляют 20 *куб. см* H_2SO_4 (1 : 5), а через минуту вносят избыток 0,1 норм. щавелевой кислоты; прибавленный избыток этой кислоты оттитровывается 0,1 норм. $KMnO_4$. 1 *куб см* 0,1 норм. $KMnO_4$ соответствует 0,001179 *г* K_2O.

Другая модификация того же автора: осадок $K_2NaCo(NO_2)_6$ кипятят в стакане с водой, к которой прибавляется $NaHCO_3$, до полного исчезновения осадка; при этом весь кобальт, не переходя в двузначный, выпадает в виде $Co(OH)_3$, а азотистая кислота нацело переходит в азотистокислый натрий; окисляя его в фильтрате 0,1 норм. марганцевокислым калием и применяя коэффициент 0,000785, получают содержание K_2O.

Методы определения натрия.

Определение натрия по разности. Содержание Na_2O во взятой навеске почвы для определения щелочных металлов вычисляется по разности на основании данных веса $NaCl + KCl$ и веса K_2PtCl_6 (если для определения калия была взята часть раствора хлористых щелочей, то полученный вес хлороплатината калия предварительно пересчитывается на весь объем раствора), а именно следующим образом.

Помножают вес хлороплатината калия на 0,3056 и получают соответствующий вес KCl. Этот вес вычитают из веса $NaCl + KCl$; умножая полученный вес хлористого натра на 0,5303 (или на 0,3934), получают содержание Na_2O (или Na) во взятой навеске почвы.

Методы непосредственного определения натрия.

Как указывалось, натрий при почвенных анализах до настоящего времени определяется исключительно по разности, вследствие чего данные содержания натрия в почвах, как валового, так и в различных вытяжках, не отличаются надежностью, а между тем содержание этого элемента в почвах весьма существенно влияет и на физические, и на химические свойства почвы. Поэтому весьма желательно, чтобы аналитики обратили внимание на это определение. Мы здесь приведем два способа непосредственного определения натрия, появившиеся в последние годы и заимствованные нами из книги T. Döring'a „Обзор работ по аналитической химии" (перевод Е. Д. Воловой. Петр. 1922 г., Научно-Техн. изд.), а кроме того недавно опубликованный Barber'ом и Kolthoff'ом метод уксуснокислого цинк-уранила.

1. Метод H. Pellet [1]). Фильтрат от хлороплатината калия выпаривается вместе с промывными водами для удаления спирта; затем нагревают его при постоянном помешивании с муравьинокислым аммонием; выпавшая платина отфильтровывается, промывается, а полученный фильтрат вместе с промывными водами выпаривается досуха; в сухом остатке удаляют аммонийные соли слабым прокаливанием; растворяют в небольшом количестве воды, отфильтровывают и снова выпаривают во взвешенной платиновой чашечке с небольшим количеством соляной кислоты. Полученный хлористый натрий просушивают, как указано при определении суммы хлористых щелочей, и взвешивают.

2. Метод D, U. Hill'я [2]). Из раствора хлористых щелочей (не содержащего аммонийных солей) осаждают калий хлорнокислым анилином; спиртовый фильтрат насыщается хлористоводородным газом для осаждения хлористого натра; осадок отфильтровывают через взвешенный гучевский тигель, промывают 97%-м спиртом, насыщен-

[1]) Ann. chim. anal. appl. V. 22, 1917, стр. 146 и 179.

[2]) Amer. Journ. Science V. 40, 1915, стр. 75.

ным хлористоводородным газом, просушивают и взвешивают.

3. Метод уксуснокислого цинк-уранила.

Мы приведем этот метод в описании, данном Barber'ом и Kolthoff'ом [1]). Способ основан на том, что реактив „уксуснокислый цинк-уранил" осаждает тройную соль — уксуснокислый цинк-натрий-уранил, имеющую состав $(UO_2)_3ZnNa(CH_3COO)_9 6H_2O$, легко растворяющуюся в воде, почти нерастворимую в 95%-м алкоголе (в 1 *куб. см* при 22° растворяется около 0,5 *мг* соли), нерастворимую в эфире. Соль содержит 6 частиц воды; это содержание очень постоянно при комнатной температуре; вода не теряется при хранении соли в течение нескольких дней над конц. серной кислотой и хлористым кальцием. Соль содержит 1,495% натрия; один *мг* натрия дает 66,88 *мг* этой соли; таким образом, ничтожные количества натрия дают значительные количества осадка, поэтому этот метод определения натрия очень чувствителен.

Приготовление реактива. Приготовляют два раствора:

A. Уксуснокислый уранил ($2H_2O$) 10 *г*	B. Уксуснокислый цинк ($3H_2O$) . 30 *г*
Уксусная кислота (30%) . . . 6 *г*	Уксусная кислота (30%) . . 3 *г*
Вода до . . . . . 65 *г*	Вода до . . . . . 65 *г*

Соли в A и B растворяются при нагревании, растворы смешиваются и оставляются на 24 часа. Так как реактивы содержат натрий, то в полученном смешением растворов A и B реактиве будет осадок уксуснокислого цинк-натрия-уранила, который отфильтровывается; фильтрат, т.-е. реактив на натрий (уксуснокислый цинк-уранил), будет насыщен уксуснокислым цинк-натрием-уранилом и потому может применяться (см. ниже) для промывания осадка этой соли.

Ход определения. К одному *куб. см* исследуемого раствора, содержащему не больше 8 *мг* натрия, прибавляют 10 *куб. см* реактива (AB) и тщательно перемешивают. Если объем исследуемого раствора больше, чем 1 *куб. см*, то не-

[1]) *H. H. Barber* and *I. M. Kolthoff*. A Specific Reagent for the Rapid Gravimetric Determination of Sodium. J. Amer. Chem. Soc. V. 50, 1928. № 6, стр. 1625.

обходимо прибавить больше реактива, так чтобы на каждый *куб. см* приходилось 10 *куб. см* реактива. После прибавления реактива жидкость оставляют стоять не меньше 30 мин. (более продолжительное стояние не влияет на результат). Затем фильтруют через тигель с пористым фарфоровым или стеклянным фильтром с отсасыванием. Удаляют из осадка жидкость возможно полнее, после чего промывают осадок 5—10 раз реактивом (АВ), применяя каждый раз по 2 *куб. см* его и удаляя каждый раз возможно полнее жидкость из осадка. Затем промывают осадок 5 раз 95%-м алкоголем (по 2 *куб. см* каждый раз), насыщенным уксуснокислым цинк-натрий-уранилом, а затем эфиром и удаляют эфир просасыванием воздуха. Тигель помещают затем на весы и через 10 мин. (или позже) взвешивают. Вес осадка, помноженный на 0,01495, даст вес натрия (Na), а помноженный на 0,01787, даст вес окиси натрия (Na_2O).

Аммоний, барий, кальций и магний не мешают определению. Калий мешает, когда его в растворе больше 50 *мг*; так как цинк, по данным авторов, не мешает определению, то не мешают этому, по мнению авторов, и другие катионы. Фосфорная кислота препятствует определению, так как сама осаждается реактивом.

4. **Метод G. Smith'a.** См. на стр. 146 метод прямого определения натрия в фильтрате от хлорнокислого калия.

Непрямое определение калия и натрия в смеси их хлоридов известного веса.

Выделенная из почвы сумма хлоридов калия и натрия после взвешивания (общий вес обозначим через—k) растворяется в воде, и в растворе определяют хлор (пусть вес его будет l); обозначим через x неизвеотное количество KCl, а через y — неизвестное количество NaCl, тогда будем иметь два уравнения:

$$x + y = k$$
$$mx + ny = l$$

где $m = \frac{Cl}{KCl} = \frac{35,46}{74,56} = 0,47559$; $n = \frac{Cl}{NaCl} = \frac{35,46}{58,46} = 0,60657$.

Из этих уравнений имеем:

$$x\,(\text{количество KCl}) = \frac{n}{n-m}\cdot k - \frac{1}{n-m}\cdot l = 4{,}6310\,k - 7{,}6348\,l$$

$$y\,(\text{количество NaCl}) = \frac{1}{n-m}\,l - \frac{m}{n-m}\,k = 7{,}6348\,l - 3{,}6310\,k.$$

Так же можно вычислением определить калий и натрий, если известен вес суммы их хлоридов и вес суммы их сульфатов, или вес суммы их сульфатов и общее количество SO_4 [1]).

Разложение почвы сплавлением ее с углекислыми щелочами.

I. Приготовление сплава.

Навеска почвы [2]), так же тонко истертой, как и для фтористоводородной вытяжки, тщательно перемешивается в фарфоровой чашечке со смесью прокаленных углекислых солей калия и натрия [3]) (5 частей K_2CO_3 и 4 части Na_2CO_3); количество смеси должно в 3 — 4 раза превышает количество почвы. Смесь переносится в платиновый тигель (объем его должен не меньше чем в два раза превышать объем всей смеси), чашка смывается в тигель небольшим коли-

---

[1]) См. *Juan Fages y Virgili.* Die indirekten Methoden der analytischen Chemie. Stuttgart, 1911 г.

[2]) Относительно количества почвы, берущегося для сплавления, можно указать следующее. Навеску более 5 *г* брать для сплавления не следует; в полученном сплаве из такого количества почвы можно будет определить валовое содержание SiO_2, SO_3 и P_2O_5; для последнего определения брать меньше 5 *г* почвы не советуем. Если в сплаве надо определить только SiO_2, или, кроме нее, еще Al_2O_3, Fe_2O_3, Ca и Mg, то достаточно навески в $2^1/_2$ *г*.

[3]) Применяющаяся для сплавления смесь углекислых солей калия и натрия должна быть непременно исследована на чистоту; полагаться на то, что употребляемый реактив назван фирмой puriss. pro anal. в данном случае совершенно не следует, так как количество смеси по сравнению с количеством почвы очень велико и уже небольшие примеси могут внести существенную ошибку в получаемые результаты. В даином случае лучше всего заготовить большую порцию смеси углекислого калия и углекислого натра (напр., *кг* 5), тщательно перемешать ее и исследовать содержание кремнекислоты, окисей железа и алюминия, марганца, серы, фосфора, кальция и магния в 20 *г* ее, сплавив их в тигле, растворив полученный сплав в соляной кислоте и т. д.

чеством той же смеси, и содержимое тигля нагревается сначала на малом пламени горелки, которое постепенно усиливают, не доводя, однако, тигля до накаливания. Такое нагревание ведут в течение минут 10, а затем пламя усиливают, насколько это возможно, помещая горелку таким образом, чтобы накаливался один бок тигля (тигель при этом должен быть прикрыт крышкой); когда в месте прокаливания начнется сплавление, горелку постепенно пододвигают к середине тигля.

На горелках Теклю средних размеров сплавление можно закончить в $^1/_2$ часа; при работах на горелках Бунзена приходится прибегать к муфелю. Сплавление окончено, когда вся смесь в тигле перейдет в жидкое однородное состояние.

Необходимо иметь в виду, что, когда происходит взаимодействие между почвою и смесью, выделяется углекислота и содержимое тигля вспучивается и лезет кверху и может выползти из тигля; кроме того в это время идет разбрызгивание, поэтому тигель обязательно должен быть прикрыт крышкой, которую для наблюдения за ходом сплавления можно лишь несколько приоткрывать.

Окончив сплавление, раскаленный тигель, покрытый крышкой, переносят непосредственно с горелки в фарфоровую чашку с дестиллированной водой, налитой в таком количестве, чтобы тигель, поставленный на дно чашки, погрузился в воду на $^3/_4$. При таком охлаждении сплав легко отстает от тигля.

Когда тигель охладится, вываливают сплав из тигля в объемистый стакан (или в фарфоровую чашку 18 *см* в диаметре), помещают туда же тигель и крышку и приливают около 100 *куб. см* дестиллированной воды; когда весь сплав распустится в воде, дав мутную от хлопьев SiO_2 жидкость, осторожно прибавляют соляной кислоты до сильно кислой реакции, держа стакан (или чашку) покрытым стеклом; затем, если был взят стакан, содержимое его сливают в фарфоровую чашку, промывают водою покрывавшее стакан стекло, тигель и его крышку, а также стакан, собирая промывные воды в ту же чашку.

Для перевода сплава в раствор можно, имея уже некоторый навык, поступать следующим, более быстрым способом. В фарфоровую чашку (при навеске почвы в 5 *г*

размеры чашки около 18 *см* в диаметре) наливают около 200 *куб. см* дестиллированной воды; в эту воду погружают тигель прямо с огня после окончания сплавления; сюда же бросают крышку. Когда тигель охладится, его вынимают; отставший от стенок тигля сплав пересыпают в ту же чашку; туда же погружают снова тигель (если сплав не отстал от тигля, то погружают тигель вместе со сплавом) для растворения остатка сплава, не отставшего от стенок; помощью стеклянной палочки перемешивают содержимое чашки, раздавливая и раздробляя по возможности комки сплава; когда большая часть сплава разойдется, прибавляют в чашку небольшими порциями (около 5 *куб. см*) концентрированной соляной кислоты; кислота приливается по стенке чашки без помешивания жидкости; при таком приливании реакция между углесолями и соляной кислотою протекает медленно и очень спокойно, опасности разбрызгивания нет; через несколько минут жидкость осторожно перемешивают и снова приливают кислоты и т. д. до ясно кислой реакции. После этого тигель и крышку вынимают и промывают водою из промывалки в ту же чашку. Крышку и тигель необходимо тщательно осмотреть, не осталось ли на них нерастворившегося сплава.

Выделение и определение кремнекислоты из полученного сплава.

Большая часть кремнекислоты будет находиться в чашке в свернутом состоянии, часть же ее будет в растворе; для того, чтобы последнюю перевести в нерастворимое состояние, а также для того, чтобы и свернувшуюся SiO_2 сделать нерастворимой в воде, — содержимое чашки выпаривают досуха на водяной бане и просушивают в течение 1 часа при 125 — 150° [1]); повышать t° выше 150° не следует, во избежание перевода хлорного железа в окись, что в значительной степени затрудняет дальнейший ход анализа, требуя смачивания царской водкой и вторичного выпаривания.

После просушивания растворяют сухой остаток при нагревании в 1%-й соляной кислоте (в чашку приливают около 200 *куб. см* ее); нагревание продолжают до полного

[1]) *К. Гедройц.* О переводе кремнекислоты в нерастворимое состояние при почвенном анализе. Ж. Оп. Агр. 1918, стр. 155.

растворения железа, признаком чего служит совершенно белый цвет нерастворяющейся в кислоте SiO_2; если нагреванием и прибавлением нового количества соляной кислоты не достигается этого, то, значит, сухой остаток был пересушен на песчаной бане; тогда приходится содержимое чашки выпаривать досуха, смачивать небольшим количеством царской водки, снова выпаривать досуха, после чего опять растворять в 1%-й соляной кислоте, как указано выше.

После обработки сухого остатка соляной кислотой отфильтровывают осадок кремнекислоты через быстро фильтрующий фильтр (воронка с длинной трубкой и фильтр 589_1 диаметром в 11 *см*, если навеска почвы 5 *г*), поддерживая все время жидкость в чашке в горячем состоянии; кремнекислоту промывают горячей 1%-й соляной кислотой до полного вымывания железа (проба роданистым калием).

Фильтр с кремнекислотой просушивается во взвешенном платиновом тигле, озоляется на слабом пламени, затем сильно прокаливается. По охлаждении в эксикаторе тигель взвешивается. Прибыль в весе тигля даст количество SiO_2 в граммах во взятой для сплава навеске почвы.

Примечание. Однократным просушиванием сплава пр 125—150° никогда не удается выделить всей кремнекислоты; в фильтрате может остаться до 1% ее; когда в фильтрате должна определяться P_2O_5 или же определение валовой кремнекислоты производится с какими-нибудь специальными целями, требующими особой точности, то полученный фильтрат необходимо выпарить, снова просушить около 1 часа при 125—150°; растворять и фильтровать и таким образом выделить оставшуюся кремнекислоту.

II. Анализ солянокислого раствора из сплава почвы.

В полученном из сплава солянокислом растворе можно определить, кроме выделенной уже SiO_2: SO_3, P_2O_5, Al_2O_3, Fe_2O_3, Mn, Ca и Mg.

Определение серной и фосфорной кислоты. Оба эти вещества можно определить из одного и того же раствора последовательно. Для этого определения нужно

иметь раствор из сплава не меньше чем 5 *г* почвы. Прежде чем приступать к определению указанных кислот, необходимо фильтрат от кремнекислоты, полученный, как было указано на стр. 157, освободить от тех небольших количеств кремнекислоты, которые остались в нем после первого выделения SiO_2.

Для удаления оставшейся кремнекислоты необходимо фильтрат от первого выделения SiO_2 еще раз выпарить на водяной бане, сухой остаток просушить 1/2 часа на песчаной бане при температуре 125—150°, растворить в 1%-й соляной кислоте при нагревании (как указывалось выше) и отфильтровать горячим через быстро фильтрующий маленький фильтр (№ 589_1, 7 *см* в диаметре); фильтр озолить во взвешенном платиновом тигле и сильно прокалить; полученная прибыль в весе тигля даст вес SiO_2, снова выделенной из раствора сплава; полученный вес SiO_2 добавляется к ранее полученному. Тут дело в том, что никогда одним выпариванием раствора сплава и одной сушкой полученного сухого остатка нельзя кремнекислоту перевести в состояние полной нерастворимости; часть ее, очень небольшая, растворится снова при растворении просушенного сухого остатка. Эта часть настолько мала, что ею можно пренебречь при определении количества валовой SiO_2; но при определении фосфорной кислоты она должна быть обязательно выделена из раствора, так как присутствие даже незначительного количества SiO_2 в растворе может очень сильно отразиться на точности определения P_2O_5. кремнекислота дает с молибденовой жидкостью соединение, аналогичное фосфорномолибденовокислому аммонию.

Определение серной кислоты.

В полученном от вторичного осаждения SiO_2 фильтрате определяют сначала *серную кислоту* осаждением в кипящем кислом растворе кипящим раствором хлористого бария (см. стр. 135); избытка хлористого бария нужно избегать.

Определение фосфорной кислоты.

В фильтрате от сернокислого бария определяется фосфорная кислота одним из вышеописанных способов (см. стр. 90). Если в фильтре много соляной кислоты, то перед осаждением ее лучше удалить выпариванием, а сухой остаток растворить в слабой азотной кислоте.

Относительно определения валовой фосфорной кислоты в почвенных сплавах в литературе имеются указания, что при таком определении получаются пониженные ее количества по сравнению с количествами, получаемыми из фтористоводородной вытяжки; одной из причин этого может быть потеря фосфора (и серы) при производстве сплава вследствие восстановления, во избежание этого, когда в сплаве предполагается определение P_2O_5 и SO_3, следует к смеси углекислых щелочей прибавлять еще селитру (1 *г* на 5 *г* почвы).

Если в сплаве предполагается определение SO_3 и если светильный газ содержит серу, то сплавление необходимо производить на спирту или на бензине (горелки Бартеля); при сплавлении на таком газе данные серной кислоты получаются совершенно несоответствующие действительности.

Определение в сплаве алюминия, железа, марганца, кальция и магния

Для определения валового количества этих элементов в почве в большинстве случаев совершенно достаточно брать для сплавления навеску почвы в 2—2,5 *г*. Только для почв или для горизонтов почвы сильно оподзоленных и сильно песчаных и потому очень богатых кремнекислотой и очень бедных указанными выше элементами рационально увеличивать навеску. Самое определение этих веществ в солянокислом растворе из почвенного сплава производится такими же способами и в той же последовательности, как и во фтористоводородной вытяжке (см. стр. 100).

Разложение почвы спеканием ее с хлористым аммонием и углекислым кальцием для определения щелочных металлов, по L. Smith'y.

Определение щелочных металлов в сплаве почвы с углекислыми щелочами, само собой разумеется, невозможно. Определение их во фтористоводородной вытяжке представляет большие неудобства, во-первых, из-за присутствия в ней большого количества серной кислоты (если фтористоводородная вытяжка готовилась обычным способом) и, во-вторых, из-за необходимости предварительного выделения

из вытяжки алюминия, железа, марганца, магния и фосфорной кислоты обработкой вытяжки известковым молоком.

Если в почве нужно определить только валовое количество щелочей, то наиболее удобным, быстрым и очень точным методом может служить способ L. Smith'a.

Принцип метода: силикат при сильном прокаливании со смесью углекислого кальция и хлористого аммония разлагается по след. схеме:

$$K_2O \cdot Al_2O_3 6SiO_2 + 6CaCO_3 + 2NH_4Cl =$$
$$= 6CaSiO_3 + 6CO_3 + Al_2O_3 + 2KCl + 2NH_3 + H_2O;$$

щелочные металлы при этом переходят полностью в хлориды, а кремнекислота, алюминий, железо, фосфорная кислота, марганец и магний дают в спекшейся массе соединения, в воде нерастворимые.

Спекание. Спекание ведется таким образом. Навеска тонко истертой почвы (1—2 *г* в зависимости от предполагаемого содержания щелочей) в фарфоровой чашечке тщательно перемешивается с 1 *г* хлористого аммония, не содержащего калия и натрия, и с 4—8 *г* углекислого кальция, тоже свободного от калия и натрия; смесь переносится количественно в объемистый платиновый тигель. Тигель помещают в круглое отверстие асбестовой пластинки так, чтобы в верхней части тигля, находящейся над пластинкой, не было бы смеси. Тигель закрывают плотно крышкой и нагревают на голом огне горелки, сначала очень слабо, примерно около $^1/_4$ часа, до прекращения выделения аммиака (судят по запаху), при чем не должны выделяться белые пары хлористого аммония, если же таковые появляются, то нагревание ослабляют. После прекращения выделения аммиака нагревают сильно на полном пламени средней горелки Теклю в течение трех четвертей часа, после чего операция перевода щелочей в растворимое состояние может считаться законченной. Асбестовая пластинка, не давая накаливаться верхней части тигля, предохраняет хлористые щелочи от улетучивания. Получившаяся в тигле спекшаяся (не сплавленная) масса вообще очень легко отстает от тигля, откуда она по охлаждению (на воздухе) переносится помощью шпателя в фарфоровую чашку (14 *см* диаметра); тигель и крышка смываются туда же горячей водой. Если

почему-либо содержимое тигля не отстает от стенок или дна тигля, то в тигель наливают горячей воды, в которой масса по прошествии некоторого времени рассыпается.

Чашка с содержимым покрывается стеклом и нагревается около двух часов на кипящей водяной бане; комочки спекшейся массы растираются агатовым пестиком; после этого горячую жидкость отфильтровывают в стакан через быстро фильтрующий фильтр (9 *см* в диаметре), чашку и фильтр промывают туда же не меньше 20-ти раз. В фильтрате имеются: хлористый натрий, калий и кальций (последний также в виде гидрата окиси), а также серная кислота, содержавшаяся в почве и образовавшаяся вследствие окисления при спекании почв серы органических веществ [1]; на фильтре остаются все остальные почвенные вещества [2].

Анализ фильтрата. В полученном фильтрате прежде всего осаждают серную кислоту хлористым барием и, не отфильтровывая сернокислого бария, освобождаются от содержащегося в растворе кальция, осаждая его углекислым аммонием, как указано на стр. 139.

Разделение щелочей производится согласно описанию, данному на стр. 140.

Примечание. По O. Shedd'y [3] кобальт-нитритный метод определения калия в фильтрате, полученном от обработки водой спекшейся массы, дает результаты, вполне согласные с другими методами. В том случае, когда нужно определить только калий, определения же натрия не требуется, применение кобальт-нитритного способа значительно ускоряет анализ, так как в этом случае, по Shedd'y, нет надобности в удалении кальция: собранный фильтрат вместе с промывными водами

---

[1]) Количественное определение валовой серы почвы в массе, полученной вышеописанным способом спекания, не реномендуется, так как при спекании может происходить улетучивание серы вследствие неполного ее окисления.

[2]) Осадок на фильтре не нужен, но его всегда следует испытать на растворимость в соляной кислоте: если спекание произведено правильно, то должно все раствориться в соляной кислоте с выпадением кремнекислоты (при трении стеклянной палочкой о дно чашки, в которой производилось растворение осадка, не должно быть хруста).

[3]) *O. M. Shedd.* Journ. of Ind. and Eng. Chem. 1909 г., стр. 302.

подкисляется уксусной кислотой, выпаривается и осаждается кобальт-нитритом, как указано на стр. 149.

Необходимые для спекания хлористый аммоний и углекислый кальций надо брать самые чистые. Хлористый аммоний рекомендуется для этой цели приготовлять путем возгонки продажной соли, а углекислый кальций — приготовлять из самого чистого известкового шпата растворением его в соляной кислоте и осаждением из раствора углекислого кальция углекислым аммонием и аммиаком при нагревании. Но во всяком случае в применяющихся для спекания углекислом кальции и хлористом аммонии непременно должно быть определено содержание щелочей; на основании полученных данных и количества того и другого вещества, взятых для смешения с почвою, определяется та поправка, какую нужно внести в результат определения в почве калия и натрия по этому методу [1]).

Определение закиси железа.

Вопрос о содержании в почвах закисного железа, несмотря на свое большое значение, остается до сих пор совершенно открытым, так как существующие методы определения железа в этой форме в минералах непосредственно не применимы к почвенным горизонтам, содержащим органические вещества. В присутствии гумуса оба известных в настоящее время метода определения закиси железа в минералах (метод Mitscherlich'a — разложение минерала в запаянной трубке с серной кислотой и метод разложения минерала фтористоводородной кислотой) не могут давать точных результатов; при первом методе органические вещества почвы могут восстанавливать серную кислоту и окисное железо в процессе разложения почвы, а в том и другом методе в присутствии этих веществ невозможно титрование закиси железа марганцевокислым калием в растворе, полученном после разложения почвы.

[1]) Для определения поправки лучше всего поступать так: смешать 1 г хлористого аммония с тем количеством углекислого кальция, какое берется для спекания почвы, и произвести с этим холостым определением (без почвы) такое же спекание и все такие же операции, какие производятся при спекании почвы, и определить таким образом количество щелочей в реактивах.

Таким образом в почвоведении нет приспособленного к гумусовым горизонтам почвы метода определения закисного железа. Такой метод необходимо выработать на основе,

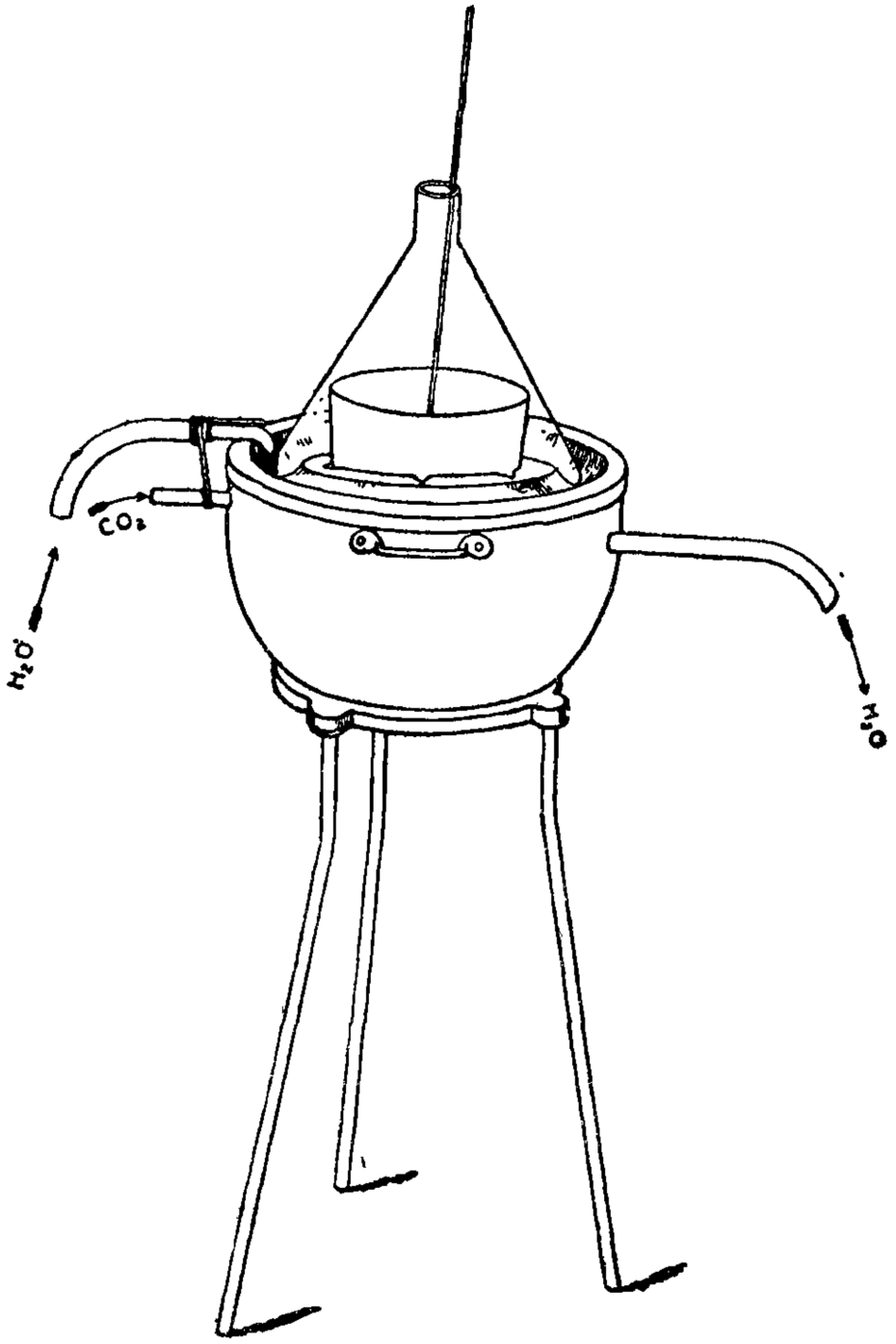

Рис. 8. Аппарат для приготовления фтористоводородной вытяжки при определении закиси железа.

конечно, существующих в минералогии методов; возможно например, что можно подобрать из существующих многочисленных методов определения закисного железа *в растворе* такой, при котором присутствие в этом же растворе органического вещества не будет мешать определению. С дру-

гой стороны, определение закисного железа в почвенных *безгумусных* горизонтах вполне возможно при помощи существующих методов; поэтому мы опишем здесь четыре модификации метода фтористоводородной кислоты для определения закиси железа.

Нужно иметь в виду, что способ подготовки исследуемого материала для обработки его фтористоводородной кислотой в целях определения закиси железа имеет существенное значение вследствие легкого перехода закиси железа в окись. Для минералов рекомендуется их раздробление без растирания, а если последнее необходимо, то его производят под спиртом.

Модификация Gooch-Cooke'a [1].

Обработка вещества фтористоводородной кислотой производится в аппарате, изображенном на рис. 8. Водяная баня, снабженная только одним отверстием, на которое помещается тигель с обрабатываемым веществом, покрывается воронкой; воронка эта лежит в жолобе в крышке бани; в этот жолоб капает вода, и таким образом внешний воздух не может проникать под воронку снизу. В баню пропускается над поверхностью воды ток углекислоты; таким образом обработка материала в тигле идет в атмосфере, лишенной кислорода.

0,5 — 1,0 *г* порошка минерала в платиновом тигле в 60 — 100 *куб. см* емкости смачивают прокипяченной водой, прибавляют около 10 *куб. см* серной кислоты (1 : 3) и помещают открытый тигель на баню; закрывают баню воронкой, пускают ток углекислоты и нагревают баню. Когда углекислота вытеснит весь воздух из-под воронки, вливают в тигель через платиновую или эбонитовую воронку 5 — 7 *куб. см* фтористоводородной кислоты и обрабатывают содержимое тигля при кипящей водяной бане в течение часа, помешивая содержимое время от времени платиновой проволокой; когда из воронки начнет обильно выходить пар, ток углекислоты прекращают. Закончив обработку, пускают ток углекислоты, усиливают насколько возможно приток воды в баню и прекращают

[1]) Цитирую по *M. F. Hillebrand*, The Analysis of Silicate and Carbonate Rocks. 1919 г., стр. 204.

ее нагревание. Через 15 мин. вынимают мешалку и помещают ее в стакан для титрования, затем вынимают из аппарата охладившийся тигель и переносят его содержимое в этот же стакан. В стакан предварительно должна быть налита холодная свежепрокипяченная вода (около 300 *куб. см*), подкисленная серной кислотой. Содержимое стакана титруют установленным раствором марганцевокислого калия до неисчезающей в течение нескольких секунд розовой окраски.

Модификация F. Treadwell'a [1])

Обработка производится в аппарате, изображенном на рис. 9. В парафиновой бане *B* помещается свинцовый ящик *C*, в котором на стеклянном или платиновом треугольнике *a* ставят платиновую чашку с исследуемым порошком минерала, смоченным 5 — 10 *куб. см* серной кислоты (1 : 4). Ящик *C* накрывают крышкой; через *A* пропускают сильный ток углекислоты в течение приблизительно 3 мин.; после этого снимают крышку и быстро приливают в платиновую чашку 5 — 10 *куб. см* фтористоводородной кислоты; возможно быстрее закрывают крышку, пускают ток углекислоты, перемешивают содержимое чашки платиновым шпателем, вставленным через второе отверстие крышки ящика. Одновременно нагревают баню до 100° и поддерживают эту температуру в течение часа при частом помешивании содержимого чашки; удаляют после этого избыток фтористоводородной кислоты, повышая постепенно температуру бани до 120°, на что идет около 1 часа. Охлаждают затем чашку в струе углекислоты, переносят содержимое чашки в фарфоровую чашку, содержащую около

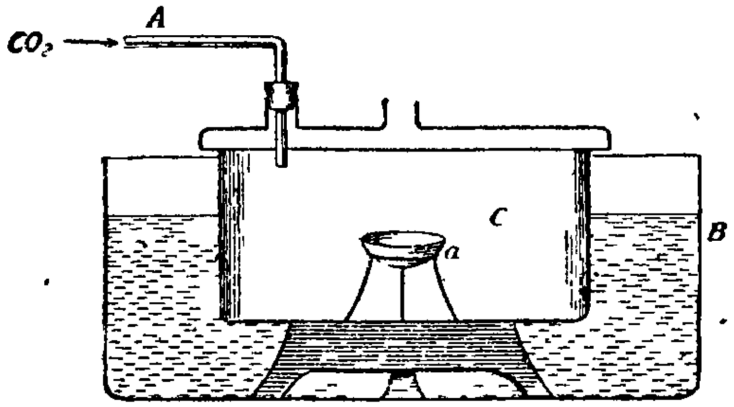

Рис. 9. Аппарат для приготовления фтористоводородной вытяжки при определении закиси железа.

[1]) *Ф. Тредвелл.* Курс аналитической химии, Т II, кн 1, стр. 396. Госизд. 1927.

400 *куб. см* холодной, прокипяченной воды и 10 *куб. см* концентрированной серной кислоты, и тотчас же титруют установленным раствором марганцевокислого калия до розовой окраски, не исчезающей в течение нескольких секунд.

Модификация Pratt-Hillebrand'a [1])

Обработка производится прямо в тигле (80 — 100 *куб. см* емкости). 0,5 — 1 *г* грубо растертого минерала смачивают в тигле прокипяченной водой, приливают около 10 *куб. см* серной кислоты (1 : 3), приливают до половины тигля горячей воды, не содержащей воздуха, покрывают тигель крышкой и нагревают на небольшом пламени до кипения. Снимают крышку, быстро наполняют тигель углекислотой, приливают 5 — 7 *куб. см* фтористоводородной кислоты; закрывают крышку, усиливают пламя, чтобы возможно быстрее закипело содержимое тигля, после чего пламя опять уменьшают и кипятят минут 5 — 10. Тигель, не открывая крышки, переносят платиновыми щипцами в фарфоровую чашку или стеклянный стакан, содержащие холодный насыщенный раствор борной кислоты в свежепрокипяченной воде с избытком твердой борной кислоты и несколькими *куб. см* серной кислоты; содержимое тигля перемешивают с содержимым чашки и быстро титруют раствором перманганата.

Модификация Sarver'a [2]).

Руководствуясь теми изменениями в методе определения закисного железа в силикатах, которые были предложены Barnebey [3]) и Knop'ом [4]), Sarver выработал следующую модификацию фтористоводородного метода определения этого вещества:

0,5 *г* грубо истертого силиката помещают в платиновый тигель в 30 *куб. см* емкости, смачивают водой и обрабатывают 10 *куб. см* 12,0 нормальной соляной кислоты или 18 норм. серной кислоты; помещают в тигель кольцо из платиновой проволоки для предупреждения толчков и закрывают тигель плотно особой крышкой, сделанной из прозрачного бакелита, снабженной трубкой из того же материала для пропускания углекислоты и маленькой баке-

[1]) *W. F. Hillebrand.* The Analysis of Silicate..., стр. 203.

[2]) *L. A. Sarver.* The Determination of Ferrous Iron in Silicates. Journ. of Amer. Chem. Soc. V. 49, 1927, стр. 1472.

[3]) *Barnebey.* Journ. of Amer. Chem. Soc. V. 37, 1915, стр. 1481, 1829.

[4]) *Knop.* Journ. of Amer. Chem. Soc. V. 46, 1924, стр. 263.

литной воронкой для вливания фтористоводородной кислоты. Пропускают в тигель углекислоту в течение по крайней мере 10 мин. при нагревании тигля; когда начнут из тигля выделяться пары, ток углекислоты прекращают. Приливают около 7 *куб. см* 48%-й фтористоводородной кислоты через воронку и кипятят слабо 10—15 мин., наблюдая через прозрачную крышку. Когда разложение закончится, возобновляют пропускание углекислоты и охлаждают тигель до состояния удобного для держания тигля в руке. После этого прибавляют в тигель избыток установленного раствора двухромовокислого калия, удаляют крышку с тигля и содержимое тигля переносят в фарфоровую чашку, содержащую твердую борную кислоту Содержимое чашки титруют тотчас же установленным раствором соли закиси железа в присутствии дифениламина, как индикатора.

Примечание. Soule [1]) указывает, что кипячение силиката с фтористоводородной и серной кислотами можно вести и не в платиновом тигле, а в кварцевой и пирексовой посуде, что, конечно, имеет свои большие преимущества: 1) не надо переносить жидкость для титрования из одной посуды в другую; 2) можно легко наблюдать за ходом разложения. Автор дает ту поправку, какую надо вносить в результат титрования закиси железа хамелеоном при работе в пирексовой посуде на ее растворимость

[1]) *B Soule* The Determination of Ferrous Iron in Silicate Rocks. Journ. Amer Chem Soc. V 50, 1928, № 6, стр 1691.

ГЛАВА ТРЕТЬЯ.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ В ПОЧВАХ ЛИТИЯ, РУБИДИЯ, ЦЕЗИЯ, ТИТАНА, ЦИРКОНИЯ И ВАНАДИЯ.

В последнее время в почвоведении и отчасти в агрономии начинает проявляться интерес к изучению содержания в почвах элементов, обычно не определяющихся при почвенном анализе, но, как показывают некоторые исследования, широко распространенных в почвах, хотя большей частью в очень ничтожных количествах. К таким элементам относятся литий, рубидий, цезий, титан, цирконий, ванадий и барий. В виду сказанного, мы считаем не лишним привести здесь наиболее простые методы количественного определения этих элементов, за исключением бария, так как метод его определения общеизвестен.

Относительно даваемого здесь описания методики считаю необходимым сделать общую оговорку. Все эти методы разработаны или переработаны применительно к анализам минералов [1]), но не почв; вследствие своеобразного характера почв, главным образом в отношении процентного содержания в них этих элементов, и почти полного отсутствия в литературе данных об этом содержании, большинство из приводимых здесь методов нуждается в приспособлении их к почвенному анализу.

---

[1]) См. *В. Ф. Гиллебранд.* Химия силикатов. Перевод с английского. Ленинград, 1925 г.

R. B. Moore - H. Eckstein. Die chemische Analyse seltener technischer Metalle. Здесь собрана литература по методике определения тория, церия, молибдена, вольфрама, ванадия, урана, титана и циркония до июня 1927

I. Определение лития.

Каким бы способом почвенные вытяжки, а в том числе и фтористоводородная и водная из почвы после спекания последней, ни обрабатывались для удаления из них всех элементов, кроме калия и натрия, — всегда вместе с хлористыми солями калия и натрия остается и весь присутствовавший в навеске почвы литий также в виде хлористого.

Далее, каким бы способом из раствора, содержащего хлориды щелочных металлов, ни выделялся калий, — литий остается в растворе вместе с натрием.

Определение лития после выделения калия в виде хлороплатината

В этом случае в алкогольный фильтрат от хлороплатината калия вместе с натрием переходит и весь литий, и тот и другой в виде хлороплатината. В этом фильтрате и может быть определен литий. С этой целью прежде всего необходимо разложить хлороплатинаты натрия и лития и выделить платину.

Алкогольный фильтрат от хлороплатината калия выпаривают, восстанавливают платину (или нагревая остаток в струе водорода, или же посредством прибавления к смоченному остатку нескольких капель химически-чистой ртути, с дальнейшим выпариванием и слабым прокаливанием; для разрушения хлороплатината калия можно, конечно, применять и другие способы, указанные при определении калия, стр. 143), выщелачивают остаток горячей водой и в собранном фильтрате определяют литий [1]). Для этого определения можно рекомендовать метод L. Winkler'a, предложенный для анализа минеральных вод [2]).

Фильтрат, содержащий хлористый натрий и хлористый литий, выпаривают досуха и высушивают около часа при 120°; сухой остаток в стеклянной чашке тщательно растирают с 2 *куб. см* изобутилового спирта и фильтруют через маленький фильтр (4 *см* в диам.); фильтр этот помещается в соответственную воронку, смачивается водой и просуши-

[1]) См. *Treadwell*, Анал. хим. Т. II, Одесса, 1908, стр. 35 и 37.

[2]) Ztschr. f. anal. Chem. 1913, стр. 628; см. реф. в Ж Оп. Агр. Т. 14, 1918 г., стр. 538.

вается при 100°; перед фильтрацией его смачивают изобутиловым спиртом. Под воронку помещают взвешенный платиновый тигель (15 *куб. см* емкости); отфильтровав жидкость, по возможности не перенося нерастворившегося, продолжают таким же образом дальнейшее выщелачивание остатка изобутиловым спиртом, пока не наберется в тигле около 10 *куб. см*.

Полученный раствор хлористого лития выпаривают и для взвешивания переводят в сернокислый; этот перевод Winkler рекомендует производить так: растворяют хлористый литий в том же тигле в нескольких каплях воды и прибавляют немного химически-чистого сернокислого аммония (раз в 5 больше, чем имеется хлористого лития); выпаривают досуха. просушивают в шкапу, постепенно повышая t°, пока содержимое тигля не начнет дымить (около 180°); переносят затем на горелку и нагревают, постепенно усиливая пламя до начинающегося красного каления; удаляют тогда горелку и открывают крышку тигля, чтобы дать выход парам серной кислоты; то же повторяют (2 — 3 раза), пока перестанут появляться пары серной кислоты.

Вес сернокислого лития, умноженный на 0,2718, даст количество Li_2O во взятой навеске.

Примечание 1. Кроме метода Winkler'a были предложены другие способы, основанные также на отделении хлористого лития из смеси хлоридов щелочных металлов помощью осаждения органическими реактивами; таков метод Rammelsberg'a (реактив — смесь алкоголя, насыщенного хлористоводородным газом, и эфира), метод Kalenberg'a и Krauskopf'a (Journ. Americ. Chem. Soc. 30, 1908 г., стр. 1104; реактив — пиридин). Общий недостаток всех этих методов — неполная растворимость хлористого лития в употребляемых реактивах и неполная нерастворимость в них хлористых натрия и калия. В методе Gooch'a (Ztschr. f. anal. Chem. Т. 26, 1887 г., стр. 354; реактив — амиловый спирт) недостаток — неполная нерастворимость в реактиве хлоридов калия и натрия. На принципе метода Rammelsberg'a была разработана S. Palkin'ым новая модификация (см. Journ. Americ. Chem. Soc. Т. 38, 1916 г., стр. 2326), а на принципе метода Gooch'a

модификация Milford'a для определения лития в минеральных водах (см. Chem. News, Т. 106, стр. 217).

Методы Rammelsberg'a и Gooch'a подробно описаны у Тредвелла, Курс аналитической химии, Т. II, книга 1, стр. 40 и 41, 2 изд. ГИЗа 1927 г.

Примечание 2. Если из почвенной вытяжки выделено хлористых щелочей в достаточном количестве, то определение лития можно вести в одной порции этого раствора (без предварительного выделения калия), а определение калия — в другой порции.

Метод S. Smith'a. Определение лития после выделения калия в виде хлорнокислого калия. Метод описан на стр. 146.

II. Определение рубидия (цезия).

Качественное определение. Эти два щелочных металла по своим реакциям очень схожи с калием. При определении щелочей по описанному выше способу рубидий и цезий выделяются вместе с прочими щелочными металлами, а при дальнейшем отделении натрия остаются вместе с калием в виде хлороплатинатов. Разделение хлороплатинатов калия, рубидия и цезия основано на неодинаковой растворимости этих солей в воде.

Открытие малых количеств рубидия и цезия в присутствии больших количеств натрия и калия производится следующим образом: хлороплатинаты калия, рубидия и цезия в фарфоровой чашке многократно обрабатывают небольшими количествами кипящей воды, сливая каждый раз воду декантацией; таким способом удаляется большая часть калия; нерастворившийся светложелтый остаток (хлороплатинат калия золотисто-желтого цвета) переносится на небольшой клочок фильтровальной бумаги и обертывается ею; полученный комок на платиновой проволоке обугливают на пламени (необходимо избегать слишком высокой t°), вносят в пламя спектроскопа и исследуют спектр; для рубидия характерны две индигосинего цвета линии α и β, а также две красные — γ, δ, а для цезия — синие линии α и β

По W. Ball'ю [1]), раствор двойной азотистокислой соли висмута и натрия представляет очень чувствительный реактив на рубидий и цезий; в присутствии солей этих металлов выпадают желтые кристаллы тройной азотистокислой соли рубидия (или цезия), натрия (калия) и висмута.

Количественное определение.

Растворимость в воде хлороплатинатов калия, рубидия и цезия, как видно из нижеследующих данных (Kirchhoff и Bunsen), неодинакова; в 100 г воды растворяется:

	при 0°	при 13,8°	при 50°	при 100°
K_2PtCl_6	0,724 г	0,927 г	2,170 г	5,200 г
Rb_2PtCl_6	0,193 „	0,135 „	0,203 „	0,640 „
Cs_2PtCl_6	0,0≈1 „	0,076 „	0,177 „	0,380 „

На основании этого возможно выделить рубидий из его смеси с калием дробной перекристаллизацией. В. И. Вернадский и Ненадкевич для определения рубидия в смеси хлороплатинатов калия и рубидия применяли следующий прием [2]).

Зная приблизительное содержание рубидия, определяемого предварительным осаждением силико-молибденовой кислотой (силико-молибдат калия легко растворим, с рубидием же и цезием кислота эта дает очень мало растворимую соль; этот силико-молибденовый метод не пригоден, по Вернадскому, для более или менее точного определения рубидия), к смеси хлоридов калия и рубидия, полученной восстановлением их хлороплатинатов, прибавляют $PtCl_4$ в количестве немного большем, чем нужно для осаждения рубидия. Полученный хлороплатинат трижды перекристаллизовывается в воде для удаления следов калия. Осадок Rb_2PtCl_6 просушивается при 100° и взвешивается; в полученный вес вносится поправка на растворимость хлороплатината рубидия, для чего необходимо знать t° и общее количество воды, бывшей в соприкосновении с хлороплатинатом рубидия.

---

[1]) Цитирую по реф. в An. Chim. anal. appl. 1910, стр. 95.

[2]) См. *W. Vernadsky.* Sur le microcline à rubidium, Bull. de la Société française de Minéralogie, t. 36, дек. 1913.

Способ W. Robinson'a приблизительного определения рубидия и цезия.

Американские исследователи заинтересовались в последние годы вопросом о содержании редких элементов в почвах и растениях. Одним из них (W. O. Robinson, Journ. Ind. and Eng. Chem. T. 10, 1918 г., стр. 50; по реф. из Ztschr. f. anal. Chem. 1919, стр. 301) разработан метод определения приблизительного содержания рубидия и цезия в золе растений, метод, который может быть в такой же мере применен и к почвам Состоит он в следующем.

Испытуемый раствор освобождается от всех элементов, кроме щелочных металлов, способом, указанным при валовом определении щелочей; углекислые щелочные металлы переводятся в хлориды; к подкисленному соляной кислотой раствору их прибавляется платиновохлористоводородная кислота; содержимое выпаривается при помешивании до сиропообразного состояния, обрабатывается возможно малым количеством горячей воды с фильтрацией через гучевский тигель (с тонким слоем асбеста); собранные в тигле хлороплатинаты калия, рубидия и цезия промываются 80%-м алкоголем и восстанавливаются током водорода; получившиеся хлориды растворяются горячей водой в маленькую платиновую чашечку и выпариваются до густого состояния. Для выделения присутствующего еще в жидкости хлористого калия к густой жидкости прибавляют 4 капли концентрированной соляной кислоты, фильтруют через маленький фильтр; эту же операцию повторяют еще два раза; объем полученного фильтрата доводят до 2 — 3 *куб. см* и исследуют эту жидкость спектроскопически, беря каплю раствора на платиновую проволоку и осторожно высушивая ее; сравнивают с спектральными линиями растворов известного содержания CsCl и RbCl. Результаты с точностью до 5 — 10%.

III. Определение титана и циркония.

При солянокислых вытяжках и при сплавлении почвы часть титана и циркония (в виде TiO_2 и ZrO_2) выделяется вместе с кремнекислотой, часть же (большая) остается в вытяжке; чтобы выделить титан и цирконий из прока-

ленной и взвешенной кремнекислоты, в тигель прибавляют немного разведенной серной кислоты (около 2 *куб. см*) и около 10 *куб. см* фтористоводородной кислоты, выпаривают досуха, удаляют прокаливанием серную кислоту, взвешивают (полученный вес вычитают из веса нечистой кремнекислоты), растворяют горячей соляной кислотой и раствор прибавляют к общей вытяжке. При обработке почвы фтористоводородной кислотой весь титан и цирконий в дальнейшем переходят в раствор. При выделении полуторных окислов из почвенных вытяжек (все равно, аммиаком или уксуснокислыми солями) вместе с последними выделяются TiO_2 и ZrO_2.

1. Определение титана.

1. Колориметрический способ по A. Weller'y.

Самым простым способом определения титана является колориметрическое его определение по A. Weller'y, чувствительность которого очень значительна (можно открывать еще 0,00005 *г* TiO_2 в 50 *куб. см*).

Метод основан на том, что раствор сернокислого титана при прибавлении перекиси водорода окрашивается в желтый цвет.

Определение ведется в той же жидкости, в которой определялось железо титрованием марганцевокислым калием; жидкость после титрования сгущают выпариванием до 50 — 80 *куб. см* и прибавляют к жидкости несколько *куб. см* чистой перекиси водорода (не должна содержать фтористого водорода); вследствие образования TiO_3, жидкость окрашивается в желтый цвет; необходимо убедиться, что дальнейшее прибавление перекиси не усиливает окраски. Окрашенную жидкость переносят в мерную колбу, емкость которой находится в зависимости от интенсивности окраски, и в колбу прибавляют серной кислоты столько, чтобы окончательно раствор содержал не меньше 5% ее, дополняют водою до черты, перемешивают и этой жидкостью наполняют одну из трубок колориметра. В другую трубку приливают образцовый раствор сернокислого титана и сравнивают в колориметре окраску обеих жидкостей.

Образцовый раствор готовят так: очищают перекристаллизацией титано-фтористый калий (K_2TiF_6), просушивают

при 105° до постоянного веса и отвешивают в большом тигле 0,600 (0,2 *г* TiO_2), в котором обрабатывают соль при нагревании несколько раз концентрированной серной кислотой до полного удаления фтора; разбавляют водой, осаждают аммиаком; осадок $Ti(OH)_4$ отфильтровывают, промывают горячей водой, просушивают, прокаливают и взвешивают; затем сплавляют при темнокрасном калении с несколькими граммами кислого сернокислого калия; по охлаждении растворяют в холодной воде, прибавляют 6 — 8 *куб. см* концентрированной серной кислоты и разводят водой до 200 *куб. см*. Один *куб. см* этого раствора содержит 1 *мг* TiO_2.

Применяющаяся перекись водорода не должна содержать и следов фтора [1]).

Подробный разбор метода Weller'a можно найти у Гиллебранда, Химия силикатов (перевод с английского, Ленинград, 1925, стр. 140); см. также указанную ранее (стр. 169) книгу Moore-Eckstein'a, стр. 262 и далее.

2. Весовой метод Ch. Baskerville.

Из имеющихся весовых методов самым простым является способ Ch. Baskerville. К нейтрализованной вытяжке (солянокислый раствор!) прибавляют серную кислоту и кипятят несколько минут; выпавшая титановая кислота отфильтровывается, промывается и прокаливается. В присутствии циркония вместе с титаном выпадает и ZrO_2 (об определении каждого из них см. ниже).

Метод, по W. Hillebrand'y, не точен, так как в осадке всегда задерживается железо и фосфорная кислота. Во всяком случае он заслуживает внимания в почвенном анализе и должен быть, как и все вообще методы, описанные в этой главе, проверен почвенными аналитиками.

3. Весовой метод Dittrich'a.

Более точным методом весового определения титана является значительно более сложный метод с предварительным отделением алюминия.

[1]) Испытание перекиси водорода на фтор (*Мерк.* Испытание хим. реактивов на чистоту. Спб., 1913, стр. 139): 10 *куб. см* 30%-й перекиси водорода выпаривают с 0,1 *г* окиси магния до небольшого объема; переносят сконцентрированный раствор на часовое стекло и выпаривают досуха; если сухой остаток облить серной кислотой, то по прошествии 2 — 3 часов на стекле не должно замечаться следов вытравливания.

Для определения титана лучше всего применять мерковский „пергидроль" (30%-й препарат перекиси водорода).

Осаждают полуторные окислы, титан и цирконий обычным ацетатным способом; осадок слабо прокаливают, переносят в объемистый серебряный тигель, прибавляют 5—6 г чистого едкого натра (приготовленного из металлического натра) и прокаливают сначала слабо до удаления воды, а затем доводят накаливание до красного, при котором держат тигель, слегка прикрытый крышкой, минут 10, время от времени помешивая содержимое; после этого тигель помещают в фарфоровую чашку с горячей водой, вымывают из тигля содержимое, промывают тигель и крышку и нагревают содержимое чашки при помешивании несколько минут на водяной бане; затем отфильтровывают нерастворившееся (железо, титан, циркон), промывая осадок (сначала декантацией) горячей водой.

Фильтрат содержит алюминий в виде $Al(ONa)_3$ и $AlPO_4$, из которого он может быть осажден, после подкисления соляной кислотой, сгущения и прибавления к нему хлористого аммония, аммиаком при кипячении (необходимо вторичное осаждение аммиаком растворенной гидроокиси алюминия, так как после первого осаждения осадок задерживает много хлористого натра).

Нерастворившуюся часть сплава, содержащую железо, титан и цирконий, растворяют на фильтре небольшим количеством горячей 10%-й соляной кислоты и осаждают обычным способом аммиаком. Полученный осадок может быть прокален, и определена таким образом сумма $Fe_2O_3 + TiO_2 + ZrO_2$ (определение $TiO_2 + ZrO_2$ по весу этой суммы и весу окиси железа нельзя рекомендовать вследствие большой неточности), но так как после прокаливания осадок не весь растворяется в соляной кислоте (в тигель приливают концентрированной соляной кислоты и нагревают 1 ч. на водяной бане), то приходится нерастворившееся отфильтровывать и сплавлять с кислым сернокислым калием; сплав растворяют в холодной воде и присоединяют к солянокислому раствору. Если же общую сумму не предполагают определять, то осадок от аммиака прямо растворяют в горячей соляной кислоте.

Полученный раствор насыщают сероводородом, дают некоторое время постоять, отфильтровывают серу, промывают холодной водой, прибавляют к фильтрату винной

кислоты в количестве, превышающем раза в три вес окислов в растворе, и прибавляют аммиака до очень слабо щелочной реакции; железо выпадает в виде сернистого; если железо не все выделилось, то прибавляют немного бесцветного сернистого аммония; через $^1/_2$ часа отфильтровывают осадок и промывают. В фильтрат переходит весь титан и цирконий.

Для разрушения винной кислоты фильтрат выпаривают в платиновой чашке; остаток смачивают разведенной серной кислотой и нагревают на бане, прибавляя небольшими порциями насыщенного раствора $K_2S_2O_8$, и затем выпаривают досуха и прокаливают до удаления свободной серной кислоты. По охлаждении остаток растворяют в холодной воде, слабо подкисленной соляной кислотой, фильтруют и осаждают фильтрат избытком аммиака. Выделившийся осадок окислов титана и циркония содержит щелочные металлы, а поэтому его растворяют в соляной кислоте и снова осаждают избытком аммиака; фильтруют, промывают и прокаливают. В отсутствии циркония получают вес TiO_2.

4. Объемный метод определения титана по E. Knecht'y [1].

Принцип метода. Метод основан на следующем. Если раствор, в котором хлорное железо и $TiCl_4$ восстановлены до хлористого железа и $TiCl_3$, титровать, в присутствии соответствующего индикатора на окисное железо, сернокислой окисью железа, $Fe_2(SO_4)_3$, то, когда весь $TiCl_3$ окислится в $TiCl_4$, индикатор покажет конец реакции; таким образом присутствие в жидкости закисного железа в этом случае не мешает определению.

Ход анализа. Исследуемую вытяжку (обязательно раствор в соляной кислоте) помещают в эрленмейеровскую колбу и восстанавливают титан и железо зернистым цинком и соляной кислотой при нагревании (10 — 20 мин.); затем колбу закрывают бунзеновским клапаном, через который опускают в жидкость на платиновой проволоке кусок цинка. По охлаждении цинк вынимают, смывают водой и опускают в колбу почти до самого дна стеклянную трубку, по которой в жидкость пропускают ток углекислоты. К жидкости

[1]) *Knecht* and *Hibbert*, New reduction methods in volumetric analysis, London. 1910; Knecht. Ztschr. f angew. Chem. 1913, стр. 734

прибавляют большой избыток роданистого калия и титруют установленным раствором железных квасцов (1 литр содержит 14 *г* кристаллических квасцов и 5 *куб. см* концентрированной серной кислоты; содержание Fe устанавливается в этом растворе хамелеоном или трёххлористым титаном) до появления неисчезающей красной окраски, т.-е. до полного перевода $TiCl_3$ в $TiCl_4$.

Вместо роданистого калия можно прибавлять другой индикатор — метилен-синий, который обесцвечивается при переходе треххлористого титана в четыреххлористый. Этот индикатор имеет то преимущество, что в присутствии его можно титровать горячую жидкость.

Вместо железных квасцов для титрования можно применять установленный по треххлористому титану [1]) раствор метилен-синего (раствор 0,02—0,04 норм., т.-е. от 3,9 до 7,8 *г* краски в 1 литре); в этом случае раствор титруется горячим.

Треххлористый титан легко окисляется в четыреххлористый метилен-синим, согласно уравнению:

$$C_{16}H_{18}N_3SCl + TiCl_3 = C_{16}H_{18}N_3S + TiCl_4.$$

причем метилен-синий обесцвечивается; таким образом, приливаемый из бюретки в титруемую жидкость установленный раствор метилен-синего будет обесцвечиваться до тех пор, пока весь треххлористый титан в титруемой жидкости будет окислен до четыреххлористого; первая капля метилен-синего после этого окрасит жидкость в синий цвет.

2. Определение циркония.

Определение циркония по разности.

В присутствии циркония взвешенный прокаленный осадок $TiO_2 + ZrO_2$, полученный по 3-му из вышеописанных методов определения титана, сплавляют с кислым сернокислым калием, сплав растворяют в холодной воде и определяют титан колориметрически, а по разности находят содержание ZrO_2.

---

[1]) Подробности см. в Ztschr. f. angew. Chem. 1913, стр. 613, статья *R. Neumann'a* и *R. Murphy;* реф. в Ж. Оп. Агр. 1914, стр. 98.

IV. Определение ванадия, хрома, мышьяка и молибдена.

Определение ванадия (хрома, мышьяка, молибдена) по Hillebrand'y.

5 *г* тонкоистертого материала сплавляется с 20 *г* углекислого натра и 3 *г* азотнокислого натра; сплав выщелачивается водою, жидкость отфильтровывается, остаток промывается водой с очень небольшим количеством углекислого натра, совсем не содержащего двууглекислого натра; водная вытяжка нейтрализуется азотной кислотой (во избежание избытка азотной кислоты, что вредит определению, рекомендуется определять нужное ее количество точной нейтрализацией такого же количества соды, какое применяется при сплавлении) и выпаривается досуха.

Остаток растворяют в воде и к раствору прибавляют довольно много азотнокислой закиси ртути так, чтобы получился значительный осадок, в котором, кроме углекислой закиси ртути, заключаются целиком содержащиеся в исследуемом материале Cr, Vd, Mo, Wo, P и As. Жидкость нагревают, фильтруют, осадок высушивают и прокаливают. Если желательно определение молибдена и если присутствует мышьяк, то осадок нужно прокаливать, отделив от фильтра.

Прокаленный осадок сплавляют с небольшим количеством соды, выщелачивают водой и фильтруют; если фильтрат желтого цвета, то присутствует хром, количество которого можно определить колориметрически, сравнивая с окраской щелочного образцового раствора монохромата калия. Затем к жидкости прибавляют в очень небольшом избытке серную кислоту и осаждают сероводородом под давлением молибден и мышьяк; осадок отфильтровывают, в фильтрате удаляют сероводород кипячением и титруют ванадий раствором марганцевокислого калия, 1 *куб. см* которого соответствует приблизительно 1 *мг* Vd_2O_5' (в отношении к хамелеону 1 мол. Vd_2O_5 равнозначна 1 мол. Fe_2O_3).

Если количество хамелеона, пошедшего при титровании, очень мало, то для уверенности в присутствии ванадия следует произвести качественную пробу: раствор выпаривают и нагревают до удаления избытка серной кислоты. Остаток растворяют в 2—3 *куб. см* воды с несколькими каплями азотной кислоты и прибавляют несколько капель перекиси водорода; характерная коричневая окраска покажет присутствие ванадия.

ГЛАВА ЧЕТВЕРТАЯ.

СОЛЯНОКИСЛАЯ ВЫТЯЖКА.

При исследовании веществ, извлекаемых из почвы соляной кислотой, применяется кислота различной концентрации, и обработка ею почвы производится различными способами; конечно, различные способы обработки и различная концентрация дают и неодинаковые результаты [1]).

Мы здесь остановимся только на методе приготовления 10%-ой солянокислой вытяжки и способах ее анализа, так как таковая вытяжка получила наибольшее распространение, по крайней мере при решении вопросов, связанных с происхождением почвы, и большинство имеющихся полных анализов солянокислых вытяжек из почв произведено такою, именно, обработкою почвы. Само собой разумеется, что анализ солянокислых вытяжек иного приготовления производится так же, как и ниже описываемой вытяжки.

Что, именно, извлекает 10%-я солянокислая вытяжка из почвы, какие почвенные соединения она растворяет и разлагает, мы не знаем, допущение, что ею разлагается только тот комплекс почвенных соединений, который обладает поглотительною (или обменною способностью) и который был назван „цеолитною частью" почвы, не подтверждается; исследования показывают, что этою вытяжкою затрагиваются в значительной степени и те почвенные основания, которые не обладают способностью к обмену.

В подтверждение сказанному приведу полученные мною результаты определения в одном образце чернозема и в од-

---

[1]) *Kobus* и *Marr* Journ. f Landw., 1902, T. 50, стр. 289 *Брушлинский* Журн Оп. Агр 1903, Т. 4, стр. 517. *A v. Sigmond*, Intern Mitt. f Bodenk 1914. T 4, стр 271, 336. *Hissink* Там же, 1915 г

ном образце подзола (в обоих случаях исследовались пахотные горизонты), оснований, с одной стороны, извлекаемых 10%-й солянокислой вытяжкой, а с другой стороны—способных к обмену (вытеснение нацело обработкой почвы нормальным раствором NH_4Cl) [1]).

Чем почва обрабатывалась:	Ca	Mg	K	Na	Сумма
	в милли-эквивалентах на 100 г почвы				
	Чернозем				
1. 10% HCl . . .	48,6	43,5	11,1	1,6	104,8
2. 1,0 N NH_4Cl . .	45,7	8,5	1,5	0,0	55,7
	Подзол				
1. 10% HCl	10,4	13,3	3,8	1,9	39,4
2. 1,0 N NH_4Cl .	5,0	0,8	0,4	0,0	6,2

Особенно резкая разница получается в отношении магния и калия; и того и другого 10%-я солянокислая вытяжка извлекает значительно больше, чем их способно к обмену.

Про солянокислую вытяжку можно лишь сказать, что она извлекает из почвы (вернее сказать, разрушает с растворением железа, алюминия, марганца, калия, магния и щелочных металлов) некоторую часть почвы, обладающую бо́льшей активностью, чем остальная неразлагающаяся часть почвы, и дает количественную характеристику этой части почвы. Охарактеризовать более точно, что это за часть почвы, не представляется возможным. Но так как солянокислая вытяжка дает количественный состав этой части почвы и так как он оказывается неодинаковым для различных почв, то метод солянокислой вытяжки надо рассматривать лишь как сравнительный и эмпирический метод изу-

[1]) *К. Гедройц.* Журн. Оп. Агр. 1916, Т. 17, стр. 511

чения почв, и он, как таковой, много дал почвоведению; а так как накоплен уже в этом отношении большой материал для сравнения, то и в дальнейшем этот метод может дать много для сравнительного изучения почв.

I. Приготовление 10%-й солянокислой вытяжки.

Навеску воздушно-сухой почвы, соответствующую 50 *г* сухой почвы (т.-е. $\frac{100.50}{100-a}$ *г* воздушно-сухой почвы, где a — гигроскопическая вода в %% воздушно-сухой почвы), помещают в эрленмейеровскую колбу (лучше иенского стекла) емкостью около 1 литра; приливают в колбу 500 *куб. см* 10%-й соляной кислоты (удельн. в. 1,050; в 100 *куб. см* ее содержится 10,5 *г* HCl). Если почва содержит карбонаты, то прибавление соляной кислоты должно производиться осторожно, небольшими порциями во избежание выползания пенящейся жидкости; в этом случае в колбу следует прибавить, кроме 500 *куб. см* 10%-й HCl, еще столько крепкой (37%, удельн. в. 1,19), сколько соответствует количеству углекислоты, вытесняющейся из карбонатов 50 *г* сухой почвы (т.-е. $\frac{a.73}{2.44} = 0{,}83 \cdot a$ *г* HCl $= 1{,}87 \cdot a$ *куб. см* HCl уд. в. 1,19, где a — процентное содержание CO_2 в сухой почве).

После прибавления соляной кислоты содержимое колбы хорошо перемешивается, колба закрывается небольшой воронкой с короткою трубкою и ставится на кипящую водяную баню на 10 час., в течение которых содержимое колбы время от времени (примерно каждый час) перемешивается. На кипящей водяной бане колбы должны простоять 10 часов, после чего приступают к фильтрации.

По описанному методу на одно лишь приготовление раствора требуется 10 часов; приходится 10 часов держать водяную баню в кипящем состоянии; таким образом тратится много и времени и согревательного материала; при массовых анализах это вообще представляет много неудобств; когда же нам в 1915 г. пришлось производить большое количество солянокислых вытяжек, пользуясь для этого большими водяными банями на 12 колб, мы натолкнулись еще на другое затруднение: довести такие бани до более или менее сильного кипения и поддерживать та-

ковое 10 часов на „военном“ газе, а тем более на денатурате или керосине оказалось чрезвычайно затруднительно (раньше, когда светильного газа в лабораториях не было, такие бани нагревались на плитах с дровяным отоплением); поставленные нами опыты показали, что в том случае, когда баня кипит не сильно, получаемые результаты 10%-й солянокислой вытяжки в отношении некоторых элементов заметно зависят от степени кипения бани; таким образом, необходимое условие всякого сравнительного метода, каким является 10%-я вытяжка (сравнимость результатов различных аналитиков и сравнимость результатов разновременного анализа одного и того же аналитика), оказывается трудно выполнимым.

Все эти обстоятельства заставили нас заняться упрощением производства 10%-х солянокислых вытяжек, подысканием такого способа обработки почвы соляной кислотой, который, давая такие же результаты, как 10-часовое нагревание на сильно кипящей водяной бане, вместе с тем требовал бы меньше времени, меньше согревательного материала и отличался бы меньшей субъективностью. Результаты этого исследования показали, что таким способом является нижеследующий.

Стакан (иенского стекла) с 50 *г* почвы и 500 *куб. см* 20%-й соляной кислотой помещается на сетку и доводится нагреванием горелкою до кипения при помешивании время от времени стеклянною палочкою (в предупреждение толчков); кипячение продолжается 30 мин.; стакан во время кипячения лучше держать прикрытым стеклом, во избежание сильного испарения; испаряющаяся вода время от времени пополняется приливанием кипящей дестил. воды. По прошествии получаса пламя горелки уменьшают, дают почве в стакане осесть и приступают к фильтрации.

Фильтрация солянокислой вытяжки. Обработав почву тем или другим способом, приступают к фильтрации; вышеупомянутое исследование показало между прочим, что, как при методе 10-часового нагревания на кипящей водяной бане, так и при методе получасового кипячения, с фильтрацией можно не спешить: одинаковые результаты получаются, если фильтровать тотчас после нагревания или кипячения и по прошествии суточного

стояния приготовленной вытяжки, конечно, без нагревания; но во всяком случае фильтровать нужно горячую вытяжку, иначе фильтрация сильно задерживается. При 50 *г* почвы наиболее подходящей будет быстро фильтрующая воронка с диаметром в 9 *см*; применяют беззольный фильтр (№ 589_2 Schl. u. Sch.) диаметром в 15 *см*; для ускорения фильтрации по возможности не переносят почвы на фильтр и поддерживают жидкость в колбе горячей; отфильтровав жидкость, промывают почву горячей водою, слабо подкисленною соляной кислотой, перенося при этом почву на фильтр.

Промывание продолжают до полного (или почти полного) исчезновения в промывных водах реакции на железо с роданистым калием (или аммонием).

Сжигание органических веществ и выделение кремнекислоты. Фильтрат с промывными водами выпаривается в фарфоровой чашке (наиболее подходящей при указанном количестве почвы является чашка с диаметром в 16 *см*), при чем, когда собранный фильтрат сгустится примерно до 200 *куб. см*, прибавляют 25 *куб. см* концентрированной азотной кислоты (уд. в. 1,4) для окисления органических веществ; для окончательного окисления после выпаривания жидкости досуха, или, насколько это возможно (при почвах богатых известью), остаток смачивают царской водкой, чашку ставят снова на кипящую водяную баню, покрыв во избежание разбрызгивания часовым стеклом; по прекращении бурной реакции стекло снимают и жидкость выпаривают; та же операция повторяется еще один или два раза, смотря по богатству почвы перегноем; при последнем выпаривании необходимо смыть покрывательное стекло водою в чашку.

После окисления органических веществ переводят кремнекислоту, извлеченную из почвы соляной кислотою [1]),

[1]) Действие на почву 10%-й соляной кислоты при нагревании проще всего можно представить себе таким образом, что кислота эта разлагает часть почвенных алюмосиликатов, при чем основания их, а также алюминий и железо, входящие в кислотную их часть, переводятся в раствор, кремнекислота же, как вещество трудно растворимое в кислотах, в большей своей части остается в нерастворенном аморфиом состоянии, или же она по мере ее растворения свертывается, как отрицательный коллоид, соляной кислотой; во всяком случае сравнительно лишь очень ничтожная часть ее находится в отфильтрованной вытяжке.

в нерастворимое состояние. Для этого сухой остаток просушивают на песчаной бане 1—1,5 часа при t° около 125°; в том случае, когда на водяной бане не удается сполна выпарить жидкость, сушить на песчаной бане нужно сначала очень осторожно, постоянно помешивая содержимое стеклянной палочкой, пока оно не выпарится досуха. По окончании просушивания охлажденный остаток смачивают царской водкой, чашку помещают снова на водяную баню и снова выпаривают; для удаления азотной кислоты полученный сухой остаток смачивается раз или два соляной кислотой и каждый раз выпаривается досуха.

После этого приступают к растворенню сухого остатка: смывают покровное стекло в чашку водою из промывалки, прибавляется в чашку еще воды так, чтобы ее набралось в чашке около 100 *куб. см*, ставят чашку на кипящую водяную баню (или на горелку с сеткой) и к сильно нагревшейся жидкости приливают постепенно небольшими количествами концентрированную соляную кислоту до полного растворения окиси железа; если остаток от выпаривания солянокислой вытяжки значителен, то воды приходится прибавлять в чашку больше 100 *куб. см*; в этом случае прибавление воды уже после подкисления соляной кислотою вызывает иногда выпадение полуторных окислов; во всяком случае растворение лишь тогда можно считать полным, когда остающаяся небольшая муть (кремнекислота) не будет совершенно неокрашенной окисью железа; если этого не удается достичь, то поступают так: или снова выпаривают содержимое чашки и вторично обрабатывают царской водкой с удалением после этого азотной кислоты; или же фильтруют, не обращая внимания на нерастворившееся железо, и растворяют затем окись железа из осадка на фильтре (см. ниже).

Жидкость из чашки после растворения отфильтровывают в мерную колбу в 500 *куб. см* через быстро фильтрующий фильтр (№ 589_1 Schl. u. Sch., 9 *см* в диаметре), применяя наиболее быстро фильтрующие воронки (с длинными трубками), так как фильтрация, вследствие коллоидального характера кремнекислоты, идет чрезвычайно медленно; жидкость в чашке следует все время поддерживать в горячем состоянии; смывают кремнекислоту из чашки на

фильтр горячей 1%-й соляной кислотой и такой же кислотой промывают кремнекислоту на фильтре до исчезновения в промывных водах реакции на окись железа.

Если отфильтрованная SiO_2 оказывается окрашенной, то промывания не производят, а вынимают фильтр из воронки, помещают его в маленькую фарфоровую чашечку, смачивают царской водкой, выпаривают, вытесняют азотную кислоту соляной кислотой, обрабатывают горячей соляной кислотой и снова фильтруют, поместив новый фильтр в ту же воронку; фильтр с содержимым промывают 1%-й горячей соляной кислотою.

Фильтр с кремнекислотой высушивают (в сушильном шкапу или прямо уже во взвешенном платиновом тигле на слабом огне горелки), озаливают в тигле, прокаливают и взвешивают; полученный вес содержимого тигля, умноженный на 2, дает процентное содержание в почве кремнекислоты (SiO_2), растворимой в 10%-й солянокислой вытяжке.

Колбу с фильтратом, содержащим алюминий, железо, марганец, фосфорную и серную кислоты, кальций, магний, калий и натрий, доводят после охлаждения водою до черты, содержимое тщательно перемешивают и приступают к анализу приготовленной таким образом солянокислой вытяжки.

Остаток почвы, оставшийся после обработки ее соляной кислотой, при полном анализе не выбрасывается, а служит для определения общего количества минеральных веществ, неразложившихся соляной кислотою, и для определения той свободной кремнекислоты, которая явилась результатом воздействия на почву соляной кислоты. Для этих определений этот остаток подготовляется следующим способом.

Воронка с этим остатком покрывается бумагой и ставится в теплое место для более быстрого просушивания; когда почва достаточно просохнет, ее переносят количественно с фильтра во взвешенную фарфоровую чашечку (с диаметром около 9 *см*), стараясь оставить на фильтре возможно меньшее количество почвы. Фильтр с оставшимися на нем частичками почвы озаливают в платиновой

е, золу переносят в ту же фарфоровую чашку; при-

крывают чашку стеклом и оставляют при обыкновенной температуре, пока содержимое не примет воздушно-сухого состояния (повторное взвешивание); тогда определяют вес остатка, затем тщательно перемешивают, растирая комки маленьким агатовым пестиком, и, если не тотчас приступают к его исследованию, то помещают в баночку с притертою пробкою.

Мы опишем сначала ход анализа полученной солянокислой вытяжки, а затем ход исследования остатка почвы от солянокислой вытяжки (см. стр. 192).

II. Анализ солянокислой вытяжки.

В приготовленной по вышеописанному способу солянокислой вытяжке определяются: в одной порции — фосфорная кислота, в другой — железо, алюминий, марганец, кальций и магний, и в третьей — серная кислота, калий и натрий.

Анализ производится по тем же способам, какие изложены нами при описании хода валового анализа с некоторыми лишь частичными отклонениями, вызываемыми главным образом иным количественным соотношением между определяемыми элементами в солянокислой вытяжке; поэтому здесь мы не будем подробно излагать ход определений, а сделаем лишь указания на необходимые отклонения по сравнению с определениями при валовом анализе.

1. Определение фосфорной кислоты.

1. Метод двойного осаждения.

Для этого определения обычно берется 100 *куб. см* вытяжки (10 *г* почвы); так как солянокислые вытяжки в окончательном виде часто содержат сравнительно много соляной кислоты, а избыток ее даже в нейтрализованном состоянии задерживает осаждение фосфорной кислоты молибденовою жидкостью и может повлечь неполное осаждение, то в тех случаях, когда при приготовлении солянокислой вытяжки почему-либо пришлось растворять в большом количестве HCl, — этот избыток следует удалить

100 *куб. см* вытяжки переносят в стакан емкостью около 250 *куб. см*. Если удалять соляной кислоты не надо, то

жидкость усредняют аммиаком до ясно щелочной реакции, слабо подкисляют азотной кислотой и осаждают фосфорную кислоту прибавлением 50 *куб. см* молибденовой жидкости и т. д., как описано при валовом анализе (см. стр. 90).

Если соляную кислоту надо удалить, то выпаривают содержимое стакана на кипящей водяной бане досуха и растворяют при нагревании в слабой азотной кислоте, а затем осаждают молибденовой жидкостью.

2. Объемный метод Nyssens'a. Определение ведется совершенно так же, как при валовом анализе (см. стр. 94). При содержании в почве 0,1% P_2O_5, растворимой в 10%-й солянокислой вытяжке, можно ограничиваться для анализа 50 *куб. см* вытяжки (5 *г* почвы).

3. Метод Lorenz'a. Для определения фосфорной кислоты в 10%-й солянокислой вытяжке по методу Lorenz'a достаточно брать 25 *куб. см* вытяжки (2,5 *г* почвы). К этому количеству вытяжки прибавляют 25 *куб. см* реактива 3 (см. стр. 99) и поступают дальше, как описано на стр. 96.

2. Определение железа, алюминия, марганца, кальция и магния.

Определение этих веществ ведется в 100 *куб. см* солянокислой вытяжки (10 *г* почвы); в них последовательно выделяются и определяются: 1) сумма полуторных окислов с фосфорной кислотой, $Fe_2O_3 + Al_2O_3 + P_2O_5$ (и отдельно Fe_2O_3), 2) марганец, 3) кальций и 4) магний.

Если почва сильно глинистая, то навеску почвы для этих определений можно уменьшить даже до 5 *г* (т.-е. брать 50 *куб. см* солянокислой вытяжки).

1) Определение суммы $Fe_2O_3 + Al_2O_3 + P_2O_5$ и в отдельности железа.

Определение ведется тем же способом, что и при валовом анализе почвы (см. стр. 100); необходимо только иметь в виду, что осадок полуторных окислов при солянокислой вытяжке обычно значительно больше, чем в случае валового анализа; поэтому здесь больше опасности увлечения им углекислого кальция (необходимо внимательное отношение к реакции перед фильтрацией) и прохождения полуторных окислов

через фильтр при фильтрации и при промывании (здесь особенно необходимы: быстро фильтрующие воронка и фильтр, горячая жидкость при фильтрации и горячая вода для промывания). Растворение промытого осадка полуторных окислов, в виду большего его объема, лучше производить вторым или третьим из указанных на стр. 103 способов (перенос фильтра с осадком в чашку).

Раствор полуторных окислов собирается в мерную колбу емкостью в 200 и 250 *куб. см* и делится на две обычно равные части.

Определение суммы $Fe_2O_3 + Al_2O_3 + P_2O_5$. Анализ первой порции

Берется от 100 до 125 *куб. см* солянокислого раствора осадка уксуснокислых солей железа и алюминия, и определение производится точно по описанию, данному на стр. 104.

Фильтрат от осадка полуторных окислов всегда следует сгустить выпариванием, так как в нем обычно содержится некоторое количество растворившихся при промывании полуторных окислов, особенно Al_2O_3. Выпавший при сгущении осадок полуторных окислов отфильтровывается через отдельный небольшой фильтр, промывается и присоединяется для прокаливания к основному осадку, или же прокаливается отдельно и вес его присоединяется к весу прокаленного основного осадка.

Определение Fe_2O_3 (анализ второй порции раствора осадка уксуснокислых солей железа и алюминия).

Берется 75—100 *куб. см* солянокислого раствора осадка уксуснокислых солей железа и алюминия, и в них определяется железо по описанию, данному на стр. 105.

2) Анализ фильтрата от уксуснокислых солей железа и алюминия.

В этом фильтрате определяют последовательно марганец, кальций и магний.

Определение марганца.

Фильтрат от уксуснокислых солей железа и алюминия сгущается выпариванием, и в нем определяют марганец по описанию данному на стр. 123.

Вес осадка Mn_3O_4, помноженный на 0,93, дает содержание MnO во взятой навеске почвы (в 10 *г*).

Определение кальция

В сгущенном фильтрате от марганца определяют кальций по описанию на стр. 126.

Определение магния.

В сгущении фильтрата от щавелевокислого кальция определяют магний согласно описанию на стр. 131.

---

3) Определение серной кислоты и щелочных металлов.

Эти оба определения производятся в одной отдельной порции солянокислой вытяжки.

Так как количество натрия, извлекаемого из почвы 10%-й солянокислой вытяжкой, очень ничтожно, и так как натрий определяется по разности (см. стр. 140), то для более или менее точного его определения приходится для анализа щелочей брать возможно большую навеску, во всяком случае не менее 20 *г* почвы, т.-е. 200 *куб. см* приготовленной, по описанию на стр. 183, солянокислой вытяжки. Из этой порции прежде всего выделяется серная кислота, как мешающая дальнейшему анализу, и в случае надобности определяется ее количество, а в фильтрате определяют щелочные металлы.

Определение серной кислоты.

Взятое для определения щелочей количество солянокислой вытяжки в стакане доводится до кипения, и серная кислота осаждается хлористым барием, как указано на стр. 135. Если исследуемая почва не засолена гипсом или сернокислым натрием, то содержание в солянокислой вытяжке серной кислоты обычно очень ничтожно (она появляется тогда в солянокислой вытяжке главным образом как продукт окисления при приготовлении вытяжки серы органических веществ почвы), поэтому хлористого бария для осаждения требуется очень мало, обычно лишь несколько капель; прибавление излишнего избытка его вредит определению щелочей. Полученный вес сернокислого бария, помноженный на 0,3429 (или на 0,4114), дает количество SO_3 (или SO_4) в граммах во взятой навеске почвы.

Определение щелочных металлов.

В фильтрате от серной кислоты определяются щелочи согласно описанию, данному на стр. 137. Осадок от известкового молока получается очень объемистый; фильтровать его следует через воронку в 7—9 *см* в диаметре, а промывание вести, пока не наберется $1-1^1/_2$ литра промывных вод. Определение длится очень продолжительное время, поэтому необходимы особые предосторожности от засорения анализируемого материала пылью.

III. Анализ остатка почвы после обработки ее соляной кислотой.

В приведенном в воздушно-сухое состояние и взвешенном остатке почвы после обработки последней соляной кислотою (см. стр. 187) определяют: 1) потерю от прокаливания и 2) кремнекислоту, освободившуюся и выпавшую из кремнекислых соединений почвы при действии на них соляной кислотою (т. наз. „цеолитная кремнекислота“).

Определение потери от прокаливания (количества минеральных веществ почвы, не растворившихся в соляной кислоте).

5 *г* остатка в платиновой чашечке прокаливаются на горелке до полного удаления органических веществ; прокаливание ведется сначала на слабом огне, который постепенно усиливается; так как в почве, обработанной 10%-й соляной кислотою, не могут содержаться легко летучие минеральные соединения (углесоли, NaCl), то при определении потери от прокаливания этого остатка нет надобности прибегать к каким-либо мерам против перегрева почвы. Под конец прокаливания чашечка покрывается платиновой пластинкой. Прокаленный остаток по охлаждении в эксикаторе взвешивается, вторично прокаливается минут 10—15 и снова, по охлаждении, взвешивается; в случае несовпадения результатов первого и второго взвешивания прокаливание повторяют еще раз.

Полученный вес прокаленных 5 граммов остатка переводят на вес всего остатка, полученного от обработки 50 *г* почвы 10%-ю соляною кислотою (см. стр. 188), а затем переводят на 100 *г* первоначальной сухой почвы (т.-е. если для приготовления солянокислой вытяжки бралось 50 *г*

сухой почвы, то умножают на два); полученное число даст содержание в почве минеральных веществ, нерастворимых в HCl.

Пример. Вес воздушно-сухого остатка после обработки 50 *г* сухой почвы соляной кислотой пусть будет 42,0 *г*.

Вес 5 *г* этого остатка после прокаливания пусть будет 4,5 *г*, тогда количество минерального вещества во всем остатке будет

$$\frac{4,5}{5} \cdot 42,0 = 37,8 \text{ г}.$$

Таким образом, в 50 *г* сухой первоначальной почвы после обработки ее 10%-й соляной кислотой осталось минеральных веществ 37,8 *г*; значит, в 100 *г* сухой первоначальной почвы в данном случае содержалось 37,8 *г* × 2 = 75,6 *г* минеральных веществ, нерастворимых в 10%-й соляной кислоте, т.-е. почва содержит 75,6% этих веществ.

3. Определение „цеолитной" кремнекислоты.

Название „цеолитная" кремнекислота дано той кремнекислоте, которая освобождается в почве из ее кремнекислых соединений при разрушении их обработкой почвы соляной кислотой. Часть этой кремнекислоты, сравнительно очень небольшая, переходит в раствор в солянокислую вытяжку, где она и определяется; другая же часть ее, во много раз большая, выпадает в почве в нерастворимом в кислоте состоянии и остается таким образом в остатке почвы, получающемся после приготовления солянокислой вытяжки; здесь она может быть определена одним из двух нижеописываемых методов.

1. Содовый метод. Цеолитная кремнекислота в этом случае извлекается из остатка почвы от солянокислой вытяжки обработкой его 10%-м раствором углекислого натра (уд. в. раствора 1,106; в литре раствора содержится 298,4 *г* $Na_2CO_3 + 10$ aq или 110,6 *г* Na_2CO_3). Так как имеющиеся в продаже препараты $Na_2CO_3 + 10$aq. и Na_2CO_3 по содержанию воды не соответствуют приведенным формулам, то концентрация раствора соды должна быть непременно установлена по удельному весу. Извлечение SiO_2 рекомендуем производить следующим образом.

5 *г* воздушно-сухого остатка почвы, полученного после обработки почвы соляной кислотой, помещаются в платиновую или серебряную чашку [1]), прибавляют 100 *куб. см* свежеприготовленного 10%-го раствора соды и держат на кипящей водяной бане 10 часов при помешивании платиновым шпателем (примерно каждый час); чашка должна быть хорошо прикрыта покрывательным стеклом; время от времени пополняют испаряющуюся воду.

По прошествии 10 часов горячую вытяжку отфильтровывают через быстро фильтрующую воронку с беззольным фильтром (9 *см* в диам., № 589_2; употреблять для этой фильтрации более быстро фильтрующую бумагу — с черной обмоткой, 589_1, не рекомендуем, так как щелочь действует очень сильно на этот сорт бумаги; бумага разбухает, и фильтрация происходит значительно медленнее, чем через бумагу с белою обмоткою), стараясь по возможности не переносить почвы на фильтр, в объемистый стакан (около 1 литра вместимостью); в этот стакан предварительно наливают около 250 *кв. см* 5%-й соляной кислоты; стакан при фильтрации держится прикрытым покрывательным стеклом.

Остаток почвы в чашке промывают раза два горячей водою и жидкость сливают на фильтр, стараясь опять-таки не переносить почвы. При таком способе фильтрации углекислый натрий постепенно переходит в хлористый, и таким образом устраняется довольно продолжительная и неприятная операция подкисления содового фильтрата соляной кислотою, и, кроме того, почти устраняется соприкосновение горячей щелочной вытяжки со стеклом.

Промыв два раза остаток почвы, переносят фильтр с попавшей на него почвою в ту же платиновую чашку, разрывают фильтр шпателем и почву вторично обрабатывают в чашке на кипящей водяной бане, но уже 50 *куб. см* 10%-го раствора соды и в течение 5 часов с помешиванием содержимого чашки каждый час.

По прошествии этого времени вытяжку фильтруют через ту же воронку с новым фильтром (9 *см*, № 589_2) и в тот же стакан; почву переносят на фильтр и промывают сначала

[1]) Применять фарфоровую или стеклянную посуду для приготовления этой вытяжки не следует, так как из этой посуды извлекается содою кремнекислота.

горячей водою с небольшим количеством соды, а затем горячей же водою, подкисленною соляной кислотой или горячим 1%-м раствором азотнокислого аммония (во избежание прохождения почвы через фильтр).

В полученном фильтрате определяют кремнекислоту, для чего содержимое стакана осторожно перемешивают для вытеснения углекислоты, пробуют лакмусовой бумажкой и, если жидкость недостаточно кисла, подкисляют соляной кислотой; сильно кислую жидкость вместе с выпавшими хлопьями органических веществ и кремнекислоты переносят в объемистую фарфоровую чашку (около 18 — 19 *см* в диаметре); сюда же смывают стакан и покровное стекло и выпаривают на кипящей водяной бане. Выкристаллизовывающийся хлористый натрий имеет тенденцию подыматься по стенкам чашки; избежать его выползания из чашки можно или тем, что брать, как указано выше, большие чашки и перед концом выпаривания время от времени перемешивать сгущающуюся жидкость, или же тем, что смазывать края чашки чистым вазелином; последнее, однако, не всегда предохраняет от выползания.

Выпарив содержимое чашки досуха, переводят кремнекислоту сухого остатка в нерастворимое состояние; для этого сухой остаток в чашке, покрытый покрывательным стеклом, просушивается на песчаной бане 1 час при 125 — 150°.

После этого растворяют хлористый натрий в горячей 1%-ой соляной кислоте, отфильтровывают кремнекислоту на беззольный фильтр (№ 589_1, 9 *см* в диаметре), промывают горячей водой, сначала подкисленной соляною кислотою, а затем чистою, до исчезновения в промывных водах иона хлора.

Фильтр с кремнекислотой во влажном или просушенном состоянии переносят во взвешенный платиновый тигель, прокаливают и взвешивают. Полученный вес кремнекислоты перечисляют на весь всего остатка почвы, получившегося от обработки соляной кислотой, а затем переводят на 100 *г* первоначальной почвы (т. е., если для солянокислой вытяжки бралось 50 *г* почвы, то помножают на два).

Пример. Пусть вес выделенной SiO_2 из 5 *г* в.-с. остатка почвы от солянокислой вытяжки будет 0,740 *г*, а всего

этого остатка почвы (от 50 г первоначальной почвы)—42,0 г; тогда во всем этом остатке почвы цеолитной кремнекислоты будет содержаться:

$$\frac{0{,}740}{5} \times 42{,}0 = 6{,}216 \text{ г.}$$

Значит, в $42{,}0 \times 2$ г остатка почвы от солянокислой вытяжки, что соответствует 100 г первоначальной сухой почвы, содержание цеолитной кремнекислоты будет в данном случае $6{,}216 \times 2 = 12{,}432$ г, т.-е. в исследуемой почве содержится 12,432% цеолитной SiO_2 (уже на сухую почву).

Примечание. Органическое вещество, извлекаемое содою из остатка почвы от обработки последней соляною кислотою, очень сильно пристает к чашке, и перенести все приставшее к чашке на фильтр довольно часто не удается, а между тем всегда есть опасность, что вместе с органическим веществом на стенках чашки осталась и кремнекислота. Во избежание прилипания (или для уменьшения его) полезно до некоторой степени разрушить органическое вещество содовой вытяжки, прилив азотной кислоты в чашку с выпаривающеюся подкисленною соляною кислотою содовой вытяжкой, а после выпаривания обработав сухой остаток один раз царской водкой.

2. Определение цеолитной кремнекислоты по разности.

Кроме этого „непосредственного определения" кремнекислоты в остатке почвы от солянокислой вытяжки, обычно определяют ее для проверки еще и „по разности"; для этого остаток почвы, который остался после обработки раствором соды и который был собран на фильтре, переносится с фильтром во взвешенный платиновый тигель, или платиновую чашечку, фильтр озаливается, а остаток прокаливается до полного удаления органических веществ; полученный вес прокаленного остатка перечисляют на вес всего остатка от солянокислой вытяжки, затем на 100 г первоначальной почвы (т.-е., если для приготовления солянокислой вытяжки брались 50 г почвы, то умножают на два) и получают *процентное содержание в почве минеральных веществ, нерастворимых в 10%-й соляной кислоте и в 10%-м растворе соды*; вычтя это число из ранее определенного (см. стр. 192) процентного содержания в почве минеральных веществ, не растворимых в 10%-й соляной кислоте, полу-

чают содержание в почве „*по разности*“ кремнекислоты (SiO_2), извлекаемой раствором соды после обработки почвы соляной кислотой. Найденное таким способом содержание SiO_2 обычно несколько выше, нежели полученное непосредственным определением, так как сода извлекает из минеральной части остатка не только кремнекислоту, но и большее или меньшее количество других элементов.

Пример. Пусть 5 *г* того же остатка почвы после обработки его соляной кислотой, с которым мы имели дело в прошлом примере вычисления (см. стр. 195) и который весил 42,0 *г* и содержал 0,740 *г* SiO_2, извлекаемой содою, дали после обработки их содой и прокаливания вес 3,740 *г*.

Перечисляя это на весь наш остаток почвы от солянокислой вытяжки, т.-е. на 42,0 *г*, получим:

$$\frac{3{,}740}{5} \times 42{,}0 = 31{,}452 \text{ г},$$

а в процентах на сухую первоначальную почву это даст $31{,}425 \times 2 = 62{,}850\%$ минеральных веществ в почве, не извлекаемых соляной кислотой и содой; а так как во взятой для этого примера почве содержалось веществ, не извлекаемых одной лишь соляной кислотой (см. пример вычисления на стр. 193)—$75{,}600\%$ от веса первоначальной сухой почвы, то

$$75{,}600\% - 62{,}850\% = 12{,}750\%$$

и будет процентное содержание в почве цеолитной кремнекислоты, определенной по разности. Это число служит некоторой проверкой правильности *непосредственного определения* цеолитной кремнекислоты; мы считаем, что разница между этими данными (т.-е. между количеством цеолитной SiO_2, определенной по разности, и количеством ее, определенной непосредственно) не должна превышать $0{,}5\%$ (в нашем примере она равна $12{,}750\% - 12{,}432\%$ [1]$= 0{,}318\%$, т.-е. является допустимой). В противном случае анализ необходимо переделать.

Подобным же способом, на основании исследования остатка почвы после обработки ее соляной кислотой, можно грубо проверить данные анализа солянокислой вытяжки. Допустим, что величина потери от прокаливания первоначальной почвы, перечисленная на сухую почву — $11{,}45\%$; значит, эта почва содержит минеральных веществ $88{,}55\%$,

[1]) Число взято из примера, приведенного на стр. 196.

анализ же остатка этой почвы после воздействия на нее 10% HCl (в нашем примере на стр. 193) показал, что после этого воздействия в почве осталось всего минеральных веществ 75,60%. Разность между этими величинами,

т.-е. $88{,}55\% - 75{,}60\% = 12{,}95\%$,

покажет процентное содержание веществ, извлекаемых из нашей почвы 10%-ой соляной кислотой *по разности*.

Если теперь сложить все вещества, определенные непосредственно в солянокислой вытяжке, то эта сумма при правильности анализа должна приблизительно равняться только что вычисленным 12,95%. Максимально допустимое расхождение между этими двумя данными — 1%.

3. Метод 5%-го едкого кали.

Вышеописанный содовый метод извлечения цеолитной кремнекислоты имеет большие неудобства. Прежде всего он требует больших платиновых чашек; затем обработка почвы по этому способу для одного лишь извлечения SiO_2 требует в общей сложности полутора суток; кроме того тратится большое количество согревательного материала. Эти соображения и необходимость большего количества определений цеолитной кремнекислоты в почвах побудили меня разработать метод извлечения этой кремнекислоты более сильным реактивом, нежели сода. В результате предпринятого исследования я опубликовал нижеследующий способ [1]).

5 *г* остатка от солянокислой вытяжки прокаливаются [2]) на грибе в течение 1 часа в платиновой чашке не выше 625°. Прокаленная почва переносится в стакан или эрленмейеровскую колбу (емкость около 250 *куб. см*) и смачивается небольшим количеством воды [3]). Затем в стакан приливают 100 *куб. см* 5%-го раствора едкого калия, перемешивают (стеклянную палочку не помещают в стакан, а перемешивают вращательным движением, так как палочка затруднит первую фильтрацию) и ставят на сильно кипящую баню на полчаса, прикрыв стакан часовым стеклом (эрленмейеров-

[1]) Подробности и обоснование см. в моей статье „Определение цеолитной кремнекислоты в почвах". Ж. Оп. Агр. 1916 г., Т. XVII, стр. 400.

[2]) Без разрушения большей части органического вещества почвы фильтрация щелочной вытяжки чрезвычайно затягивается.

[3]) Если приливать щелочь в сухую почву, то происходит сильное распыление почвы.

скую колбу — воронкой); в течение этого времени жидкость перемешивают три раза.

По прошествии получаса жидкость фильтруют через быстро фильтрующую воронку с фильтром № 598_2 (с белой обмоткой!) диаметром в 9 *см*. Относительно фильтрации надо иметь в виду следующее. Обычно первая порция фильтрата бывает мутной; поэтому, во-1-х, в стакан, куда фильтруется щелочная жидкость, не приливают соляной кислоты, как это делается при содовых вытяжках, так как в присутствии кислоты нельзя следить за чистотой фильтрации; во-2-х, перед фильтрацией жидкость нужно взболтать и воронку, заткнув конец ее трубки пальцем, наполнить (без помощи стеклянной палочки, мешающей этой операции) мутною жидкостью и дать всей ей отфильтроваться в тот стакан (или эрленмейеровскую колбу), в котором находится фильтруемая жидкость; после этого жидкость фильтруется уже в другой, чистый стакан, с применением стеклянной палочки. Для ускорения фильтрации стакан с фильтруемой жидкостью держат до конца фильтрации на очень слабо кипящей бане.

Отфильтровав щелочную жидкость, промывают почву в стакане и на фильтре горячим 1%-ым раствором едкого калия: совершенно достаточно в общей сложности 10-ти промываний. Но во всяком случае промывание нельзя кончать раньше, чем фильтрующаяся жидкость не станет бесцветной.

Промыв почву, переносят фильтрат из стакана в фарфоровую чашку (диаметра 11 — 12 *см*), приливают в чашку 15 *куб. см* соляной кислоты уд. в. 1,19 для получения сильно кислой реакции и выпаривают содержимое чашки на кипящей водяной бане. Выползания из чашки выпадающего осадка, как это имеет место при содовых вытяжках, здесь при указанных условиях работы вовсе не наблюдается. При этом методе следует тоже разрушить частично органическое вещество вытяжки.

Чашку с совершенно сухим содержимым переносят на песчаную баню, покрывают стеклом и просушивают около 1 часа при 125—150°. Затем обрабатывают содержимое чашки 50 *куб. см* горячей 1%-ой соляной кислоты и отфильтровывают кремнекислоту через быстро фильтрующую воронку с фильтром № 589_1 диаметра 9 *см*. В дальнейшем поступают как и при содовых вытяжках.

ГЛАВА ПЯТАЯ.

ИССЛЕДОВАНИЕ ПОЧВЕННОГО ПОГЛОЩАЮЩЕГО КОМПЛЕКСА („ГУМАТНОЙ“ И „ЦЕОЛИТНОЙ“ ЧАСТИ ПОЧВЫ).

Твердая фаза почвы представляет собою совокупность минеральных, органических и минерало-органических частиц (зерен) самой разнообразной степени раздробленности (дисперсности). Каждая почва с водою дает дисперсную систему, степень дисперсности дисперсной фазы этой системы есть величина определенная, зависящая от целой совокупности свойств почвы; она не может быть изменена без изменения этих свойств почвы. В такой дисперсной системе большая или меньшая часть механических элементов почвы (зерен) будет находиться не в раздельном состоянии, а в соединении между собой, в виде различного рода аггрегатов, не разбиваемых водой на отдельные элементы; но эти аггрегаты в противоположность зернам будут иметь внутреннюю поверхность, в известной степени доступную воздействию воды; поэтому если мы себе представим две почвы, из которых одна целиком состоит из отдельных, не соединенных между собой зерен, а другая состоит из такой же величины и в такой же пропорции отдельностей, но не зерен, а аггрегатов, то доступность 2-ой почвы воздействию воды будет иной, чем у первой почвы, будет больше; но насколько она будет меньше, чем у такой же второй почвы, но только с полностью разрушенными аггрегатами, трудно сказать; но во всяком случае можно думать, что разница будет довольно существенной; на это указывает сравнение действия воды на почву, насыщенную щелочно-земельными металлами (аггрегатное

состояние почвы), и на ту же почву, насыщенную натрием (распыленное состояние почвы).

Как известно, реакционная способность между твердым телом и раствором, вообще говоря, ничтожна; имеются исключения, обусловливаемые специфическими свойствами твердого тела и соприкасающегося с ним раствора; так, напр., в случае карбонатов щелочно-земельных металлов и растворов кислот; но система: алюмосиликатная и гумусная часть почвы + почвенный раствор, имеющий всегда почти нейтральную реакцию, представляет собою систему со слабо выраженной реакционной способностью. Однако последнее справедливо лишь до тех пор, пока степень раздробленности твердой фазы почвы или части этой фазы находится ниже некоторой величины; по мере раздробления твердой фазы почвы, реакционная способность возрастает, и, начиная с известной степени раздробления, частицы почвы, достигшие этой степени дисперсности, начинают проявлять уже ясно выраженную, легко констатируемую нашими методами способность к различным реакциям с веществами почвенного раствора и между собою (реакции взаимного осаждения коллоидально раздробленных частиц с противоположными электрическими зарядами). Таким образом, можно сказать, что способность почвы к реакциям с водой и растворенными в ней веществами находится в зависимости и от механического состава почвы (понимая под ними процентный состав в почве механических элементов, зерен) и от аггрегатной ее способности.

Среди реакций, могущих протекать между твердой фазой почвы и веществами, находящимися в растворенном состоянии в жидкой фазе почвы, особое значение и особый интерес имеют реакции взаимного обмена катионами между твердыми частицами почвы и солеобразными веществами, находящимися в растворенном состоянии.

Эта способность к реакции взаимного обмена катионами достаточно резко проявляется у почвенных частиц лишь в том случае, когда они достаточно уже мелки; она проявляется заметно только в той части почвы (как алюмосиликатной, так и органической и органо-минеральной), степень дисперсности которой выше некоторой величины; самособою разумеется, что на самом деле резкой границы между

дисперсностью частиц, обладающих этой способностью и не обладающих таковой, нет; способность эта постепенно возрастает вместе с уменьшением диаметра частиц и с увеличением количества мелких частиц; это так теоретически, а практически, в соответствии с методикой исследования и с запросами современной теории и практики, границу эту можно, нужно и должно установить.

Та часть почвы, которая, вследствие степени дисперсности ее частиц, обладает достаточно резко выраженной обменной способностью (физико-химической поглотительной способностью), получила издавна в почвоведении наименование „цеолитной части" почвы; когда это название давалось этой части почвы, в то время, во-1-х, предполагалось существование в почвах цеолитов-минералов, а, во-2-х, не придавалось особого значения обменной способности гумуса; теперь присутствие в почвах цеолитов отвергается большинством почвоведов, а участие гумусовых веществ почвы в обмене основаниями несомненно; но, несмотря на все это, мы считаем более правильным сохранить название цеолитной части за минеральной частью почвы, обладающей резко выраженной обменной способностью, как имеющее за собой хоть одно безусловное основание — историческую давность; всякое другое название при неполной еще изученности явления обмена (между прочим мы еще в точности не знаем той величины дисперсности, которая необходима, чтобы частица проявляла обменную способность в достаточной степени) будет заведомо недостаточно обоснованным. В виду этих соображений мы называем весь тот почвенный комплекс, состоящий из алюмосиликатных соединений и гумусовых веществ (а также органо-минеральных соединений), который при соприкосновении с растворами электролитов проявляет резко выраженную способность к обмену катионами, *почвенным поглощающим комплексом*; минеральную часть этого комплекса—*цеолитной частью почвы*, или *алюмосиликатным* (минеральным) поглощающим комплексом, а органическую часть почвенного поглощающего комплекса—*гуматной частью* почвы, или *органическим* поглощающим комплексом.

Далее, почвенный поглощающий комплекс, являясь частью почвы, находящейся в известной степени раздро-

бления, обладает еще одним общим для всех его составляющих частиц свойством: он состоит из солеобразных, в воде нерастворимых (вернее, очень мало растворимых) соединений; в силу этого он и обладает обменной способностью. Поэтому мы можем говорить об анионной и о катионной частях поглощающего комплекса. Под анионной частью поглощающего комплекса мы понимаем всю совокупность анионов отдельных его солеобразных соединений; в соответствии с разделением поглощающего комплекса на минеральную и органическую части, можно говорить о минеральном анионе поглощающего комплекса (вся совокупность составляющих его силикатных, алюмосиликатных и ферри-алюмосиликатных кислот) и об органическом анионе (вся совокупность гумусовых кислот, входящих в гуматную часть почвенного поглощающего комплекса).

Катионная часть поглощающего комплекса в свою очередь состоит из двух частей. Нужно иметь в виду, что каждая как минеральная, так и органическая частичка поглощающего комплекса, механический элемент его, состоит из молекул того солеобразного соединения, которое образует эту частицу; внутренние молекулы почвенной частицы не доступны воздействию солей, растворенных в воде; поэтому можно говорить лишь об обмене катионами между солями почвенного раствора и теми молекулами, составляющими частицы почвенного поглощающего комплекса, которые расположены на поверхности механических элементов его.

Поэтому в катионной части поглощающего почвенного комплекса нужно различать катионы, способные к обмену (находящиеся в молекулах, расположенных на поверхности частиц поглощающего комплекса), и катионы, к обмену неспособные (катионы молекул, находящихся внутри частиц). Катионы почвенного поглощающего комплекса, способные к обмену, могут быть названы *поглощенными катионами*, так как эти катионы в сформировавшихся уже почвах обязаны своим происхождением в конце концов обменной реакции.

Таким образом поглощающий почвенный комплекс, иначе — цеолитная и гуматная часть почвы в вышеуказанном понимании этого термина, является той активной частью почвы, в которой преимущественно сосредоточена реакционная деятельность почвы и, в частности, ее способность

к обменным реакциям, и которая играет поэтому исключительную роль в жизни почвы. Естественно, что познание этой части почвы, ее физических, химических и биологических свойств [1]), ее состава и пр. является существенно необходимым для развития почвоведения. Прежде всего здесь необходимо иметь методику исследования этой части, т.-е. методы учета общего количества ее, отдельно количества алюмосиликатной части и гуматной части, элементарного состава той и другой поглощающей части, количественного и качественного состава цеолитных и гуматных катионов и состава тех катионов этой части, которые не обладают способностью к обмену. Можно итти еще далее: на основании того, что уже сейчас намечается в этой области, можно говорить, что почвенный комплекс, обладающий обменной способностью, по своему происхождению состоит из двух частей; что он, с одной стороны, представляет твердые частицы минеральной и органической части почвы, распыленные в процессе выветривания материнской породы и почвы; это мелко раздробленные остатки выветривания; такой способ образования может быть назван дисперсионным способом возникновения этой активной части почвы. С другой стороны, алюмосиликатный и гуматный комплекс почвы, обладающий обменной способностью, возникает в почве и другим, противоположным способом, способом конденсации высококоллоидальных веществ почвы: осаждением электролитами и взаимным осаждением коллоидально растворенных гуминовых веществ, гидратов окисей алюминия и железа и коллоидально растворенной кремнекислоты. Многие свойства конденсационно-возникающей активной части почвы и части, возникшей дисперсионным путем, будут различны; поэтому возникает вопрос о методике исследования и учета той и другой части.

До настоящего времени для суждения об алюмосиликатном и гуматном поглощающем комплексе пользовались механическим анализом, извлечением гумусовых веществ из почвы щелочною вытяжкою, а главное данными 10%-ой солянокислой вытяжки. Количество илистой фракции почвы несомненно дает некоторое представление о величине по-

[1]) В сущности к этой части почвы принадлежит и ее микрофлора.

глощающего почвенного комплекса, но представление очень недостаточное и неполное; общее количество гумусовых веществ, могущее быть выщелоченным из почвы, напр., содовым раствором, также дает некоторое представление о величине поглощающей гуматной части почвы. Больше всего же пользовались 10%-ой солянокислой вытяжкой; считалось, что эта вытяжка извлекает (и разрушает) преимущественно цеолитную часть почвы, извлекает ее целиком и почти не затрагивает других кремнекислых соединений почвы, не обладающих обменною способностью; такой взгляд не был обоснован вовсе какими-либо опытными данными, а покоился лишь на довольно шатких теоретических предпосылках.

Для суждения о количестве и составе цеолитной части почвы по данным солянокислой вытяжки поступали следующим образом.

Из общей суммы минеральных веществ, извлекаемых из 100 г сухой почвы 10%-ой солянокислой вытяжкой, сложенной с кремнекислотой, извлекаемой содовой вытяжкой (или вытяжкой раствором едкой щелочи) из остатка почвы после ее обработки 10%-ой соляной кислотой, вычитаются все простые (несиликатные) соли почвы, т.-е. фосфорная кислота (она при этом не связывается с каким-либо основанием, так как вопрос, с чем ее связать, совершенно неопределенный), серная кислота и соответствующее ей количество извести, углекислота и, если ее больше 0,05%, соответствующие ей количества извести и магнезии, при чем если в почве определялись количества CaO и MgO, связанных с CO_2, непосредственно (см. стр. 42), то и вычитаются, именно, эти количества; если же таковые не определялись, то их находят вычислением, допуская, что количества извести и магнезии, находящихся в почве в виде карбонатов, обратно пропорциональны молекулярным весам CaO и MgO и прямо пропорциональны валовому количеству каждого из них в почве [1]), т.-е. пропорциональны их количествам, выраженным в милли-эквивалентах. Процентное содержание минеральных веществ в почве, полученное в результате отнятия указанных веществ из общей суммы минеральных веществ,

[1]) Понятно, что такой способ вычисления имеет очень условный характер.

извлекаемых из почвы 10%-й HCl, плюс „цеолитная“ кремнекислота, принимается за процентное содержание в почве „цеолитной“ части. Процентный состав „цеолитной“ части определяется перечислением всех веществ, извлекаемых из почвы 10%-й солянокислой (и содовой или щелочной) вытяжкой [т.-е. SiO_2, Al_2O_3, Fe_2O_3, CaO (за вычетом части, связаннои с SO_3 и с CO_2), MgO (за вычетом части, связанной с CO_2), K_2O и Na_2O] в проценты от всей „цеолитной“ части почвы.

Исследования последнего времени [1]) показали, однако, что метод 10%-й солянокислой вытяжки дает в отношении количественного и качественного состава почвенных поглощенных оснований (т.-е. суммы „цеолитных“ и „гуматных“ оснований) очень неправильные, не соответствующие действительности показания: этим методом извлекается из почвы значительно больше каждого из поглощенных оснований, и, кроме того, извлекаются и такие элементы, которые могут вовсе не обладать способностью обмениваться на другие катионы (напр., K и Na). Быть может, 10%-я солянокислая вытяжка дает нам общую сумму как „цеолитных“ и „гуматных“ оснований. т.-е. способных к обмену, так и других оснований, к обмену неспособных, но входящих в поглощающий почвенный комплекс, но это прежде всего требует опытной проверки; на основании общих соображений, однако, такое совпадение трудно допустить.

Так как соединения, составляющие „цеолитную“ и „гуматную“ часть почвы, представляют из себя солеобразные соединения, то задача исследования этого комплекса сводится к количественному определению входящих в него анионов и катионов.

Для анионной части поглощающего комплекса (общего ее количества и химического ее состава) мы не имеем до настоящего времени непосредственных методов определения ее в почве, так как единственный предложенный до сих пор способ — 10%-я солянокислая вытяжка — дает в этом отношении, по всей вероятности, сильно преувеличенные резуль-

---

[1]) *К. Гедройц.* Поглотительная способность почвы. Ж Оп. Агр. 1916 г. стр. 511.

См также *D J. Hissink* Int. Mitt Bodenkunde, Bd XII, 1922, H. 3—6.

таты как для кремния и алюминия, так особенно для железа; во всяком случае степень пригодности этого метода еще никем не установлена.

Для изучения количества этой части и ее валового состава при теперешнем состоянии этого вопроса имеется один лишь путь: выделение всего поглощающего комплекса из почвы, как коллоидальной механической фракции, путем отмучивания в стоячей воде (и центрифугирования), а затем химический анализ выделенного [1]).

Что касается катионов, входящих в состав алюмосиликатного и гуматного поглощающего комплекса, то из них мы в настоящее время имеем возможность достаточно точно определять те именно, которые способны к обмену на другие катионы, т.-е. поглощенные катионы. Из этих катионов некоторые почвы содержат только металлические катионы („цеолитные" и „гуматные" основания); это будут почвы, насыщенные основаниями; другие же почвы наряду с металлическими „цеолитными" и „гуматными" катионами содержат еще водородный ион, — почвы, ненасыщенные основаниями. Мы изложим ниже отдельно определение в почве, с одной стороны, поглощенных оснований (металлических катионов), и с другой стороны,—поглощенного водородного иона, или степени ненасыщенности почвы основаниями.

Если поглощающий комплекс выделен из почвы и в нем произведен валовой анализ, то, зная процентный состав в нем катионов вообще и зная процентный состав поглощенных катионов в частности, определенный по нижеизлагаемым методам, то по разности будем знать и процентный состав в этом комплексе непоглощенных катионов (т.-е. находящихся внутри его частиц).

I. Определение поглощенных оснований (металлических катионов) в почве.

Нами было доказано, что все поглощенные почвенные основания (металлические катионы) могут быть нацело вытеснены любым, не содержащимся уже в почве металли-

[1]) См. об этом подробнее в моей монографии „Почвенный поглощающий комплекс и почвенные поглощенные катионы, как . . .", 2 изд., 1927, стр. 14 и далее.

ческим катионом, при чем, если для этого брать нейтральную соль вытесняющего катиона, то обмен происходит пай на пай; это означает, что при такой обработке почвы раствором нейтральной соли взятого катиона в раствор из почвы переходят только катионы, находящиеся в почве в поглощенном состоянии (если почва не содержит, конечно, сколько-нибудь заметных количеств простых солей). При таких условиях между почвой и раствором взятой соли идут почти исключительно только реакции взаимного обмена основаниями; каких-либо других реакций, результатом которых было бы появление в растворе других, *непоглощенных* оснований и вообще других элементов почвы в сколько-нибудь заметных количествах, в этом случае, повидимому, не происходит.

Поэтому для вытеснения из почвы находящихся там поглощенных оснований пригодны растворы любых солей сильных оснований и сильных кислот, только с иным катионом, нежели вытесняемый из почвы, или нежели вытесняемые из почвы.

В отношении аниона вытесняющих солей наиболее подходящими будут соли хлористоводородной кислоты; они и более нейтральны, чем сернокислые, и дальнейшее определение поглощенных катионов, извлеченных из почвы, удобнее вести в растворах хлоридов, нежели в присутствии больших количеств сернокислых солей; к тому же хлориды всех почвенных поглощенных оснований легко растворимы, сернокислая же соль главного поглощенного катиона почвы, кальция, соединение трудно растворимое, что влечет за собой продолжительное вымывание его из почвы.

Если принять во внимание дальнейшие аналитические операции для количественного определения вытесненных из почвы металлических катионов, то для определения в почве всех могущих присутствовать там поглощенных оснований наиболее пригодной солью является хлористый аммоний. Мы заведомо знаем, что присутствие в почвах поглощенного аммония может выражаться такими ничтожными количествами, что при желании его определения нельзя это производить совместно с определением других поглощенных оснований; это должно быть совершенно особой операцией. Поэтому хлористый аммоний можно

считать солью, удовлетворяющей указанному выше условию, чтобы ее катион не содержался в почве в числе исследуемых в ней поглощенных катионов. Далее присутствие хлористого аммония по большей части не мешает определению поглощенных кальция и магния, а в тех случаях, когда оно мешает (иногда для определения кальция и магния и всегда для определения натрия) — хлористый аммоний сравнительно легко может быть удален.

Из других обычных хлоридов — хлористый натрий не может применяться тогда, когда наряду с кальцием и магнием нужно определить и поглощенные щелочи; да к тому же его энергия поглощения значительно слабее, нежели энергия поглощения аммония. Хлористый калий также непригоден как универсальный вытеснитель даже тогда, когда не предполагается испытывать почвы на содержание в ней поглощенного калия; в присутствии таких больших количеств калия, какие будут у нас в жидкости, получившейся в результате вытеснения из почвы поглощенных оснований обработкой раствором хлористого калия, — невозможно определение сравнительно очень небольших количеств натрия.

Из солей щелочно-земельных металлов ни одна не может быть универсальным вытеснителем почвенных поглощенных катионов; собственно здесь можно говорить только о солях бария и стронция. Но и они непригодны потому же, почему не пригоден для этой цели хлористый калий, но только еще в большей степени: определения и кальция, и магния, и щелочей в присутствии громадных количеств бария или стронция задача практически не выполнимая; предварительное же выделение их из жидкости—операция во всяком случае мешкотная.

Таким образом, единственным универсальным вытеснителем является хлористый аммоний, при чем он пригоден для вытеснения из почвы не только основании (металлических катионов), но и поглощенного водорода.

Если иметь в виду определение в одном и том же растворе не всех могущих быть в почве поглощенных катионов, а одного из них или только нескольких, тогда, конечно, выбор солей-вытеснителей гораздо шире. Вопрос этот может быть легко решен в каждом конкретном случае,

поэтому на нем я здесь останавливаться не буду и перейду к описанию универсального метода вытеснения из почвы поглощенных оснований с определением их в полученном растворе. Остановлюсь еще на трех моментах, имеющих общее значение при установке методов определения поглощенных катионов почвы.

1. Влияние на вытеснение концентрации вытесняющей соли.

Исследования влияния концентрации применяющегося раствора какой-либо соли на количество вытесняемых из почвы поглощенных катионов при однократной обработке почвы раствором показали нам, что чем выше эта концентрация, тем больше однократная обработка вытесняет поглощенных катионов; но количество вытесняемых катионов увеличивается далеко не пропорционально повышению концентрации, а значительно медленнее.

Вот, напр., как изменялись количества вытесняемых кальция и магния при обработке *Самарского чернозема* растворами хлористого аммония различной концентрации при отношении объема раствора к весу почвы, как 5 к 1.

Концентрация NH_4Cl в норм.	Вытеснено в % % от веса почвы	
	Ca	Mg
4,00	0,771	0,071
2,00	0,711	0,070
1,00	0,651	0,068
0,75	0,616	0,064
0,50	0,571	0,062
0,25	0,468	0,055
0,10	0,321	0,042
0,05	0,206	0,029
0,01	0,064	0,010

Из того же чернозема при том же соотношении между количествами раствора и почвы хлористый натрий при различных концентрациях вытеснил:

Концентрация NaCl в норм.	Вытеснено Ca в % % от веса почвы
4,000	0,578
3,000	0,526
2,000	0,504
1,000	0,443
0,500	0,337
0,250	0,235
0,100	0,141
0,075	0,120
0,050	0,100
0,025	0,064
0,010	0,050

Вот результаты действия на *Тульский чернозем* растворов хлористого аммония, хлористого натрия и хлористого калия в различных концентрациях (всюду отношение объема раствора к весу почвы равно 10 : 1).

Вытеснено Ca в процентах от веса почвы.

Концентрация / Вытеснитель	4,0 норм.	2,0 норм.	1,0 норм	0,1 норм
NH_4Cl	0,683	0,665	0,624	0,343
NaCl	0,654	0,576	0,550	0,228
KCl	—	0,643	0,570	0,323

Вытеснено Mg в процентах от веса почвы.

Концентрация / Вытеснитель	2,0 норм.	1,0 норм.	0,1 норм.
NH_4Cl	0,063	0,060	0,044
NaCl	0,059	0,053	0,031
KCl	0,064	0,060	0,044

Приведу еще данные обработки *Воронежского чернозема* растворами тех же солей при том же отношении между объемом раствора и количеством почвы.

Вытеснено Ca в процентах от веса почвы.

Концентрация / Вытеснитель	4,0 норм.	1,0 норм.	0,1 норм.
NH_4Cl	0,657	0,559	0,300
NaCl	0,650	0,501	0,186
KCl	—	0,543	0,294

Вытеснено Mg в процентах от веса почвы.

Концентрация / Вытеснитель	4,0 норм.	1,0 норм.	0,1 норм.
NH_4Cl	0,076	0,073	0,046
NaCl	0,075	0,062	0,030
KCl	—	0,073	0,044

Кроме того, у меня имеются данные зависимости количества вытесняемого из почвы катиона от концентрации применяющего растворителя в том случае, когда почва (Тульский чернозем) предварительной обработкой переводилась в почву, насыщенную полностью одним каким-либо основанием. Из этих данных я приведу здесь опыты с почвой, насыщенной кальцием, и с почвой, насыщенной магнием.

Из чернозема, насыщенного кальцием, вытеснено Ca в процентах от веса почвы.

Концентрация / Вытеснитель	4,0 норм.	1,0 норм.	0,1 норм.
NH_4Cl	0,800	0,686	0,374
NaCl	0,778	0,609	0,230
KCl	—	0,667	0,378

Из чернозема, насыщенного магнием, вытеснено Mg в процентах от веса почвы.

Концентрация / Вытеснитель	4,0 норм.	1,0 норм.	0,1 норм.
NH_4Cl	0,498	0,447	0,229
NaCl	0,480	0,404	0,168
KCl	—	0,422	0,247
$CaCl_2$	—	—	0,427

Все приведенные данные показывают, что с увеличением концентрации вытеснителя, количество вытесняемых из почвы оснований сначала быстро возрастает, а начиная примерно с концентрации 1,0 норм. дальнейшее повышение ее мало уже отражается на получаемых результатах.

Отсюда вывод в отношении методики вытеснения поглощенных кантонов: в общем наиболее подходящей концентрацией вытеснителя является концентрация около 1,0 норм.; дальнейшее ее повышение, ускоряя сравнительно мало процесс вытеснения, сильно засоряет жидкость, в которой приходится определять вытесненные катионы, посторонними ионами, и этим усложняет и понижает точность этого определения.

Второй вывод, который может быть сделан из вышеприведенных данных, если принять во внимание, что исследовавшиеся черноземы содержали поглощенного кальция около 0,9%, а поглощенного магния больше 0,1%, будет тот, что однократной обработкой почвы раствором вытеснителя нельзя вытеснить из почвы всего количества поглощенных оснований, как бы высока ни была концентрация взятого вытеснителя.

2. Влияние объема вытеснителя.

С увеличением количества вытеснителя одной и той же концентрации повышается, конечно, согласно закону действия масс, и количество вытесняемых из почвы поглощенных катионов. Чтобы видеть количественную сторону этого

явления, приведу из своих данных результаты воздействия на *Тульский чернозем* раствора хлористого аммония 0,5 норм концентрации при различном отношении между количеством этого раствора и весом почвы, начиная с 5:1 и до 100:1.

Количество		Отношение раствора к почве	Вытеснено Ca в %% от веса почвы	Принимая 0,466% Ca за 1
почвы, г	раствора, *куб. см*			
10	50	5 : 1	0,466	1,000
„	100	10 : 1	0,510	1,097
„	200	20 : 1	0,556	1,193
„	250	25 : 1	0,590	1,252
„	500	50 : 1	0,630	1,351
„	750	75 : 1	0,648	1,365
„	1 000	100 : 1	0,660	1,416

Для этого же чернозема мы исследовали влияние различного отношения между количествами вытеснителя и почвы на количество вытесняемого из почвы кальция растворами хлористого натра различной концентрации. Вот результаты этого опыта.

Вытеснено из почвы Ca в процентах от веса почвы.

Количество		Отношение раствора к почве	Концентрация NaCl в норм.				
почвы, г	раствора, *куб. см*		0,1	0,5	1,0	2,0	4,0
50	50	1 : 1	—	—	0,304	—	—
„	100	2 : 1	—	—	0,375	—	—
„	150	3 : 1	—	—	0,419	—	—
„	200	4 : 1	0,141	0,339	0,443	0,504	0,578
„	250	5 : 1	—	—	0,489	—	—
„	500	10 : 1	0,228	0,432	0,551	0,577	0,658

Еще приведу данные, полученные мною при обработке *Кубанского чернозема* различными количествами раствора хлористого натра.

Вытеснено из почвы в процентах от веса ее

Отношение раствора к почве	Концентрация NaCl в норм	Вытеснено	
		Ca %	Mg %
5 1	1,0	0,300	0,060
5 1	4,0	0,416	0,082
10 1	4,0	0,523	0,082

Все приведенные данные показывают, что с увеличением объема раствора вытеснителя, воздействующего на одно и то же количество почвы, увеличивается и количество вытесняемых из почвы поглощенных оснований, но увеличивается медленнее, чем объем раствора, при чем чем дальше возрастает объем раствора, тем повышение количества вытесняемых катионов все больше и больше падает; это явление наблюдается и при низких и при высоких концентрациях вытеснителя. Если принять во внимание те прибавки в количестве извлекаемых катионов, которые получались в приведенных исследованиях при соответствующих увеличениях объема растворителя, и иметь в виду, что поглощенного кальция исследовавшиеся почвы (кроме Кубанского чернозема) содержали выше 0,9%, то приходится притти к заключению, что в исследованных нами пределах отношений между количествами вытеснителя и почвы даже при колоссальном объеме вытеснителя по сравнению с весом взятой почвы нельзя вытеснить однократной обработкой почвы вытеснителем, как бы ни была высока концентрация его раствора, всего количества содержащихся в почве поглощенных катионов. Чем выше будет концентрация вытесняющей соли и чем больший объем мы возьмем ее раствора, тем ближе будет количество вытесненных катионов к процентному их содержанию в почве, но разница все-таки всегда будет[1]). Поэтому обработка почвы раствором вытеснителя должна быть всегда многократной. А так

[1]) Вполне возможно, конечно, что для каждой данной почвы можно найти такую концентрацию вытеснителя и такой объем его по отношению к величине навески, при которых и однократной обработкой *практически* будут вытеснены целиком все поглощенные катионы

как, кроме того, по ходу анализа очень неудобно иметь слишком большие количества фильтрата, при том еще с высокой концентрацией посторонней соли и с очень низкой концентрацией в нем определяемых катионов (при таких условиях точность определения может сильно пострадать), то применение настаивания почвы с большими количествами вытеснителя и при высокой концентрации его растворов для ускорения вытеснения мы не рекомендовали бы. Ускорение в данном случае будет достигнуто за счет точности определения.

3. Влияние времени воздействия.

Для выработки метода вытеснения поглощенных катионов имеет еще значение *скорость вытеснения.*

Для выяснения этого вопроса приведу некоторые из своих исследований, относящихся к затрагиваемой здесь теме.

10 *г* чернозема обрабатывались различное время 100 *куб. см* 1,0 норм. раствора хлористого аммония, 100 *куб. см* 1,0 норм. раствора хлористого натрия и 100 *куб. см* 1,0 норм. и 0,1 норм. растворов хлористого калия. В фильтратах определялся вытесненный кальций. Вот результаты этого опыта (стр. 217).

В таблице I означает время воздействия в общей сложности 1 мин. (3 сек. взбалтывания, а затем фильтрация), II — 5 мин. взбалтывания и 55 мин. стояния; III — 5 мин. взбалтывания и непосредственно после этого фильтрация; IV — 10 мин. взбалтывания и фильтрация непосредственно после этого; V — 20 мин. взбалтывания и непосредственная фильтрация; VI — 30 мин. взбалтывания и непосредственная фильтрация; VII — взаимодействие продолжалось 21 день при частом взбалтывании.

Чтобы ускорить отфильтровывание нужных для анализа 50-ти *куб. см* жидкости и тем сократить по возможности довольно неопределенный период фильтрации, в последующих опытах 25 *г* почвы взбалтывались то или другое время с 250 *куб. см* раствора вытеснителя, и фильтрация производилась через большие фильтры (воронки с диаметром в 15 *см*); в этом случае на фильтрацию 50 *куб. см* жидкости шло не больше 10 сек.

В таких условиях был проведен ряд опытов по влиянию времени встряхивания на действие вытеснителей. Из этих опытов мы приведем результаты двух.

Из 100 г чернозема вытеснено граммов Ca.

Вытеснитель / Время воздействия	Хлористый аммоний 1,0 норм.	Хлористый натрий 1,0 норм.	Хлористый калий 1,0 норм.	Хлористый калий 0,1 норм.
I	0,491 0,477 **0,484**	0,410 0,429 **0,420**	0,490 0,484 **0,487**	0,270 0,269 **0,270**
II	0,553 0,551 **0,552**	0,494 0,490 **0,492**	0,524 0,522 **0,523**	0,308 0,308 **0,308**
III	0,549 0,549 **0,549**	0,491 0,492 **0,492**	0,519 0,527 **0,523**	0,314 0,321 **0,318**
IV	0,549 0,551 **0,550**	0,487 0,492 **0,490**	0,524 0,523 **0,524**	0,314 0,314 **0,314**
V	0,551 0,554 **0,553**	0,486 0,496 **0,491**	0,517 0,527 **0,522**	0,314 0,317 **0,316**
VI	0,553 0,548 **0,551**	0,491 0,490 **0,491**	0,525 0,521 **0,523**	0,317 0,313 **0,315**
VII	0,549 0,550 **0,550**	0,490 0,488 **0,489**	0,521 0,529 **0,525**	0,306 0,314 **0,310**

В одном из них 1,0 норм. растворами хлоридов аммония, натрия и калия обрабатывался первоначальный чернозем и в фильтратах определялось количество вытесненного кальция. Вот результаты:

Из 100 г чернозема вытеснено Ca в граммах.

Вытеснитель / Продолжительность взбалтывания	Хлористый аммоний 1,0 норм.	Хлористый натрий 1,0 норм.	Хлористый калий 1,0 норм.
1 минута	0,544 0,544 **0,544**	0,495 0,489 **0,492**	0,516 0,525 **0,521**
2,5 минуты	0,544 0,549 **0,547**	0,489 0,491 **0,490**	0,525 0,524 **0,525**
5 минут	0,549 0,543 **0,546**	0,489 0,487 **0,488**	0,524 0,514 **0,519**

В другом опыте мы брали ту же почву, но предварительно насыщенную барием, и воздействовали на нее различное время 1,0 норм. растворами хлоридов аммония, натрия и калия. После взбалтывания жидкость тотчас же фильтровалась.

Результаты получились такие.

Из 100 г почвы, насыщенной барием, вытеснилось граммов BaO.

Вытеснитель / Время взбалтывания	Хлористый аммоний 1,0 норм.		Хлористый натрий 1,0 норм.		Хлористый калий 1,0 норм.	
1. Один раз, очень сильно	1,682 1,687	**1,685**	1,450 1,462	**1,456**	1,723 1,690	**1,707**
2. Одна минута	1,881 1,857	**1,869**	1,642 1,627	**1,635**	1,903 1,924	**1,914**
3. Пять минут	1,865 1,875	**1,870**	1,630 1,648	**1,639**	1,913 1,920	**1,916**
4. Частое взбалтывание в течение 14 дней .	1,863 1,873	**1,868**	1,640 1,651	**1,645**	1,917 1,912	**1,915**

Все приведенные данные показывают, что реакция обмена в почве идет очень быстро; равновесие наступает, повидимому, моментально, как только раствор вытеснителя приведен в соприкосновение с почвенными частичками, на поверхности которых совершается реакция взаимного обмена; максимум вытеснения наступает уже при взбалтывании почвы с раствором в течение одной минуты; и это время, повидимому, необходимо для приведения в соприкосновение всех почвенных частичек с раствором, т.-е. на полное смачивание почвы.

Вышеприведенные исследования послужили нам для выработки нижеследующего метода определения поглощенных оснований в почвах. В дальнейшем мы приведем ряд других методов.

Методы определения поглощенных оснований.

1. Метод вытеснения аммонийным ионом [1].

При этом способе взятая навеска почвы обрабатывается последовательно то или другое число раз (в зависимости от характера почвы, величины навески и концентрации хлористого аммония) раствором хлористого аммония до полного вытеснения всех почвенных катионов, способных к обмену. При исследовании поглощенных оснований прежде всего приходится считаться с тем, содержит ли почва углесоли щелочно-земельных металлов, или нет, и засолена ли она легко растворимыми солями, или нет. Мы сначала остановимся на случае отсутствия в почве щелочно-земельных карбонатов.

А. Почва не содержит щелочно-земельных карбонатов и не засолена легкорастворимыми солями. Если в этом случае преследуется лишь определение общего количества каждого из поглощенных катионов и не имеется в виду исследования хода вытеснения их аммонием, то поступают следующим образом.

25—50 *г* исследуемой почвы (в зависимости от содержания в почве поглощающего комплекса) помещают в стклянку или эрленмейеровскую колбу; приливают 250 *куб. см* [2])

---

[1]) Подробное обоснование этого метода описано мною в статье „К методике определения цеолитных оснований в почве". Журн. Оп. Агр. Т. XIX, 1918, стр. 226.

[2]) Если в интересах аналитика собрать возможно меньше фильтрата то лучше тогда навеску поместить в фарфоровую чашку, смочить почву приблизительно полуторным, по сравнению с количеством почвы, количеством раствора хлористого аммония, тщательно перемешать стеклянной палочкой и перенести содержимое на фильтр, смывая остатки почвы из чашки на тот же фильтр небольшими порциями раствора хлористого аммония и сливая эти порции на фильтр после того, как ранее налитая на фильтр жидкость полностью уже отфильтруется. В дальнейшем поступают, как описано в тексте.

При таком способе обработки вытеснение будет достигнуто меньшим количеством вытеснителя, но зато время вытеснения удлинится.

Можно. далее, уменьшить и количество собираемого фильтрата и сократить время вытеснения, но при большем участии самого аналитика в операции, поступая так: навеска почвы обрабатывается *декантацией* возможно дольше в фарфоровой чашке небольшими порциями раствора вытеснителя;

1,0 норм. раствора хлористого аммония (53,5 *г* NH_4Cl в литре раствора), взбалтывают в течение нескольких минут и отфильтровывают через фильтр диаметром около 14 *см* (лучше всего применять бумагу № 602 hart Schl. Sch) в литровый мерный цилиндр. Когда жидкость вся отфильтруется, переносят почву из стклянки или эрленмейеровской колбы на фильтр таким же раствором хлористого аммония и продолжают промывку почвы на фильтре 1,0 норм. хлористым аммонием, приливая последний из промывалки в таком количестве, чтобы он покрывал каждый раз почву в воронке слоем около 1 *см* толщиною, и давая каждый раз жидкости из воронки полностью стечь. Обработку хлористым аммонием заканчивают тогда, когда проба фильтрующейся жидкости покажет полное отсутствие кальция: пробовать следует начинать не раньше, чем наберется около 500 *куб. см* фильтрата; после этого проба производится время от времени, примерно после отфильтрования каждых 100 *куб. см* жидкости, при чем вначале ее производят в небольшом количестве фильтрата (1 — 2 *куб. см*), а когда такое количество перестанет давать реакцию на Ca, то проба производится с большим объемом фильтрата (около 100 *куб. см*).

Примечание 1. Если промывание почвы на воронке приходится вести с более или менее продолжительными перерывами, то, во избежание поднятия хлористого аммония на поверхность и выползания его на стенки воронки и из воронки, следует перед перерывом промыть почву на воронке немного водой; но делать это надо осторожно, так как небольшой избыток воды вызовет нежелательное явление перехода в фильтрат коллоидально-растворяющего в отсутствии избытка хлористого аммония органического вещества, содержащего поглощенный аммоний.

Во время перерыва воронка должна быть возможно плотно прикрыта, чтобы по возможности уменьшить просыхание почвы и поднятие солей.

содержимое чашки тщательно перемешивается, и, после полного оседания почвы, прозрачная жидкость возможно полнее сливается на фильтр и т. д. Когда я работаю с навеской почвы в 10 *г*, то фильтр беру диаметром в 11 *см* и приливаю в чашку каждый раз столько вытеснителя, чтобы всю прозрачную жидкость можно было бы сразу слить на фильтр.

Примечание 2. Если почва богата поглощенным кальцием и в ней требуется определить также поглощенные щелочные металлы, то, во избежание большой продолжительности вытеснения при крупной навеске, лучше вытеснять щелочно-земельные катионы из одной навески (5—10 *г* почвы), а щелочные катионы из другой навески (10—25 *г* почвы).

Примечание 3. А. Шмук и С. Неговелов[1]) предлагают для ускорения операции вытеснения кальция и магния из почвы следующее.

1) Брать очень небольшие навески почвы; если почва содержит до 2% поглощенных оснований, то по 1 *г*, если же больше, то по 0,5 *г*.

2) Обрабатывать почву для вытеснения один всего раз 1,0 норм. раствором хлористого аммония, но большим количеством, а именно, 100 *куб. см.*

3) Обработку вести в мерной колбочке в 100 *куб. см* емкостью, чтобы можно было бы для анализа брать определенный объем фильтрата (25—50—75 *куб. см*).

4) Кальций определять титрованием 0,01 норм. раствором марганцевокислого калия; магний определять колориметрически, осадив его в фильтрате от кальция в виде $MgNH_4PO_4$ и растворив промытый осадок, после удаления из него аммиака промывавшейся жидкости, в 0,1 норм. уксусной кислоте.

Относительно указанных видоизменений могу сказать следующее. Если нам известно примерное содержание в почве поглощенных кальция и магния, то в производство их определения могут быть внесены различные отклонения от метода, даваемого для почв вообще; и чем дальше пойдет изучение состава поглощенных катионов в почвах вообще, тем больше будет этих вариаций для почв различных групп. Если аналитик убежден, что он имеет дело с такими почвами,

---

[1]) *А. Шмук.* К методике определения поглощенных оснований в почве. *С. Неговелов.* Метод настанвания при определении поглощенных кальция и магния и определение емкости поглощения по кальцию. (Работы Хим. Отд. Инст. Оп. Таб. по иссл. почв. В. 37, 1927 г., стр. 16 и 19).

что вышеуказанной обработкой он *практически* извлекает весь поглощенный кальций и магний, то, конечно, он может применять такой метод вытеснения. В данном случае мы имеем два вопроса: во-первых, насколько в действительности метод однократной обработки почвы при большом отношении между раствором вытеснителя и количеством почвы дает результаты согласные с действительным вытеснением всего количества поглощенных оснований, а затем, насколько совпадают между собой результаты определения кальция и магния в растворах сильно разжиженных, с какими приходится иметь дело при однократной обработке почвы хлористым аммонием (здесь, напр., может быть вопрос о том, как влияет на определение следов кальция и магния громадное количество присутствующего хлористого аммония), с результатами определения их в более концентрированных растворах, какие *мы всегда будем иметь*, если вытеснение производится промыванием почвы. И мне, должен сказать, не совсем понятно, как это у С. Ф. Неговелова на вытеснение из 10 *г* почвы методом промывания шло 1000—1300 *куб. см* хлористого аммония, а на вытеснение полностью однократной обработкой из 1 *г* почвы только 100 *куб. см* такого же раствора, т.-е. во втором случае, когда почва лишь однократно обрабатывалась, пошло хлористого аммония относительно столько же или меньше; тут одно из двух: либо при промывании почвы употреблено было больше раствора, чем нужно для полного вытеснения, или при однократной обработке не все было вытеснено.

Допуская вполне возможность найти для данной почвы такое отношение между количеством вытесняющего раствора и количеством почвы, при котором практически вытесняются целиком поглощенные катионы, я считал бы это доказанным только тогда, когда однократное вытеснение было бы произведено из большого сравнительно количества почвы (напр., 10 *г* почвы и 1000 *куб. см* раствора вытеснителя), жидкость отфильтрована и произведено дальнейшее промывание почвы на фильтре с определением кальция и магния в полученных промывных водах. Затем, определение кальция

и магния при сравнении того и другого метода вытеснения надо произвести одними и теми же аналитическими методами.

Наконец, допуская, что способом, предлагаемым авторами, в действительности можно вытеснить целиком кальций и магний и с достаточной точностью их определить, считаю совершенно невозможным для определения поглощенных оснований брать навеску почвы в 1 *г*, а тем более в 0,5 *г*; такой величины среднюю навеску почвы, просеянной через сито в 1 *мм*, взять нельзя. Правильным считал бы, работая по методу авторов, брать 10 *г* почвы и 1000 *куб. см* раствора хлористого аммония.

Должен отметить, что мне методом обработки почвы в чашках декантацией очень небольшими порциями 1,0 норм. хлористым аммонием удается полностью вытеснить поглощенные катионы (при содержании в почве 1% поглощенного Ca) из 10 *г* почвы 350—400 *куб. см* раствора, при чем это вытеснение удается закончить, занимаясь им между делом, в продолжение часов 6-ти [1]).

Когда весь кальций вытеснен из почвы, промывание прекращают; измеряют объем собранного фильтрата и приступают к его анализу. Определяется Ca, Mg, K и Na, для чего жидкость делится на две части; в одной определяют Ca и Mg, а во 2-ой калий и натрий. Какую часть фильтрата взять для определения извести и магнезии, будет зависеть от содержания в почве поглощенных кальция и магния, что может быть приблизительно определено качественной пробой фильтрата на известь. Что касается величины части для определения щелочей, то, так как в почвах не засоленных и не солонцеватых и калия и натрия извлекается очень мало, а калия извлекается очень мало и в почвах

---

[1]) Во всяком случае необходимо отметить, что изучение динамических процессов в почве настоятельно требует разработки быстрых и несложных методов исследования почв, даже в ущерб точности определения, но обязательно при знании пределов возможной ошибки. С этой точки зрения можно только приветствовать те шаги, которые делаются в этом направлении лабораторией проф. А. Шмука.

засоленных и солонцеватых, то следует для анализа брать возможно большее количество фильтрата.

1. Определение извести и магнезии. Во взятом объеме фильтрата, сгущенном, если это нужно, выпариванием, осаждают сначала кальций, а затем магний, как описано на стр. 126 и 131; нужно только иметь в виду, что обычно поглощенного кальция значительно больше, чем поглощенного магния; поэтому осаждение щавелевокислым аммонием необходимо производить в уксуснокислом растворе; кроме того в виду того же рекомендуем двойное осаждение; осадок щавелевокислого кальция собирается на фильтр, растворяется горячей 1%-й соляной кислотой в стакан, в котором производилось осаждение; раствор усредняется аммиаком, подкисляется уксусной кислотой; кальций вторично осаждается щавелевокислым аммонием. Фильтраты от первого и второго осаждения собираются вместе, сгущаются, и магний осаждается фосфорнокислым натрием.

Примечание 1. Мы указывали выше, что при обработке почвы растворами нейтральных солей взаимодействие между почвой и солью выражается почти исключительно в реакции взаимного обмена; но это имеет место не для всех почв; а именно, если исследуемая почва не насыщена основаниями, то вытесняемый катионом взятой соли поглощенный водород почвы делает раствор соли кислым; образующаяся свободная кислота разрушает в той или другой степени алюмосиликатную часть почвы, и в растворе могут оказаться железо и алюминий. Нужно иметь в виду, что получающийся в этих условиях свободный водородный ион в почвенном растворе должен действовать особенно энергично: выделяющийся из почвы водородный ион, хотя в общем на все количество раствора представляет величину очень небольшую, но в момент своего выделения он весь сконцентрирован вокруг почвенных частиц, а кроме того возможно, что в этом состоянии выделения он обладает особой энергией.

Поэтому хлористый аммоний и другие нейтральные соли извлекают из почв, ненасыщенных основаниями, иногда такие количества полуторных окислов (главным образом алюминия), что определение в фильтрате каль-

ция и магния по выше описанному способу невозможно. В этих случаях приходится или удалить из раствора полуторные окислы (непременно ацетатным методом), или, если определение магния не предполагается, то вести осаждение кальция, растворив предварительно выпавшие от прибавления аммиака полуторные окислы прибавлением щавелевой кислоты; при этом необходимо иметь в виду, что при прибавлении щавелевой кислоты выпадает и щавелевокислый кальций, поэтому прибавлять надо горячий раствор щавелевой кислоты к кипящей исследуемой жидкости.

Примечание 2. Содержание магния в полученном фильтрате от кальция бывает иногда очень ничтожным, что в связи с большим объемом получающегося фильтрата заставляет сильно сгустить его перед осаждением, и тогда выпадает хлористый аммоний. В этих случаях избыток хлористого аммония приходится удалять; делать это лучше всего тем способом, который я описываю ниже при определении поглощенных щелочей в растворах хлористого аммония; только в этом случае, конечно, не нужно полного удаления.

Примечание 3. Если в производившихся пробах на полноту вытеснения кальция получались заметные его количества, то все эти пробы следует собрать вместе и определить в них кальций.

Примечание 4. Употребляющийся для вытеснения хлористый аммоний не должен содержать кальция, магния, натрия и калия.

2. Определение калия и натрия. Для этого определения необходимо прежде всего удалить хлористый аммоний, количество которого по сравнению с количествами калия и натрия огромно. Мною был предложен (см. выноску на стр. 219) для этого следующий способ. Взятый объем жидкости выпаривается досуха на водяной бане в объемистой фарфоровой чашке (не меньше 12 *см* в диаметре); к выпариваемой жидкости прибавляют конц. азотной кислоты (уд. в. 1,4) в количестве около 25 *куб. см.* К сухому остатку прибавляют снова немного концентрированной азотной кислоты, чтобы получилась жидкая кашица, закрывают чашку покрывательным стеклом и ставят на кипящую водяную баню; когда бу-

ная реакция окончится, стекло отодвигают и содержимое выпаривают досуха; затем снова смачивают сухой остаток конц. азотной кислотой, покрывают чашку стеклом и т. д. Таковой обработкой, после некоторого числа смачиваний азотной кислотой и выпаривания, можно разрушить весь хлористый аммоний; конец разрушения узнается по ничтожной величине остающегося остатка и по его внешнему виду. Удалив хлористый аммоний, переводят оставшиеся соли в хлористые обработкою остатка раза 2—3 соляною кислотою. Полученный остаток растворяется в воде и отфильтровывается; фильтрат осаждается известковым молоком и т. д., как описано при определении щелочей в валовом анализе (см. стр. 138), но так как в этом случае полуторных окислов или вовсе нет, или их сравнительно мало, магния также мало, а сама жидкость или нейтральна, или лишь слабо кисла, то известкового молока приходится прибавлять очень немного; поэтому получаемый при этом осадок очень небольшой и скоро промывается; промывных вод в этом случае достаточно набрать 100—150 *куб. см.* Но зато в этом случае необходимо обратить особое внимание на полноту удаления кальция углекислым аммонием. Мы очень рекомендуем в том случае, если разделения щелочей не производится, всегда хлористые щелочи, после определения их веса, испытать на кальций: растворить в небольшом объеме воды и осадить кальций щавелевокислым аммонием, как описано при валовом анализе, и если он выпадет, определить его количество и вычесть хлористый кальций из полученного ранее веса хлористых щелочей.

Примечание 1. Хлористый аммоний всегда содержит калий и натрий; в самом чистом всегда можно найти хоть незначительные количества этих элементов, и так как количество хлористого аммония громадно по сравнению с количествами поглощенных калия и натрия, то и эти следы могут совершенно извратить полученный результат; поэтому в применяющемся для вытеснения поглощенных оснований хлористом аммонии обязательно должно быть определено содержание щелочей. Для этого берут 100 *куб. см* применяющегося для вытеснения раствора и в них определяют калий и натрий совершенно так же, как описано выше. Зная

количество жидкости, взятой для определения калия и натрия, вносят в полученный результат соответствующую поправку на основании найденного содержания щелочных элементов в растворе хлористого аммония.

Примечание 2. Когда в почве определяют поглощенный натрий, то в результате получают тот натрий, который находится в почве действительно в поглощенном состоянии, вместе с натрием содержащейся в почве соды. Но так как сода является в почве, вообще говоря, в результате вытеснения натрия из поглощающего комплекса или ионом кальция углекислого кальция, или ионом водорода почвенного раствора, и так как количество образующейся соды в почве есть величина очень изменчивая (в зависимости от количества воды в почве, от количества углекислоты), то в тех случаях, когда в почве или в том или другом ее горизонте не происходит притока соды из других мест, а сода является результатом местного образования, определенное вышеописанным способом количество натрия в действительности и представляет натрий поглощающего почвенного комплекса. Совершенно иной вопрос: сколько этого натрия при данных условиях находится в почвенном растворе в виде соды. Этот вопрос в общей его форме в настоящее время неразрешим; мы можем лишь ответить на вопрос, в каком количестве образуется в почве сода при том или ином способе приготовления водной вытяжки.

В том случае, когда сода не местного образования, а притекает в почву со стороны (напр., обогащение самого верхнего горизонта солонца капиллярно подымающимися снизу растворами соды, или же боковой приток соды), то и эта сода вступает в реакцию взаимного обмена с поглощающим комплексом почвы, в том месте, куда сода проникает извне; поглощение почвой притекающей соды будет здесь происходить до тех пор, пока поглощающий комплекс не станет насыщенным натрием; только с этого момента притекающая сода не будет уже „исчезать“, а будет лишь накопляться. Вплоть до этого момента, также как в выше рассмо-

треннем случае, интерес представляет изучение состояния равновесия между поглощенным натрием и натрием соды при различных внешних условиях, при чем общее количество натрия получается выше описанным методом определения в почве поглощенного натрия.

О количестве соды в почве, как о величине до известной степени постоянной, сравнительно мало зависящей от быстро сменяющихся внешних условий, можно лишь говорить в последнем из указанных случаев, а именно, когда сода притекает в почву со стороны и поглощающий комплекс этой почвы уже насыщен натрием. Тогда определение общего количества натрия обработкой почвы хлористым аммонием или другим каким-либо вытеснителем не может дать представления о количестве поглощенного натрия, так как дает сумму этого натрия и натрия соды.

В. Почва не содержит щелочно-земельных нарбонатов, но засолена легкорастворимыми солями. Само собою разумеется, что при определении поглощенных оснований должно быть принято во внимание содержание в почве кальция, магния и натрия в виде легкорастворимых солей; проще всего было бы определить их водною вытяжкою и из соответствующих данных, полученных выщелачиванием хлористым аммонием, отнять эти количества; но такой путь ведет к большой неточности, особенно, если засоление значительно; мы рекомендуем в этих случаях выщелочить легкорастворимые соли из 25 *г* почвы водою на воронке до полного их удаления, и затем, как в предшествующем случае, выщелачивать эту навеску на той же воронке 1,0 норм. раствором хлористого аммония.

Конечно, и этот способ не дает точного представления об естественном составе поглощенных катионов, так как состояние системы: почвенный поглощающий комплекс плюс растворимые соли, будет сильно отличаться от ее состояния после лабораторного промывания почвы водой, а потому и состав поглощенных катионов после промывания будет не совсем тот, какой имелся в естественной почве.

С) Почва содержит щелочно-земельные нарбонаты. В виду невозможности точного определения, какая часть щелочно-

земельных карбонатов почвы приходится на углекислый кальций, а какая на углекислый магний, задача определения поглощенных кальция и магния в том случае, когда почва содержит смесь карбонатов этих двух катионов, остается пока открытой, так как хлористый аммоний растворяет значительные количества того и другого.

Если в почве содержится карбонат только одного из щелочно-земельных металлов, то для определения поглощенных кальция и магния необходимо кроме тех операций, какие описаны для случая отсутствия карбонатов, произвести определение углекислоты в первоначальной почве и в остатке ее от выщелачивания хлористым аммонием; разность покажет количество щелочно-земельного металла карбоната, перешедшее в раствор хлористого аммония; это количество нужно отнять от общего количества этого катиона, извлеченного из почвы хлористым аммонием.

Примечание 1. В том случае, когда почва содержит только углекислый кальций, то реакция на полноту вытеснения (проба на кальций) невозможна; в этом случае приходится руководствоваться только общим представлением о почве и объемом собираемой жидкости; в среднем можно считать, что на навеску в 10 *г* почвы достаточно собрать около 500—1000 *куб. см* фильтрата.

Примечание 2. Определение *поглощенных щелочей* в присутствии карбонатов кальция и магния возможно, конечно, вполне точно вытеснением их аммонием хлористого аммония.

Примечание 3. Можно перед вытеснением поглощенных оснований хлористым аммонием из почвы, содержащей углекислый кальций, разрушить во взятой навеске карбонаты эквивалентным содержанию их количеством соляной кислоты, применяя для этого очень разведенную кислоту, а затем отфильтровать, промыть водой до полного удаления хлора, а затем обрабатывать навеску раствором хлористого аммония. Надо иметь в виду, что при этом способе при промывании почвы после разрушения углекислого кальция может быть вытеснен поглощенный магний.

Определение поглощенного кальция и магния вытеснением их помощью хлористого натра. Метод Hissinи'a.

Вытеснителем служит раствор хлористого натра; последний рекомендуется потому, что углекислый кальций менее растворим в хлористом натре, чем в хлористом аммонии, что существенно при определении поглощенного кальция в почвах, содержащих карбонаты кальция.

Ход вытеснения. 25 *г* исследуемой почвы обрабатываются 100 *куб. см* горячего (80—90°) 1,0 норм. раствора хлористого натра; жидкость несколько раз взбалтывается и оставляется на ночь, после чего фильтруется в литровую колбу; почва смывается на фильтр 1,0 норм. раствором хлористого натра и промывается таким же раствором, пока фильтрата не наберется в колбе до черты. Автор считает, что такой обработкой будут вытеснены целиком из 25 *г* почвы поглощенные кальций и магний.

После того, как в первой колбе фильтрата набралось как раз один литр, под воронку подставляют вторую литровую колбу и продолжают промывать почву 1,0 норм. хлористым натром до наполнения колбы промывными водами до черты.

В том и другом литре определяют кальций и магний и из содержания их в 1 литре вычитают содержание их во 2 литре. [1])

В том случае, если почва бескарбонатная, во 2-м литре, по автору, получаются те количества Ca и Mg, которые соответствуют растворимости соединений Ca и Mg в 1 литре: а если почва карбонатная, то этим способом автор считает, что учитывается растворенность этих карбонатов.

Примечание. Метод Hissink'a применим к определению поглощенного кальция и магния в бескарбонатных почвах; хлористым натром, конечно, как и другими солями, можно вытеснить поглощенные катионы почвы, но неправильно считать, что для полного удаления поглощенного кальция и магния из 25 *г* всех, каких бы то ни было почв достаточно промывания 1000-ею *куб. см* 1,0 норм. раствора хлористого натра. Без пробы на полноту вытеснения нельзя быть уверенным

[1]) Intern Mitt. f. Bodenkunde, 1922 *г.* Bd XII, H. 3/6.

в этом. Думаю также, что никаких ровно оснований нет у нас считать, что во втором литре получаются такие количества кальция и магния, которые соответствуют растворимости соединений кальция и магния. Величина этой растворимости нечто совершенно неопределенное; если в действительности такое растворение при обработке почвы вытеснителем имеет место, то величина его в почве, насыщенной кальцием и магнием, должна быть совершенно иной, чем в почве, в которой эти основания замещены натрием или другим каким-либо катионом. Поэтому мы считаем, что поправка, предлагаемая автором метода, совершенно произвольна; правильнее ее вовсе не вводить, а считать, что мы получаем поглощенный кальций и магний вместе с теми очень ничтожными их количествами, какие могут быть результатом непосредственного растворения алюмосиликатов и гуматов почвы; и как следствие такого мнения мы считаем, что вытеснять надо до тех пор, пока в промывных водах перестанет обнаруживаться реакция на кальций. [1])

Таким образом, какого-либо преимущества метод вытеснения хлористым натром сравнительно с методом вытеснения хлористым аммонием в случае почв, не содержащих карбонатов кальция и магния, не имеет; а вместе с тем он уступает методу вытеснения хлористым аммонием и в отношении скорости вытеснения и в отношении точности определения кальция и магния в промывных водах; особенно может отразиться присутствие больших количеств натрия на точности определения магния; нужно еще считаться с тем, что хлористый аммоний легко удалить (что иногда приходится

[1]) Исследования *И. В. Тюрина* („К вопросу о методике определения поглощенных кальция и магния в карбонатных почвах", Почвоведение, XXII, 1927, № 1, стр. 5) совершенно определенно показывают это; при большом содержании поглощенного кальция получаются пониженные результаты. *Тюрин* берет 10 *г* почвы и промывает 1,0 норм. NaCl, собирая две последовательные порции фильтрата, по 500 *куб. см* каждая; растворимость карбонатов кальция и магния в промывных водах *Тюрин* учитывает титрованием 50 *куб. см* промывных вод 0,02 норм. соляной кислотой в присутствии метил-оранжа.

делать), удалить же мешающий определению хлористый натрий — невозможно.

Мне много приходилось работать и с хлористым натрием, и с хлористым аммонием, и, на основании этого опыта, я могу сказать, что хлористый аммоний — наиболее подходящая соль для вытеснения оснований из почвы, хлористый же натрий следует применять только в специальных случаях.

Что касается метода Hissink'a в применении к карбонатным почвам, то здесь может быть речь лишь о почвах, содержащих углекислый кальций и несодержащих углекислый магний, для каковых он и предназначается автором; но, во-1-х, большинство карбонатных почв содержат и ту и другую углесоль, и, во-2-х, мы не можем знать, в каких карбонатных почвах содержится $MgCO_3$, а в каких его нет. Но и в отношении почв, содержащих только углекислый кальций, очень трудно сказать, насколько способ Hissink'a дает действительно поглощенный кальций; достаточно принять во внимание одно лишь то обстоятельство, что растворимость $CaCO_3$ в течение промывания не может оставаться постоянной; она, между прочим, должна зависеть от содержания в промывных водах иона кальция, как продукта вытеснения его из поглощенного комплекса, и в начале вытеснения растворимость $CaCO_3$ должна быть наименьшая, а затем, по мере обеднения фильтрующихся вод вытесняемым кальцием, растворимость эта должна повышаться; таким образом, количество растворенного углекислого кальция вторым литром хлористого натра будет иное, нежели в 1 литре. Насколько оно будет иное, в какой степени это обстоятельство будет влиять на точность определения поглощенного кальция, — мы не знаем, и это обстоятельство является самым слабым местом описанного метода.

Метод Шмука определения поглощенного кальция в карбонатных почвах [1])

Принцип метода. Так как по данным лаборатории проф. А. Шмука при обработке 1 *г* почвы 100 *куб. см* 1,0 норм. хлористого аммония из этой на-

[1]) Проф. *А. Шмук.* Некоторые исследования по вопросам методики анализа почв. Краснодар, 1928 г., стр. 4.

вески почвы извлекается весь поглощенный кальций, то, в случае содержания в почве углекислого кальция, мы получим в растворе при такой обработке поглощенный кальций плюс кальций углекислого кальция, растворившегося в 100 *куб. см* хлористого натра; обрабатывая же один *г* почвы 200 *куб. см* 1,0 норм. раствора хлористого аммония, получим в растворе поглощенный кальций плюс двойное количество кальция от углекислого кальция, т.-е.

$$x + y = A$$
$$x + 2y = B$$

откуда: $$x = 2A - B \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (1)$$

Так как растворимость углекислого кальция в хлористом натре значительно меньше, чем в хлористом аммонии, то для этого метода (при карбонатности почвы) автор применяет 1,0 норм. раствор хлористого натра.

Ход определения. Одна навеска почвы в 1 *г* помещается в мерную колбочку емкостью в 100 *куб. см*, другая такой же величины в мерную колбочку в 200 *куб. см*; в обе прибавляют по 0,2 *г* углекислого кальция (во избежание получения непасыщенного углекислым кальцием раствора при слабо карбонатных почвах); колбочки на $^3/_4$ наполняются 1,0 норм. раствором хлористого натра, взбалтываются, доводятся таким же раствором до черты и оставляются при одних и тех же условиях температуры на ночь; после чего фильтруют и определяют в части фильтрата каждой колбы кальций и по полученным величинам (*A* и *B*) определяют количество поглощенного кальция (*x*) из уравнения (1).

Этим же методом, по автору, возможно определение поглощенного магния в карбонатных почвах при применении колориметрического способа определения этого элемента, так как опыты показали, что искусственное прибавление к почве углекислого кальция не вызывало ошибки в определении поглощенного магния.

Метод несомненно заслуживает дальнейшего изучения; сам автор указывает, что он дает лишь приближенные, хотя и довольно близкие к истинным, результаты. Главную причину неточности автор видит в неодинаковости pH в колбах со 100 и с 200 *куб. см* раствора. По нашему же мнению, глав-

ная причина тут та же, что и в методе Hissink'a (см. стр. 232), а именно, во влиянии на растворимость $CaCO_3$ присутствующего в растворе хлористого натра вытесненного из почвы катиона кальция; так как абсолютное содержание этого кальция в обеих колбах должно быть примерно одинаковым, то концентрация будет различна, а потому и понижающее действие его на растворимость $CaCO_3$ в этих двух колбах будет неодинаково. Легко видеть, что влияние на результаты определения поглощенного кальция этого источника ошибки в методе, предлагаемом А. Шмуком, должно быть меньше, чем в методе Hissink'a.

Метод вытеснения поглощенных оснований в нарбонатных почвах Magistad'a и Burgess'a [1].

Принцип метода. Авторы исследовали растворимость $BaCl_2 . 2aq$ в водных растворах этилового и метилового спиртов различной концентрации. Результаты показали, что в 99,76%-м (весовые проценты) этиловом спирте насыщенный раствор хлористого бария имеет всего 0,0002 нормальность, а в 94,8%-м метиловом спирте — 0,054 норм. С понижением концентрации спирта в воде повышается и растворимость хлористого бария, достигая в 70,7%-м этиловом спирте величины 0,101 норм., а в 81,3%-м метиловом спирте — 0,104 норм. В дальнейшем авторы останавливаются на 0,1 норм. растворе хлористого бария в 68%-м этиловом спирте.

Далее авторы определили растворимость углекислого кальция, углекислого магния и гипса в 0,1 норм. растворах хлористого бария в 67,8%-м растворе этилового алкоголя и в 80%-м растворе метилового алкоголя (на избыток указанных солей действовали этими растворами при 20°, взбалтывая от 2 до 6 час. и оставляя на ночь). Вот результат этого исследования [2] (см. табл. на стр. 235).

Ход определения. *1) Метод промывания*; он предпочтителен, когда ведется определение в ряде почв. 50 *г* почвы (или 25, когда почва богата илистыми частицами) помещают в трубку (авторы применяют трубки из стекла пирекс 24 *см*

[1] *O. C. Magistad* and *P. S. Burgess*. The Use of Alcoholic Salt Solutions for the Determination of Replaceable Bases in Calcareus Soils. Tech. Bull., № 20, Arizona Agr. Exp. Station. 1928.

[2] Растворимость $CaCO_3$ в литре 0,1 раствора хлористого аммония в 70%-м этиловом спирте, по данным авторов, равна 46 *мг*.

Растворимость $CaCO_3$, $MgCO_3$ и $CaSO_4.2aq$ в 0,1 норм. алкогольном и водном растворе $BaCl_2$.

(в *мг* Ca и Mg на литр раствора)

	0,1 норм. раствор хлористого бария		
	в 67,8%-м этил. спирте	в 80%-м метил. спирте	В воде
$CaCO_3$	14,7	10,9	72
$MgCO_3$	229	131	442
$CaSO_4.2aq$	—	955	645

длина, 3 *см* внутр. диаметр) и промывают 500 *куб. см* 0,1 норм. раствора хлористого бария в 68%-м этиловом спирте. Затем пропускают через почву еще 250 *куб. см* такого же раствора, после этого ещё 250 и т. д., пока количество кальция в жидкостях, собранных от этих дополнительных промываний, не будет такое же, какое получается в таком же количестве вытеснителя при действии его на тонко растертый $CaCO_3$ (обычно достаточно в общей сложности 1 литра). Собранную алкогольную промывную жидкость выпаривают досуха, растворяют в воде, удаляют барий, осаждая его в виде хромата, и определяют Ca и Mg. При точных определениях вносят поправку в полученное количество Ca, принимая растворимость $CaCO_3$ в вытеснителе равной 15 *мг* на литр.

2) Метод взбалтывания; метод этот предпочтителен, когда анализируется сразу немного образцов. 50—25 *г* почвы в стклянке взбалтываются 1 час с 500 *куб. см* вытеснителя; жидкость фильтруется через бумагу; содержимое стклянки переносят на воронку и там промывают, собирая эти последние промывные воды в отдельный сосуд, пока не наберется 250 *куб. см* жидкости; если содержание кальция в этой порции будет равно содержанию его в 250 *куб. см* вытеснителя при действии последнего на $CaCO_3$, то вытеснение закончено; если оно будет больше, то промывание продолжают, собирают опять отдельно 250 *куб. см* промывных вод, испытывают их на кальций и т. д. Обычно достаточно 1 литра вытеснителя.

Когда почва содержит растворимые соли и гипс, то для определения поглощенных оснований их необходимо вымыть.

Метод Magistad'a и Burgess'a, повидимому, пригоден для почв, содержащих углекислый кальций; но если, кроме того, в почве имеется углекислый магний, то, очевидно, метод не применим.

Примечание. И. В. Тюрин в своей работе, опубликованной еще в 1927 г. („К вопросу о методике определения поглощенных кальция и магния в карбонатных почвах", Почвоведение, 1927, XXII, № 1, стр. 5), показал, что из 10 *г* почвы даже при высоком содержании поглощенных оснований можно целиком их вытеснить 500 *куб. см* 0,1 норм. раствора хлористого бария, благодаря высокой энергии поглощения бария; для удаления из промывных вод бария, мешающего определению кальция, он применял метод двойного осаждения в виде хромовокислой соли.

Метод вытеснения водородным ионом. Систематическое исследование действия соляной кислоты на почву показало мне, что при концентрации ее не выше 0,05 норм. водородный ион вытесняет из почвы „цеолитные" и „гуматные" основания, почти не затрагивая другой части почвенных оснований. Эти исследования дали мне возможность, вместо описанного выше метода вытеснения поглощенных оснований ионом аммония, установить гораздо более простой, более дешевый и более точный (в отношении анализа полученного фильтрата) способ определения этих катионов. Ход анализа по этому способу таков.

25—50 *г* почвы в фарфоровой чашке перемешиваются с соляной кислотой 0,05 норм. (около 50—100 *куб. см*); жидкость отфильтровывается через фильтр № 602 hart Schl. и Sch. в 14 *см* в диаметре; почва смывается на фильтр и промывается такою же кислотою до полного прекращения выщелачивания кальция. Если почва не содержит щелочно-земельных карбонатов, то в зависимости от богатства ее „цеолитными" основаниями промывной жидкости набирается от 500 до 2.000 *куб. см.*

Жидкость выпаривается с прибавлением нескольких *куб.см* концентрированной азотной кислоты (для окисления органических веществ), и остаток просушивается на песчаной бане около 1 часа при 125°; остаток растворяется при нагревании в слабой соляной кислоте; жидкость отфильтровывается

в мерную колбу. Доведя содержание колбы до черты, берут отдельные части для определения кальция и магния и калия и натрия.

При определении *кальция и магния* необходимо иметь в виду, что 0,05 норм. соляная кислота извлекает из почвы немного железа и алюминия, которые должны быть предварительно отделены ацетатным методом. Определение калия и натрия производится обычным способом.

Примечание 1. Если почва богата поглощенным кальцием, то обработку лучше вести в двух навесках, в одной для щелочно-земельных, а в другой для щелочных металлов (см. примечание 2, на стр. 221).

Примечание 2. Если почва содержит легкорастворимые соли, то их необходимо перед обработкой 0,05 норм. соляной кислотой удалить промыванием водою, как и при методе хлористого аммония.

Примечание 3. Если почва содержит углесоли щелочно-земельных металлов, то все их количество в первоначальной почве должно быть нацело выщелочено из почвы соляной кислотой, так как только после этого соляная кислота начнет вытеснять поглощенные основания.

Когда почва содержит сравнительно мало карбонатов (не более 1%), то выщелачивание можно производить с самого начала так же, как в случае отсутствия карбонатов (т.-е. на воронке и 0,05 норм. соляною кислотою). Но если карбонатов больше 1%, то при таком способе выщелачивание очень сильно затягивается. В этом случае мы поступаем следующим образом: навеска почвы помещается в стакан; приливают около 100 *куб. см* дестиллированной воды (смотря по содержанию карбонатов), а затем постепенно, при постоянном помешивании, столько 10%-й соляной кислоты (по расчету на CO_2 почвы), чтобы почти вся CO_2 была вытеснена из карбонатов. После этого жидкость отфильтровывают через соответствующий фильтр, переносят почву на фильтр 0,05 норм. соляной кислотой и продолжают промывать ее на фильтре такою же кислотой до полного выщелачивания кальция. Фильтрат собирают, выпаривают, разрушают органическое

вещество, просушивают на песчаной бане и т. д., как в случае отсутствия карбонатов. Из общего количества Ca и Mg, полученных в вытяжке, вычитают их количества, связанные с CO_2.

Примечание 4. Необходимо иметь в виду, что обоими вышеописанными методами (вытеснение ионом аммония и водородным ионом) вытесняются как „цеолитные" основания, так и основания, входящие в состав „гуматов". Для определения в отдельности тех и других метода не имеется; какая часть в данной почве оснований, определяемых по вышеизложенному, принадлежит „цеолитам", а какая „гуматам", остается совершенно неизвестным.

Метод Kappen'a для определения общего количества поглощенных оснований в почве [1].

50 *г* воздушно-сухой почвы взбалтываются в течение одного часа с 250 *куб. см* 0,1 норм. соляной кислоты. Через 24 часа жидкость фильтруется и в ней титрованием 0,1 норм. раствором едкого натра в присутствии фенол-фталеина определяют количество соляной кислоты, оставшейся свободной.

По количеству кислоты, нейтрализовавшейся почвой, вычисляют количество поглощенных оснований в почве.

Примечание. Метод покоится на двух допущениях, а именно: 1) что при предлагаемой обработке из почвы извлекаются целиком все поглощенные основания и 2) что соляная кислота при этой обработке не разрушает алюмосиликатной части. Если говорить о почвах вообще, то оба эти допущения совершенно не верны: 0,1 норм. соляная кислота в указанных условиях обработки не извлекает, с одной стороны, целиком всех поглощенных оснований, а, с другой стороны, извлекает из почвы основания (и особенно сильно магний), находящиеся в почве в непоглощенном состоянии. В тех почвах, где оба эти противоположные недостатка метода компенсируются, там метод Kappen'a дает результаты, близкие к истинным; такие почвы, конечно, могут

[1]) *H. Kappen.* Leitsätze für die Untersuchung und die Düngung der sauren Mineralböden. Ztsch. f. Pflanzenernähr., Düngung. und Bodenkunde. VII, II. I, Teil B, стр. 20.

быть; и чем почва беднее поглощенными основаниями, тем скорее можно ожидать, что она будет относиться к разряду почв, для которых метод Kappen'a будет давать близкие к истинным результаты; но и для этих почв это будет лишь компенсационный метод. Чем почвы богаче поглощающим комплексом, тем сильнее могут данные метода Kappen'a отличаться от истинного содержания поглощенных оснований.

Наши исследования действия на черноземные почвы, богатые поглощенными основаниями, соляной кислоты в различных концентрациях (на холоду) определенно показывают, что соляная кислота выше 0,05 норм. сильно уже разрушает силикаты и извлекает из почвы много магния, находящегося в непоглощенном состоянии.

На основании всего сказанного мы считаем, что описанный метод нужно рассматривать лишь как ориентировочный.

Специальный метод определения в почве поглощенного натра (степени солонцеватости почвы).

Определение поглощенного натрия в почве имеет громадное значение для познания почв засушливых мест, выработки приемов их улучшения и для изучения вообще вопросов, связанных с явлением солонцеватости почв. Предложенный нами метод вытеснения поглощенного натрия обработкой почвы раствором хлористого аммония является основным методом этого определения, дающим при правильной работе результаты такой точности, какой обладают имеющиеся методы весового определения натрия; в этом отношении метод этот вполне удовлетворителен; вместе с тем аммоний единственный катион, растворимой солью которого можно обрабатывать почву в целях вытеснения поглощенного натрия для дальнейшего его определения; условия определения натрия (как и калия) таковы, что при том избытке в растворе другого какого-либо катиона, кроме аммония, какой получается в жидкости после вытеснения натрия, не может быть и речи о более или менее точном определении количества вытесненного натрия [1]). В присутствии большого

[1]) Возможно что в этих условиях можно будет определять натрий методом уксуснокислого цинк-уранила, см. стр. 153.

количества хлористого аммония это возможно при применении предложенного мною способа удаления хлористого аммония обработкой фильтрата азотною кислотою. Но и при этом метод вытеснения поглощенного натрия обработкой почвы хлористым аммонием сложен и требует много времени, особого внимания и особой опытности аналитика, т.-е. он мало пригоден для массового анализа. А между тем изучение солонцов и солончаков и целого ряда вопросов, связанных с особой ролью поглощенного натра в почве, настоятельно требует более простого, но вместе с тем точного метода [1]).

В поисках такого метода я разработал способ, который, по моим данным, вполне точен (насколько можно точно определить весовым путем натрий в присутствии очень небольшого количества посторонних элементов), а вместе с тем отличается крайней простотой и быстротой. Сущность его заключается в следующем.

Если на карбонатный солонец действовать водой, то, как известно, вследствие обмена кальция углекислого кальция на поглощенный натрий в растворе появляется сода и в очень заметных количествах; если почву обрабатывать водой по способу взбалтывания при различных отношениях между количеством воды и почвы, то выход соды будет все увеличиваться с увеличением этого отношения, но даже при таком большом отношении, как 100 к 1, весь поглощенный натрий не может быть вытеснен кальцием углекислого натра, по крайней мере тогда, когда почва заметно солонцевата. Вот, напр., наши данные для карбонатного солонца, содержащего поглощенного натра 0,769% (среднее из пяти хорошо сходившихся данных определения поглощенного натрия методом вытеснения аммонием хлористого аммония). Из этого солонца производились водные вытяжки при отношении между водой и почвой: 1000 *куб. см* к 50 *г*, 1000 *куб. см* к 25 *г* и 1000 *куб. см* к 10 *г*; в полученных вытяжках определялся весовым путем натрий,

[1]) Предложенный мною упрощенный солянокислый метод годен для приблизительного определения поглощенного натра; но в тех случаях, когда требуется точное знание, он неприменим, так как и из почв совершенно несолонцеватых 0,05 н. HCl извлекает немного натра, и поэтому при применении этого метода приходится вводить поправку на растворимость натрия в почвах того же характера, но заведомо не солонцеватых.

а затем щелочность после выпаривания и слабого прокаливания сухого остатка до полного удаления органических веществ (вытяжки темно окрашенные), т.-е. щелочность, вызываемая содой вытяжки и содой, образовавшейся из натрия органического вещества вытяжки после его сжигания. Количество полученной соды перечислено на натрий и приведено в таблице под названием „натрий, определенный объемным способом". Данные определения натрия в водной вытяжке весовым путем и объемным привожу в %% от веса почвы:

Количество почвы в *г*	50	25	10
Количество воды в *куб. см.* . .	1000	1000	1000
Натрий весовым способом . . .	0,433	0,521	0,618
Натрий объемным „ . .	0,440	0,528	0,622

Подобное же исследование среднесолонцеватой карбонатной почвы, содержащей 0,199% поглощенного натрия, определенного методом вытеснения хлористым аммонием, дало следующие результаты:

Количество почвы в *г*	50	25	10
Количество воды в *куб. см* . .	1000	1000	1000
Натрий весовым способом . . .	0,035	0,052	0,096
Натрий объемным „ . . .	0,037	0,048	0,099

Таким образом, даже при содержании в почве только 0,199% поглощенного натрия, он весь не вытесняется при 100-кратном количестве воды.

Нельзя добиться полного вытеснения натрия кальцием углекислого кальция в указанных выше условиях удлинением времени воздействия между водой и почвой. Произведенное исследование водных вытяжек при тех же отношениях между почвой и водой, каковые были при выше изложенном опыте, но при двухмесячном взаимодействии, показало лишь небольшое повышение количества вытесненного натрия.

Для того, чтобы усилить вытеснительную деятельность кальция углекислого кальция, мы пропускали через водные вытяжки, при тех же соотношениях между количеством почвы и воды, ток углекислоты в течение 3 часов. Вот результаты определения вытесненного натрия весовым

и объемным путем (в %%% от веса почвы) для первой из вышеуказанных почв (солонец):

Количество почвы в *г*	50	25	10
Колнчество воды в *куб см*. . .	1000	1000	1000
Натрий весовым путем	0,650	0,710	0,798
Натрий объемным „	0,644	0,706	0,804

Вторая почва, среднесолонцеватая, дала при такой же обработке нижеследующие результаты:

Количество почвы в *г*	50	10
Количество воды в *куб. см* . . .	1000	1000
Натрий весовым путем	0,048	0,192
Натрий объемным путем	0,044	0,205

Результат показывает, что при отношении количества исследовавшейся почвы к взятой для приготовления водной вытяжки воде, как 50:1000 и 25:1000, и при пропускании через вытяжку с почвой тока CO_2 в течение 3-х часов полного вытеснения из почв поглощенного натрия не произошло. Но при отношении между почвой и водой, равном 1:100, и при пропускании через почву с водой углекислоты в течение 2—3 часов удалось вытеснить весь поглощенный натрий.

Таким образом, даже при таком громадном содержании в почве поглощенного натрия, какое было в нашем солонце, кальций углекислого кальция почвы способен вытеснить весь поглощенный натрий из почвы, если количество воды, действующее на почву, превышает количество почвы в 100 раз и если через почву с этим количеством воды пропускать в течение 2—3 часов умеренный ток углекислоты.

Если такие отношения имеют место в карбонатном солонце, то, очевидно, то же самое должно быть и в бескарбонатном солонце, если его искусственно сделать карбонатным, т.-е. внести в него при приготовлении водной вытяжки чистого мела. Так как у меня под руками не было образцов бескарбонатных солонцев, то я их для настоящих исследований готовил искусственно, насыщая почву натрием обработкой ее хлористым натром.

Такой искусственно приготовленный солонец, содержавший 0,822% поглощенного натра, показал совершенно такое же отношение к воде и углекислоте, когда к нему был прибавлен мел (10 *г* на 100 *г* почвы), как и естественный карбонатный солонец, т.-е. когда отношение почвы к воде было 1:100 и когда через почву с водой пропускалась в течение 2—3 часов углекислота,—весь поглощенный натрий вытеснялся из почвы и получался в растворе в виде соды. Количество вытесненного натрия было найдено весовым путем—0,850%, а титрованием соды — 0,861%.

Как показывают приведенные данные, определение натрия, вытесненного из почвы кальцием углекислого кальция, в полученной вытяжке весовым путем и определение в этой вытяжке соды титрованием после удаления углекислого кальция дают совершенно тождественные величины. Таким образом, предлагаемый мной метод не только значительно более прост и быстр в отношении вытеснения поглощенного натра из почвы, нежели метод хлористого аммония, но он вместе с тем значительно проще и быстрее в отношении самого определения вытесненного натра. Это определение можно производить и весовым, и объемным методом. Определение при этом способе натрия весовым методом, не требуя очень неприятной и до известной степени рискованной операции удаления хлористого аммония, отличается быстротой и полной надежностью. Объемное же определение, сводящееся к определению в вытяжке соды, совсем уже просто и крайне быстро и при соблюдении некоторых условий (см. ниже) также вполне надежно.

При почвах с малой солонцеватостью, т.-е. с малым содержанием поглощенного натрия, количество поглощенного натрия в 10 *г* почвы может быть слишком мало для весового его определения даже в большом объеме взятой вытяжки, а тем более в 50 — 100 *куб. см*, берущихся для определения соды титрованием. В этих случаях желательно, конечно, увеличить отношение между количеством почвы и воды при приготовлении водной вытяжки. И в таких случаях, т.-е. когда в почве сравнительно мало поглощенного натра, это вполне возможно сделать, как показывают следующие наши исследования.

Обработкой чернозема один раз слабыми растворами хлористого натра мы получили почвы с небольшим содержанием поглощенного натрия, а именно: почву с 0,043% поглощенного Na и почву с 0,123% поглощенного Na; то и другое было определено по количеству вытесненных из почвы кальция и магния; затем к той и другой почве был прибавлен мел и сделана водная вытяжка из 100 *г* почвы 1000 *куб. см* воды с пропусканием 2 — 3 часа углекислоты. В полученном фильтрате определялась (в 100 *куб. см*) щелочность от углесолей натрия; полученные данные перечислены в проценты Na от веса почвы. Для первой почвы получилось 0,046%, а для второй — 0,130. Таким образом, опыт показывает, что, когда исследуемая почва содержит сравнительно мало поглощенного натрия (около 0,1%), то и при отношении почвы к воде, как 1 : 10, происходит при пропускании тока углекислоты полное вытеснение из почвы поглощенного натра кальцием содержащегося в почве углекислого кальция.

На основании вышеизложенного ход определения поглощенного натрия в почве по предлагаемому методу будет таков.

Ход определения. Навеска почвы (в 10 *г*, если почва содержит выше 0,1% поглощенного натра, и 10—100 *г*, если почва содержит меньше 0,1% поглощенного натра) помещается в стклянку; если исследуемая почва не содержит углекислого кальция или содержит его меньше 5%, то к почве в стклянку прибавляют 10% от веса почвы химически чистого мела; приливают 1000 *куб. см.* воды; взбалтывают и пропускают через жидкость в стклянке из кипповского аппарата или бомбы 2 — 3 часа умеренный ток углекислоты; отфильтровывают; фильтрация идет очень быстро, вытяжки получаются совершенно бесцветными даже при почвах, очень богатых поглощенным натрием и гумусом, так как натрий в гуматной части вполне замещается кальцием; почва в такой вытяжке оседает очень быстро, так что можно даже не фильтровать, а брать прямо пипеткой необходимый объем.

В полученном фильтрате определяем натрий или весовым, или объемным методом.

Весовое определение вытесненного натрия. 500 *куб. см* вытяжки подкисляют соляной кислотой и выпаривают

досуха; остаток просушивают при 130 — 150° для перевода кремнекислоты в нерастворимое состояние, растворяют в слабо подкисленной воде и отфильтровывают. Фильтрат выпаривают досуха; к сухому остатку прибавляют воды (около 25 *куб. см*) и очень немного известкового молока (до ясно щелочной реакции), нагревают около 1/2 часа на кипящей водяной бане, покрыв чашку стеклом, а затем фильтруют, промывают водой, пока не получится фильтрата и промывных вод около 100 *куб. см.* Фильтрат сгущают до небольшого объема в маленькой фарфоровой чашке и осаждают кальций углекислым аммонием, как описано при валовом анализе; осаждение приходится повторять 3 — 4 раза. После полного удаления кальция переводят углекислый натрий в хлористый, просушивают при 130° в течение 2 часов и взвешивают в виде NaCl. Для полной уверенности в отсутствии в осадке кальция хлористый натрий после взвешивания растворяют в воде и осаждают в полученном растворе кальций щавелевокислым аммонием. Если после четырехчасового нагревания выпадет осадок щавелевокислого кальция, то определяют кальций титрованием марганцевокислым калием, переводят полученный результат титрования на $CaCl_2$ и вычитают вес его из полученного веса хлористого натра.

Объемное определение вытесненного натрия. 50 — 100 *куб. см* (или больше, если анализируемая почва очень бедна поглощенным натрием) вытяжки выпаривают досуха в платиновой чашечке, быстро растворяют в небольшом количестве хорошо прокипяченной и возможно более горячей воды, промывают чашку, применяя стеклянную палочку с каучуковым наконечником, и фильтр раз 10 — 12 маленькими порциями такой же воды. Фильтрат опять выпаривают досуха и снова растворяют, также как и в первый раз, водой; ту же операцию следует повторить еще 3-й раз. Полученный фильтрат тотчас же после охлаждения титруют установленным раствором серной кислоты (0,01 или 0,02 норм., я предпочитаю последнюю) в присутствии метил-оранжа. Всегда следует для каждого определения выпаривать и удалять углекислый кальций из двух одинаковых порций вытяжки; тогда один из фильтратов будет служить в качестве холостого для точного определения конца титрования второго фильтрата и вместе с тем контрольным.

Число *куб. см* потраченной на титрование 0,01 норм. серной кислоты, помноженное на 0,00023, даст содержание натрия во взятом объеме вытяжки.

Если число *куб. см* H_2SO_4, пошедшее на определение щелочности после выпаривания, пересчислить на 100 *г* почвы и помножить на титр кислоты, применявшейся при титровании, то получим содержание поглощенного натрия в милли-эквивалентах на 100 *г* почвы.

Примечание 1. Присутствие гипса в каких угодно количествах не мешает (а только способствует) предложенному способу вытеснения поглощенного натрия; но так как при этом вытеснении в жидкости получится не только углекислый, но и сернокислый натрий, то, очевидно, объемный способ определения вытесненного натрия здесь не пригоден; натрий необходимо определять, если исследуемая почва содержит гипс, — весовым путем.

Примечание 2. Если почва содержит растворимые соли натрия, то они, если концентрация иона натрия в приготовляемой для вытеснения вытяжке будет выше некоторой величины, будут мешать вытеснению поглощенного натрия кальцием двууглекислого кальция; поэтому в этом случае растворимые соли натрия должны быть предварительно выщелочены водой из почвы, но не целиком (до появления первых признаков растворения гумуса почвы). Так как при таком промывании концентрация иона натрия в почвенном растворе будет лишь понижаться, то едва ли такое промывание может изменить состав поглощенных катионов, бывший в почве до промывания.

После пропускания углекислоты вытесненный натрий в рассматриваемом случае может быть определен и объемным, и весовым способом; только в последнем случае необходимо будет из результата вычесть натрий, находящийся в вытяжке в виде хлорида и сульфата, т.-е. необходимо будет, кроме щелочности вытяжки, даваемой щелочными карбонатами, определить еще хлор и серную кислоту.

Примечание 3. Если почва содержит и растворимые соли натрия и гипс, то и в этом случае может быть

необходимым, для вытеснения двууглекислым кальцием и сернокислым кальцием всего поглощенного натрия, предварительно удалить избыток легкорастворимых солей натрия промыванием. Но при таком промывании в присутствии гипса несомненно будет происходить изменение в составе поглощенных катионов в исследуемой почве; для каждой стадии промывания он будет иной. В этом случае для полной определенности условий, при которых производится определение поглощенного натрия, мы рекомендуем промывание до полного удаления легко растворимых солей натрия; проследить вымывание хлористого натра и остановиться во-время легко; труднее, если наряду с гипсом имеется и сернокислый натрий, установить полное удаление последнего; но все-таки это возможно, применяя качественно-количественное определение в промывных водах кальция и серной кислоты (см. главу „Водные вытяжки"). Когда эти растворимые соли натрия будут вымыты, то будет чрезвычайно интересно знать для суждения о дальнейшей эволюции исследуемой почвы, останется ли в ней поглощенный натрий, или же нет. Если определение покажет, что поглощенный натрий остался, а гипс за время удаления легкорастворимых солей натра оказался также вымытым из почвы, то на основании этих данных мы должны будем заключить, что исследовавшаяся засоленная почва при своем рассолении даст устойчивый солонец. Если же после удаления растворимых солей натра определение покажет присутствие поглощенного натра, а гипс не будет еще весь вымыт, то интересным представится дальнейшее промывание почвы до удаления гипса с последующим определением поглощенного натра.

Нужно иметь в виду, что в присутствии гипса вытесненный натрий нельзя определять объемным способом, так как он будет здесь не только в виде соды, но и в виде сернокислого натра.

Примечание 4. В указанных в примечаниях 2 и 3 случаях приходится из почвы удалять хлористые и сернокислые соли. В том случае, когда в почве

имеются эти соли, а гипса нет, то промывание водой приходится вести очень осторожно, так как излишнее промывание вызывает потерю поглощенного натра вследствие растворения гуматов натрия и выщелачивания образующейся соды. Если же присутствует и гипс, то его растворение в промывных водах вызовет также потерю поглощенного натра и в этом случае в почве, как указывалось в примечании 3, нельзя определить первоначально присутствующего в ней поглощенного натрия.

Когда в почве из растворимых солей натрия имеется только хлористый натрий, и того и другого можно избежать, промывая почву не водой, а алкоголем (80%). Такой способ промывания почвы был применен W. P. Kelley для удаления из почвы хлористого аммония в его методе определения емкости поглощения почвы (см. ниже). Этот способ удаления солей из почвы может быть применен, конечно, не только для хлористого аммония, но и для всех других солей, заметно растворяющихся в алкоголе. Для целей изучения поглощающего почвенного комплекса такое промывание очень важно в отношении солей щелочных металлов и магния, так как почвы, насыщенные этими катионами, нельзя целиком отмыть водой от солей этих катионов, которыми почва обрабатывалась для насыщения; в этих случаях приходится прибегать к диализу, операции очень длительной, неприятной и ведущей к потере некоторого количества диализируемой почвы. Наши исследования в этом направлении показали, что промывание спиртом можно с успехом применить для хлоридов не только аммония, но и лития, натрия, калия и магния; соли эти вполне достаточно для этих целей растворимы даже в 96%-м спирте, между тем как сернокислый кальций и карбонаты кальция и магния так ничтожно в нем растворяются, что об образовании углесолей лития, натрия, калия и магния не может быть речи; таким образом, вымывание из почвы 96%-м спиртом хлоридов лития, натрия, аммония, калия и магния в присутствии гипса и углекислых кальция и магния можно вести до конца, не опасаясь

вовсе вытеснить при этом из поглощающего комплекса сколько-нибудь заметных количеств поглощенных катионов лития, аммония, натрия, калия и магния.

Вымыть 96%-м алкоголем из почвы сернокислый натрий трудно, так как его растворимость в нем для этого слишком ничтожна; нужно применять 80%-й спирт, в котором, однако, гуматы немного растворимы. Главную массу растворимых солей следует сначала отмыть водой.

Определение поглощенного кальция в бескарбонатных почвах вытеснением уксусной кислотой по R. Williams'y [1].

25 *г* почвы в стакане обрабатываются 200 *куб. см* 0,5 норм. уксусной кислоты; перемешивают некоторое время, оставляют стоять по крайней мере на два часа и сливают отстоявшуюся жидкость через фильтр в стклянку емкостью в 1000 *куб. см.* После этого смывают почву на фильтр 0,5 норм. уксусной кислотой и промывают далее такой же кислотои, пока не соберется 1000 *куб. см* фильтрата.

В 500 *куб. см* собранных промывных вод определяют кальций следующим образом: прибавляют 5 *куб. см* концентрированного аммиака (уд. в. 0,88), 10 *г* хлористого аммония и избыток щавелевокислого аммония, жидкость тщательно и сильно перемешивают или кипятят и оставляют на почь. Осадок щавелевокислого кальция отфильтровывают, промывают водой, растворяют в разведенной серной кислоте и титруют установленным раствором марганцевокислого калия.

Приводимые автором данные показывают, что предлагаемый им метод дает результаты очень близкие с методом Hissink'a.

Примечание. Метод Williams'a представляет интерес по быстроте определения вытесненного кальция. Очень жаль, что автор при своем исследовании не обратил внимания на поглощенный магний; если бы оказалось, что его метод дает правильные результаты и для этого поглощенного катиона, то тогда значение этого метода было бы значительно больше. На основании же того, что применяющаяся в этом методе уксусная кис-

[1]) *K. Williams.* The Determination of Exchangeable Calcium in Carbonate-free Soils. The J. of Agric. Sc. V XVIII, 1928, P. III, стр. 439.

лота извлекает весь поглощенный кальций и не затрагивает непоглощенный, делать какие-либо заключения об отношении уксусной кислоты к различным формам магния в почве, конечно, совершенно невозможно. Дело в том, что разрушающее действие кислот гораздо сильнее сказывается на количестве извлекаемого магния, нежели кальция, и при тех концентрациях кислот, при которых обработка ими почвы дает приблизительно такие же количества кальция, какие получаются методами вытеснения его другими основаниями, магния может извлекаться из почвы значительно больше, чем содержится его в почве в поглощенной форме.

II. Определение в почвах поглощенного водорода.

(*Определение степени ненасыщенности почвы основаниями.*)

Среди солеобразных соединений; составляющих главную массу каждой почвы, мы различаем соли простые и соли сложные. К солям сложным мы относим все соли кремневых кислот и комплексных алюмо-кремневых, ферри-кремневых и алюмо-ферри-кремневых кислот (т.-е. простые и сложные силикаты), а также соли гумусовых кислот. Все остальные соли (карбонаты, сульфаты, хлориды, нитриты, нитраты, фосфаты) составляют группу простых солей.

Действие воды на простые соли почвы выражается в их растворении; циркулирующие в почве воды растворяют эти соли и перемещают их с одного места в другое, а если почва промывается до грунтовых вод, то выносят эти соли прочь из почвенной толщи, т.-е. выщелачивают, опресняют почву.

Такое растворяющее действие почвенные воды могут оказывать и на сложные соли почвы; но, во-первых, такое действие воды на сложные соли вообще очень слабо, так как эти соли очень трудно растворимы в воде, и во всяком случае это действие отступает на задний план по сравнению с другим действием на них воды, по сравнению с разрушающим действием ее. Во-вторых, и это слабо растворяющее действие воды на сложные соли почвы в конечном своем результате отличается от растворения простых солей: почвенные алюмосиликатные и гумусовые вещества

представляют солеобразные соединения слабых кислот и сильных оснований, поэтому в растворе они гидролизируют с образованием гидратов окисей металлов, входящих как основание в эти соединения, и коллоидально-распыленной кислотной их части (коллоидальные растворы гумусовых веществ, кремнекислоты, гидратов окисей железа и алюминия). В то время как первые из этих продуктов (углесоли, образовавшиеся из гидратов окисей металлов - оснований сложных солей), подобно растворенным простым солям почвы, свободно циркулируют вместе с водами в почве и легко выщелачиваются почвенной влагой в грунтовые воды, движение вторых продуктов (гумусовых кислот, кремнекислоты, гидратов окисей железа и алюминия), как находящихся в коллоидальном растворении, в той или другой мере затруднено, во-первых, чисто механически в зависимости от диаметра почвенных капилляров, а во-вторых, вследствие возможного их свертывания между собой и под влиянием электролитов почвенных вод; поэтому эти продукты даже при обилии атмосферных осадков, при промачивании почвы до грунтовых вод, могут задерживаться в том или другом почвенном горизонте.

Во всяком случае растворяющее действие воды на сложные соли почвы играет в процессе почвообразования второстепенное значение по сравнению с разрушающим действием воды.

Разрушение сложных почвенных солей водой состоит из двух последовательных стадий.

В первой стадии между водой и сложной солью, напр., ортоклазом, происходит реакция взаимного обмена катионами. Вода, как известно, хотя и слабо, но все-таки диссоциирована на ионы $H^{\cdot}$ и OH'; в чистой воде при 18°C мы имеем на литр всего лишь 0,0000001 *г* свободного водородного иона, но он все-таки там имеется и в почвенных условиях, как увидим ниже, может оказывать существенное влияние на ход и направление процессов почвообразования.

Если мы обозначим сложные соли почвы через AK, где A — анионная часть этих солей, а K — катион, то реакция взаимодействия между ними и водой выразится уравнением:

$$AK + H + OH + H_2O \longrightarrow AH + H_2O + KOH,$$

т.-е. это будет реакция вытеснения из молекул твердых сложных солей водородным ионом воды их оснований, т.-е. частный случай проявления обменной или физико-химической поглотительной способности почвы.

Мы имеем здесь взаимодействие между веществом, находящимся в растворе (водородный ион) и твердым телом (сложная соль почвы); в заметной степени такая реакция может протекать лишь тогда, когда твердое тело достаточно мелко раздроблено; можно считать, что при коллоидальном раздроблении сложных солей почвы реакция вытеснения их катионов водородным ионом воды, несмотря на ничтожную его концентрацию в воде, идет уже настолько энергично, что результат ее может быть учтен даже при кратковременных лабораторных исследованиях действия чистой воды. К тому же надо принять во внимание, что концентрация водородного иона в воде, хотя она и чрезвычайно низка, но может непрерывно поддерживаться распадом на ионы новых молекул воды.

Далее, как реакция взаимного обмена, вытеснение водородным ионом воды катионов из сложных солей почвы представляет реакцию обратимую; поэтому накопление продуктов обмена вызывает течение ее в обратном направлении и в конце концов полное прекращение, и, наоборот, удаление продуктов обмена из мест их образования способствует вытеснению катионов. Таким образом, в тех почвах, которые достаточно промываются водой, в которых образующиеся углесоли, как один из продуктов рассматриваемой обменной реакции, не могут накопляться вследствие выщелачивающего действия воды, там, при постоянном источнике свободного водородного иона, реакция вытеснения из сложных солей почвы их катионов-оснований может протекать энергично, несмотря на твердое состояние этих солей и малую концентрацию водородного иона в воде. Принимая же во внимание продолжительность времени в процессах почвообразования, мы должны заключить, что в областях с влажным климатом (подзолистая и латеритная зоны) вытеснение водородным ионом воды оснований из сложных солей почвы с образованием почв, ненасыщенных основаниями, может итти очень далеко. Главным образом, в первую очередь процесс этот сказывается, конечно, на коллоидальной

части почвы, на почвенном поглощающем комплексе; в почвах влажных зон он является главным образом носителем ненасыщенности почвы основаниями.

Таким образом, для появления в почве ненасыщенных основаниями алюмосиликатных и гумусовых частиц поглощающего комплекса первым необходимым условием будет почти полное отсутствие в почве простых солей, как препятствующих своими катионами вытеснительной деятельности воды; почвы должны быть для возможности перехода их в ненасыщенное основаниями состояние в достаточной степени выщелочены водами. Там, где по условиям климата выщелачивания почвы в достаточной мере нет или где оно и имеет место, но скопления солей настолько близки к поверхности, что почвенные растворы и в поверхностных горизонтах содержат достаточные количества простых солей, там процесса образования соединений, ненасыщенных основаниями, не может быть; или же он может проявляться там периодически во время нисходящих токов воды, сменяясь в периоды восходящих токов воды обратным процессом, процессом вытеснения водородного иона из сложных солей почвы и перехода почвы снова в состояние насыщения основаниями.

Вторым необходимым условием для проявления ненасыщенности почвы основаниями является, как мы видели, вынос из почвы образующихся углесолей при вытеснении водородным ионом воды оснований сложных солей почвы. Чем энергичнее будет протекать процесс выщелачивания этих вновь образующихся простых солей, тем энергичнее будет совершаться и переход соединений почвы из насыщенного состояния в состояние, ненасыщенное основаниями.

Всякое повышение концентрации водородного иона в циркулирующих в почве водах способствует этой первой стадии разрушающего действия воды; поэтому в присутствии в почве углекислоты и различных органических в воде растворимых кислот образование в почве соединений, ненасыщенных основаниями, усиливается и ускоряется.

Таким образом, в рассмотренной выше первой стадии разрушающего действия воды на почву или, иначе говоря, в первой стадии процесса оподзаливания, в почве постепенно возникают, с одной стороны, соединения, ненасыщен-

ные основаниями, а с другой стороны, вследствие этого процесса образуются простые соли тех катионов, какие вытесняются из почвы водородным ионом воды.

Перейдем теперь к выяснению *второй стадии* разрушающего действия воды. Первая стадия, описанная выше, может быть названа *предварительной стадией*; она еще не заключает в себе разрушения в точном смысле этого слова; вторая же стадия есть, именно, стадия разрушения в прямом смысле этого слова; ее можно поэтому назвать *стадией собственно разрушения.*

Как только на поверхности минеральных и органических частиц поглощающего почвенного комплекса, насыщенного кальцием (и магнием), появились молекулы, ненасыщенные основаниями, тотчас же отношение воды к ним изменяется. В почвах, насыщенных кальцием, благодаря свертывающему действию $Ca(OH_2)$ и $CaCO_3$, всегда имеющихся в растворе, окружающем почвенные частички, вследствие вытеснительного действия водорода воды, почвенный поглощающий комплекс находится в аггрегатном состоянии; в нем нет или мало самостоятельных, отдельных коллоидальных частиц (первичных частиц поглощающего комплекса); они образуют между собой и с другими мелкими механическими фракциями почвы вторичные частички, микроструктурные элементы. Когда в молекулы таких аггрегатов вступает вместо кальция водородный ион, а продукты вытеснения постепенно уносятся из почвы вон, тогда понижается количество свертывающих веществ и тем более понижается, чем больше поглощенного кальция удалено водородным ионом воды, т.-е. чем степень ненасыщенности почвы больше. Почвы влажных областей, которых аггрегатное состояние поглощающего комплекса, вследствие невозможности накопления растворимых солей, поддерживается только лишь теми количествами катионов кальция и магния, которые переходят из поглощенного состояния в раствор, окружающий почвенные частички,—постепенно, по мере потери ими поглощенных щелочно-земельных металлов и перехода этих почв в состояние, ненасыщенное основаниями, лишаются и этих факторов аггрегатности; вода начинает распылять микроструктурные элементы почвы до первичных коллоидальных частичек. Органическая часть поглощаю-

щего комплекса при этом распыляется до величины коллоидальных частиц, близких уже к величине молекул, и свободно просачивается с водами вниз; верхние горизонты почвы обедняются таким образом коллоидальной органической частью.

Что касается минеральной части поглощающего комплекса, то здесь действие воды в случае ненасыщенности основаниями сложнее, чем на гуматную часть. И здесь, конечно, возможно, что некоторые первичные частички алюмосиликатного поглощающего комплекса настолько мелки, что они, подобно частичкам гуматной части, могут уноситься водами вниз. Но если таковой вынос и существует, то во всяком случае действие воды не ограничивается этим; вода в этом случае не только распыляет аггрегаты частичек поглощающего комплекса, но и разлагает комплексный анион алюмосиликатных кислот, образовавшихся вследствие вытеснения оснований из сложных солей почвы водородным ионом воды. Получающиеся при этом на поверхности коллоидальных частиц сложных солей свободные алюмосиликатные кислоты становятся менее устойчивыми как вследствие распыления, увеличивающего поверхность воздействия воды, так и, очевидно, потому, что эти свободные комплексные кислоты сами по себе менее постоянны, нежели соответствующие им соли щелочно-земельных металлов.

Вот почему, как только алюмосиликатный поглощающий комплекс почвы начинает переходить в состояние, ненасыщенное основаниями, т.-е. как только в нем появляется поглощенный водород, — анион этого комплекса начинает усиленно разлагаться водой на составляющие его окислы кремния, железа и алюминия.

Таким образом, внедрение в почвенный поглощающий комплекс водородного иона в поглощенном состоянии влечет за собой вынос из почвы поглощенных оснований, образование кислых соединений, распыление почвенного поглощающаго комплекса, потерю почвой коллоидальной части и образование в почве свободных окислов кремния, железа и алюминия со всеми многообразными последствиями, вытекающими из этого явления для жизни самой почвы и жизни микроорганизмов и растений.

Мы отмечали уже, что из любой почвы можно промыванием ее соляной кислотой очень низкой концентрации (около 0,05 норм.) удалить все ее поглощенные основания, заместив их водородным ионом; этот искусственный процесс воспроизводит в лабораторных условиях тот же процесс, который протекает в природе под влиянием воды, обычно обогащенной углекислотой; и здесь и там цеолитные и гуматные основания постепенно заменяются водородным ионом; в первом случае процесс протекает очень быстро вследствие богатства промывающей воды водородным ионом; во втором случае — чрезвычайно медленно вследствие сравнительной бедности вод этим ионом; но разница в этом отношении лишь количественная, а не качественная; в конечном же результате между продуктом, полученным в лаборатории, и почвою, вполне или почти вполне ненасыщенной основаниями, получившейся в природных условиях, имеется одно существенное различие, вызываемое побочным обстоятельством, о нем будет сказано ниже; нам теперь важно отметить, что *почвы, ненасыщенные основаниями,* представляют из себя такие почвы, в которых цеолитная и гуматная часть содержит в качестве поглощенного катиона водородный ион. Все особые свойства таких почв являются результатом содержания в них поглощенного водорода.

Мы указывали выше, что процесс замещения почвенных поглощенных оснований обработкой почвы соляной кислотой около 0,05 норм. в одном отношении отличается от того же процесса, протекающего в природных условиях под влиянием значительно более слабого реактива (вода + углекислота, а может быть и другие слабые органические кислоты).

Во-первых. Мы выше видели, что гуматная часть почвы под влиянием вступления в нее вместо поглощенного кальция водородного иона становится значительно более раздробленной; она постепенно в водной дисперсионной среде распыляется на высококоллоидальные частицы; очевидно, что в природных условиях, когда происходит замена в гуматной части почвы кальция водородным ионом циркулирующей воды, эта часть почвы вместе с тем по мере перехода в состояние, ненасыщенное основаниями, постепенно выщелачивается, уносится с места своего первоначального пре-

бывания в виде высокодисперсных коллоидальных растворов; почвенные растворы таких почв, где начался уже процесс замещения гуматных оснований водородным ионом, могут содержать лишь ничтожные количества электролитов; высококоллоидальные же органические вещества вообще мало чувствительны к свертывающему действию электролитов; поэтому при естественно протекающем процессе замещения гуматных оснований водородным ионом, протекающем очень медленно, и при участии в конечном счете очень больших количеств воды, происходит постепенное вымывание образующихся ненасыщенных основаниями органических веществ; в каждый момент в почвах, даже сильно оподзоленных, мы можем найти таких веществ сравнительно немного, так как большая часть их вымыта вниз. Не то при искусственном приготовлении ненасыщенной основаниями почвы. В этом случае, благодаря значительно более энергичному реактиву, полное удаление гуматных оснований происходит в сравнении с природным процессом во много раз быстрее; общее количество промывающей почву жидкости значительно меньше, и к тому же она, вследствие содержания такого сильного осаждающего электролита, как соляная кислота, почти вовсе не уносит из почвы гумусовых соединений; в почве, насыщенной основаниями, и в той же почве, превращенной нашим способом в почву, ненасыщенную основаниями, анализ показывает почти одно и то же содержание гумуса.

Во-вторых. Исследования показывают, что разлагающее действие воды на алюмосиликатный поглощающий комплекс почвы, сопровождающееся распадом его на кремнекислоту, гидрат окиси алюминия и гидрат окиси железа, находится в тесной зависимости от рода катионов, находящихся в этой части почвы в поглощенном состоянии. Наиболее слабо это действие на комплекс тогда, когда поглощенным основанием является кальций; наиболее сильно оно в случае полной замены кальция натрием; при замене кальция водородным ионом разлагаемость комплекса заметно сильнее, нежели первоначального, но значительно слабее, чем комплекса, насыщенного натрием. Одним словом, здесь мы имеем ту же зависимость, какая была нами выше указана для степени дисперсности; эта аналогия вызывается тем,

что степень дисперсности алюмосиликатного комплекса и обусловливает величину энергии разлагающего действия воды: чем раздробленнее комплекс, чем больше поверхность его, тем энергичнее действие на него воды. Таким образом, вода значительно энергичнее разрушает алюмосиликатный поглощающий комплекс в том случае, когда он содержит поглощенный водород, нежели когда поглощенным катионом в нем является кальций. Продукты разложения этого комплекса (а может быть и неразложенные частицы почвы) в виде коллоидально раздробленных кремнекислоты и гидратов окисей алюминия и железа выносятся разлагающей водою вниз в грунтовые воды или выпадают в том или другом месте в зависимости от различных условий. И здесь опять-таки, как и в случае гуматной части, содержащей водородный ион, этот процесс в природных условиях идет значительно энергичнее, нежели при превращении почвы, насыщенной основаниями, в почву, ненасыщенную таковыми, помощью 0,05 норм. соляной кислоты, и по тем же причинам: значительно меньше количество жидкости, воздействующей во втором случае на почву, и свертывающее действие содержащейся в ней соляной кислоты, понижающей вследствие этого степень дисперсности образующегося насыщенного водородом алюмосиликатного комплекса; поэтому в то время, как лабораторным путем удается получить из почвы, насыщенной основаниями, почву, где эти основания полностью заменены водородом, почти без всякого уменьшения количества алюмосиликатного комплекса, — в условиях естественных этот процесс оподзаливания почвы сопровождается энергичным разрушением цеолитной части почвы по мере того, как эта часть почвы из насыщенной основаниями переходит в ненасыщенную ими.

Если почву, превращенную из насыщенной основаниями в ненасыщенную выше указанным промыванием ее соляной кислотой 0,05 норм. до полного удаления поглощенных оснований, промывать далее чистой водой, то по мере вымывания из почвы оставшейся там соляной кислоты все усиливается разрушающее поглощающий комплекс действие воды; в промывные воды начинает переходить все больше и больше органических веществ и продуктов распада аниона алюмосиликатного поглощающего комплекса.

Чем дольше продолжается это промывание водой (а для полного удаления всей соляной кислоты промывание приходится вести очень долго), тем большее количество теряет почва своего поглощающего комплекса, и почва, совершенно промытая от соляной кислоты, уже заметно отличается от первоначальной (насыщенной основаниями) уменьшенным содержанием и гумуса и окислов кремния, железа и алюминия.

Процесс оподзаливания таким образом с химической стороны характеризуется двумя моментами:]

1) замещением цеолитных и гуматных оснований водородным ионом и превращением почвы в ненасыщенную основаниями;

2) постепенным разрушением почвенного поглощающего комплекса, содержащего поглощенный водород.

Таким образом почва при оподзаливании обедняется цеолитными и гуматными основаниями и самой цеолитною и гуматною частью; но последний процесс запаздывает сравнительно с первым, почему даже в очень сильно оподзоленных почвах (или горизонтах) всегда можно констатировать присутствие в этой части почвы водородного иона; но степень ненасыщенности, измеряемая процентным содержанием в почве этого иона, обычно не совпадает с общим содержанием в таких почвах поглощающего комплекса; в верхнем гумусовом горизонте и то и другое достигает иногда значительных размеров; здесь и ненасыщенность значительна и весь поглощающий комплекс, особенно его гуматная часть значительной величины, так как параллельно с оподзаливанием здесь идет и новообразование этои части. В горизонте оподзоленном (A_2), в зависимости от степени его оподзоленности, и ненасыщенность значительно уменьшается, и значительно уменьшается и величина поглощающего комплекса; здесь он при сильно оподзоленных почвах может почти целиком перейти в ненасыщенное состояние и разрушиться в значительной степени (конечно, и то и другое зависит от стадии процесса оподзаливания). Наконец, в иллювиальных горизонтах величина поглощающего комплекса может быть очень значительной, ненасыщенность же может изменяться в довольно широких пределах в зависимости от характера и условий образования этих горизонтов.

Таким образом степень ненасыщенности почвы основаниями (или содержание в ней поглощенного водородного иона) представляет величину очень интересную как в отношении характеристики почвы и ее стадии почвообразовательного процесса, так и в отношении характеристики почвы, как культурной среды для сельскохозяйственной и лесной растительности, потому что почвы вместе с ненасыщенной цеолитной и гуматной частью и параллельно величине этой ненасыщенности приобретают целый ряд особых свойств, физических, химических и биологических, так или иначе, в той или другой мере отражающихся (обычно неблагоприятно) на росте возделываемых растений. Между прочим, величина ненасыщенности является мерилом истинной потребности почвы в извести, как нейтрализаторе.

Методы определения поглощенного (или обменного) водорода.

Определение поглощенного водорода (обменной кислотности) вытеснением его катионом бария.

Принцип метода состоит в том, что исследуемую почву приводят в соприкосновение с нейтральным раствором какой-либо соли; между поверхностными молекулами коллоидальных частиц почвы и солью, в силу энергии поверхности, происходят реакции взаимного обмена катионами; если в числе таковых в поверхностных молекулах коллоидальных частиц почвы имеется водород, способный к обмену, то он также будет вытесняться основанием соли, и в растворе мы будем получать кислоту того аниона, который был нами взят в соли. Нужно иметь в виду, что реакция обмена водорода ненасыщенных соединений почвы на катион соли, как и все обменные реакции в почве, обратимая, потому для полного замещения необходима многократная обработка почвы раствором соли с удалением продуктов реакции.

Реактив для вытеснения из почвы поглощенного водородного иона. Наиболее удобной солью для вытеснения из почвы водородного иона является хлористый барий; хлориды аммония, натрия, калия и кальция менее пригодны, во-первых, потому, что все означенные

катионы обладают меньшей вытеснительной способностью по сравнению с барием и при работе с ними поэтому требуется больше времени для полного вытеснения водорода; затем при обработке почвы хлоридами аммония, натрия и калия гумус по мере насыщения его этими катионами становится все более растворимым, вследствие чего вытяжка из почвы несколько окрашивается органическим веществом, что затрудняет титрование; хлористый кальций неудобен в силу того, что его растворы обычно заметно щелочны, а между тем применяемый раствор обязательно должен быть нейтральным на лакмусовую бумажку и метил-оранж. Во всяком случае, какая бы ни была взята для вытеснения соль, раствор ее должен быть предварительно исследован на лакмусовую бумажку (или на pH) и точно нейтрализован соляной кислотой или щелочью. Концентрация раствора хлористого бария не должна быть ниже 0,5 норм.; работа с более слабыми растворами сильно затягивается; но здесь, конечно, приходится считаться со стоимостью реактива и возможностью достать его в достаточных количествах: чем более концентрирован будет применяющийся раствор соли, тем скорее будет произведено вытеснение и тем меньше наберется промывных вод (что облегчает и уточняет последующее титрование), но зато тем больше будет истрачено соли на каждое определение. Мы пользуемся обычно раствором $BaCl_2$ около 1,0 нормальности (122 *г* $BaCl_2 + 2$ aq. на литр). Растворы химически чистого хлористого бария почти всегда совершенно нейтральны на лакмусовую бумагу.

Качественное испытание ненасыщенности. Около 5 *г* почвы перемешивается с раствором хлористого бария (около 20—25 *куб. см*); раствор отфильтровывается, и фильтрат испытывается синей лакмусовой бумажкой и метил-оранжем. Проба лакмусовой бумажкой может быть произведена и без отфильтровывания жидкости.

Количественное определение ненасыщенности. 10—25 *г* почвы (при очень слабой ненасыщенности и большая навеска, в сильно же торфянистых горизонтах — 5 *г* и меньше) обрабатываются в фарфоровой чашечке 20—50 *куб. см* раствора хлористого бария; содержимое чашечки переносится на воронку с фильтром из плотной бумаги (602 hart), и почва из чашки смывается на фильтр, а

затем промывается на фильтре раствором хлористого бария до тех пор, пока фильтрующаяся жидкость станет совершенно нейтральной; проба производится сначала синей лакмусовой бумажкой, а после того, как бумажка перестанет краснеть, испытывают на метил-оранж: отфильтровывают в стаканчик около 10 *куб. см* промывных вод и прибавляют каплю индикатора; если жидкость окажется кислой (порозовение), то ее прибавляют к общей массе промывных вод и продолжают промывание. Фильтрацию удобнее всего производить в мерный цилиндр литровой емкости.

Когда обработка закончена, к фильтрату (если нужно, сгущенному на водяной бане) в том же мерном цилиндре прибавляют в присутствии метил-оранжа небольшой избыток титрованной щелочи (0,02 норм.; к щелочи должен быть прибавлен хлористый барий, чтобы в растворе не было углесолей) до полного выделения гидрата окиси алюминия (чем больше почва ненасыщена основаниями, тем больше алюминия в виде хлористого переходит в раствор соли); прибавление щелочи необходимо, чтобы учесть ту кислоту, которая израсходовалась на растворение алюминия; прибавлять щелочь нужно в возможно меньшем избытке во избежание расхода ее на растворение гидрата окиси алюминия.

Отфильтровывают определенную часть этого фильтрата в объемистый стакан, прибавляют еще, если нужно, метил-оранжа и определяют в ней избыток щелочи обратным титрованием 0,02 норм. соляной кислотой в присутствии холостого стакана с таким же количеством воды и метил-оранжа. В виду того, что для титрования приходится брать значительный объем жидкости, следует определить для применяющегося раствора хлористого бария величину необходимой поправки, протитровав некоторый объем его (напр., 200 *куб. см*) в присутствии метил-оранжа до такой степени порозовения, на какой аналитик останавливается при титровании промывных вод, и для каждого определения ненасыщенности на основании этой величины и объема промывных вод вычислять соответствующую поправку.

Полученный результат титрования промывных вод (количество *куб. см* прибавленной к промывным водам 0,02 норм.

щелочи без количества *куб. см* 0,02 норм. соляной кислоты, пошедшей на обратное титрование, переведенное на весь объем промывных вод, плюс поправка, переведенная также на весь объем промывных вод) переводится на 100 *г* почвы; получается количество 0,02 норм. кислоты, эквивалентное содержанию в почве поглощенного иона водорода. Величину ненасыщенности можно так и выражать числом этих *куб. см*. Если желательно знать процентное содержание в почве поглощенного иона водорода, то это число *куб. см* помножают на 0,00002 *г*. Величину ненасыщенности почвы можно представить также в любом другом катионе, напр., в Ca (или CaO); для этого ненасыщенность, выраженную в *куб. см* 0,02 норм. кислоты, помножают на 0,00040 (для получения в Ca) или 0,00056 (для получения в CaO). Полученная величина будет представлять собою количество Ca (или CaO), нехватающее на 100 *г* почвы до полной насыщенности почвы основаниями, т.-е. эта величина будет выражать количество Ca или CaO, необходимое для полной нейтрализации почвы, для перевода ее в состояние, насыщенное основаниями.

Величину ненасыщенности иногда выражают в $CaCO_3$; тогда коэффициентом перевода будет 0,00100 при 0,02 норм. соляной кислоте.

Примечание. Если аналитик предпочитает титровать в присутствии фенол-фталеина, а не метил-оранжа, то в цилиндр прибавляют фенол-фталеина, приливают затем избыток щелочи до покраснения, фильтруют, берут часть щелочной жидкости, прибавляют к ней титрованной 0,02 норм. соляной кислоты до кислой реакции, а затем уже точно титруют кислую жидкость 0,02 норм. раствором едкого калия. Такое усложнение приходится ввести потому, что уловить конец титрования, когда жидкость переходит от красной окраски в бесцветную, довольно трудно.

Пример вычисления содержания в почве поглощенного водорода по данным анализа. Взято 10 *г* почвы; весь поглощенный водород был вытеснен промыванием навески 900 *куб. см* раствора хлористого бария; жидкость эта доведена до слабо щелочной реакции прибавлением 48 *куб. см* 0,02 норм. раствора KOH; жидкость после

этого фильтровалась, и для определения избытка едкого кали взято 500 *куб см*, на титрование их пошло 6 *куб см* 0,02 норм соляной кислоты.

Тогда содержание поглощенного водородного иона в навеске будет соответствовать 48 *куб. см* 0,02 н KOH минус $\frac{6 \times 948}{500}$ *куб. см* 0,02 н. HCl = 48 — 11,2 = 36,8 *куб см* 0,02 н. KOH. А так как 1 *куб см* 0,02 н. раствора KOH соответствует 0,00002 *г* H, то содержание поглощенного водорода в 10 *г* почвы будет равно 0,00002 × 36,8 *г* = 0,000736 *г*, или на 100 *г* почвы — 0,0074 *г* H

Если титр кислоты (напр, 0,023 н) не совпадает с титром щелочи (0,02), то сначала 6 *куб см* кислоты перечисляют на титр щелочи (6 *куб. см* × 0,023) · 0,02 = 6,9 *куб. см* 0,02 н HCl, и выше указанное вычисление производят уже не с 6, а с 6,9 *куб см.*

Определение обменной кислотности по Daikuhara Kappen у [1])

100 *г* воздушно-сухой почвы взбалтывают с 250 *куб см* 1,0 норм раствора хлористого калия во вращающемся аппарате в течение одного часа. 125 *куб см* фильтрата титруют 0,1 норм раствором щелочи в присутствии фенол-фталеина, как индикатора.

Для приблизительного определения всего количества обменной кислотности можно взять фактор Daikuhara — 3,5, на который надо помножить результат первого титрования (вышеозначенного).

Для более точного же определения всей обменной кислотности почвы применяется формула Daikuhara:

$$S = 2\left(y_1 + \frac{a_1}{1-k}\right),$$

где S искомая общая обменная кислотность почвы; y_1 — результат первого титрования 125 *куб. см* фильтрата, a_1 есть величина, равная $y_2 - {}^1/_2\, y_1$ Для вычисления ее надо определить величину y_2. Для этого поступают так. После взбалтывания почвы с раствором хлористого калия, по выше

---

[1]) *H Kappen* Comptes rendus de la 2 me commission de l'Assoc Intern. de la Science du Sol. Vol B, 1927, стр 179, 200, 221

Daikuhara Bull of the Imp. Centr Agrik Exp St, Japon, Vol II, 1914. № 1, стр 32

указанному, жидкость не фильтруют, а оставляют до просветления; тогда берут пипеткой 125 *куб. см* прозрачной жидкости для первого титрования (величина y_1); прибавляют к оставшейся жидкости с почвой 125 *куб. см* свежего 1,0 норм. раствора хлористого калия, взбалтывают вторично и титруют 125 *куб. см* фильтрата; полученная величина дает y_2. Наконец, величина k есть постоянная и равная по Daikuhara 0,85.

Определение степени ненасыщенности почвы по Hissink'y [1]).

Если, согласно предложению Hissink'a, обозначить через S сумму находящихся в почве *поглощенных оснований*, через T — сумму оснований, которую почва *может связать*, *то степень насыщенности почвы основаниями* V выразится отношением S/T, а в процентах от веса почвы $V = 100\ S/T$.

Величину S в почве узнаем определением в ней поглощенных оснований. Величину T, а тогда и величину V будем знать, если узнаем величину $T - S$, т.-е. величину ненасыщенности почвы основаниями.

Величину $T - S$ Hissink предлагает определять следующим образом.

Если кислую почву титровать щелочью кондуктометрически, т.-е. с постепенным определением электропроводимости, и на оси абсцисс откладывать количество прибавленной щелочи, а на оси ординат соответствующую электропроводность, то получается линия, соответствующая линиям кондуктометрического титрования слабых кислот сильной щелочью: сначала линия (так называемая прямая нейтрализации, или солевая прямая) идет почти по оси абсцисс, слабо поднимаясь кверху, затем дает искривление кверху (область гидролиза и полной нейтрализации), а затем резко поднимается кверху, постепенно переходя в прямую линию (щелочная прямая). Вместо точки перехода прямой нейтрализации в щелочную прямую, получающейся при кондуктометрическом титровании сильных кислот сильными щелочами и соответствующей пункту действительной нейтраль-

---

[1]) *D. J. Hissink.* Der Sättigungszustand des Bodens. Ztsch. f. Pflanzenernährung und Dungung. A. J. 4, 1925, H. 3.

Он же. Base Exchange in Soils. Transactions of the Faraday Soc. № 60, Vol. XX, p. 3, 1925.

ности, имеется в данном случае целая область. Таким образом при кондуктометрическом титровании почвы едким баритом (Hissink рекомендует эту щелочь) нельзя точно определить пункта нейтрализации, а значит точного количества щелочи, потребной для нейтрализации ненасыщенности почвы. Hissink поступает таким образом: он продолжает щелочную прямую вниз до пересечения с осью абсцисс, получившуюся точку принимает за пункт нейтральности и соответствующее ему количество щелочи за потребное для нейтрализации почвы. Так как электропроводимость довольно сильных растворов барита пропорциональна количеству барита, остающегося ненейтрализованным в почве, поэтому можно на оси ординат для построения линии титрования откладывать не электропроводность, а результат титрования остающейся свободной щелочи после ее воздействия на почву. Таким образом, вместо кондуктометрического титрования Hissink предлагает для определения величины T—S обыкновенное титрование.

Берется ряд широких пробирок, хорошо закрывающихся, и в них помещают одинаковой величины навески исследуемой почвы. Величина навески зависит от содержания глины в почве; Hissink берет такой величины навеску, чтобы в ней содержалось около 2 *г* глины. Наливают затем в пробирки различные объемы 0,1 норм. барита, напр., в одну 5 *куб. см*, в другую 10 *куб. см* и т. д.; все пробирки дополняются до 50 *куб. см* водой, закрываются пробками и оставляются на три дня при взбалтывании время от времени; на ночь четвертого дня пробирки оставляются в покое, и утром на четвертый день помощью пипетки из пробирок берется определенный объем прозрачной жидкости и титруется 0,1 норм. соляной кислотой в присутствии фенолфталеина.

На оси абсцисс от начала координат наносится количество прибавлявшегося в пробирки барита (в милли-экв.), а на оси ординат — количество оставшегося барита, определенное титрованием (то же в милли-экв.). По полученным точкам вычерчивается линия, и прямой ее отрезок продолжается до пересечения с осью абсцисс. Точка пересечения покажет количество барита (в милли-экв.), потребное для насыщения взятой почвы основаниями, т.-е. величину T—S.

Те пробирки, в которых жидкость на четвертый день не отстоялась, в исследование не поступают, так как определяемые ими точки линии титрования будут находиться в изогнутой части линии титрования, которая все равно в определении точки пересечения роли не играет.

Автор отмечает, что равновесие почвы с баритом наступает медленно, поэтому пробирки должны стоять четыре дня; и затем, что результаты титрования, т.-е. величина $T - S$, зависят от величины навески почвы. Отмечаем это, так как эти обстоятельства важно иметь в виду при суждении о том, что дает этот метод.

Остановлюсь на оценке этого метода и прежде всего на технической стороне его. Несомненно, метод этот с этой стороны, как и указывалось уже многими, не может давать точных результатов; получаемые им числа не показывают на самом деле то количество бария, которое поглощается почвой, так как исчезновение бария из жидкости, воздействующей на почву, вызывается в той или другой степени также и выпадением углекислого бария,—явление, величину которого учесть никак нельзя, что и составляет с технической стороны очень слабое место этого метода. Взять другую щелочь, которая давала бы растворимую углесоль (т.-е. аммиак, едкий калий или натрий), нельзя по другим соображениям — они дают окрашенные и мутные жидкости.

Обращаюсь теперь к принципиальной стороне метода Hissink'a. В какие реакции вступает с почвой едкий барит? Совершенно ясно, что он, как и всякая другая сильная щелочь, реагирует в почве не только с поверхностно расположенными молекулами на почвенных механических элементах, что здесь кроме того идут более глубокие чисто химические реакции распада органических и сложных алюмосиликатных соединений, показателем чего, между прочим, служит то обстоятельство, что равновесие между почвой и едким баритом устанавливается лишь через несколько дней. Даже из чисто поверхностно протекающих реакций в случае едкой щелочи (как и углекислой щелочи) мы имеем не только реакции обмена с почвенными поглощенными катионами, но физическое поглощение, положительную адсорбцию щелочи почвой; таким образом, учитывая все возможные виды взаимодействия между щелочью

и почвой, мы должны притти к заключению, что при обработке почвы едким баритом щелочь будет исчезать из раствора вследствие:

1) вытеснения барием из почвы водорода, находящегося в ней в поглощенном состоянии (а также алюминия и железа, если в поглощающем комплексе таковые имеются); в этом отношении, в этой части своего воздействия на почву метод Hissink'a должен давать то, что дает мой метод определения ненасыщенности почвы основаниями путем вытеснения из почвы поглощенного водорода барием хлористого бария или каким-либо другим катионом нейтральной соли [1]);

2) вследствие положительной адсорбции почвой едкого барита, как такового;

3) вследствие химического поглощения бария с образованием с углекислотой почвы нерастворимого углекислого бария;

4) вследствие различных химических реакций между гидратом окиси бария и органическими и минеральными веществами почвы.

Таким образом, определяемая методом Hissink'a величина имеет очень мало общего с той величиной, которую я назвал степенью ненасыщенности почвы основаниями, или содержанием в почве поглощенного водорода; это две различные величины, с различной совершенно стороны характеризующие почвы. И, конечно, с точки зрения характеристики почвы, величина, даваемая методом Hissink'a, представляет интерес. Возможно, что эту величину можно рассматривать как показатель максимума потребности почвы в извести; тогда можно сказать, что истинная потребность почвы в извести лежит между величинами, даваемыми моим методом определения потребности почвы в извести, как нейтрализаторе (минимум количества извести), и методом Hissink'a (максимум количества извести). Но нужно иметь в виду, что определяемый методом Hissink'a макси-

[1]) Необходимо еще иметь в виду, что в отношении вытеснения барием едкого барита поглощенных катионов почвы мыслим такой случай, что вытесняющийся кальций, давая мало растворимый гидрат окиси, особенно в растворе едкого барита, будет выпадать в осадок в виде окиси кальция, что будет учтено при титровании как нейтрализация ненасыщенности.

мум лежит, должно быть, значительно выше истинной потребности почвы в известковании.

Кроме того метод Hissink'a имеет еще другой недостаток: даваемая им величина очень условна; она зависит и от крепости применяемого едкого барита и от соотношения между взятыми при определении количествами почвы и едкой щелочи.

Достаточно только обратить внимание на числа, получаемые методом Hissink'a для величины $T - S$, чтобы сказать, что этим методом определяется совершенно иная ненасыщенность основаниями, нежели та, о которой говорю я, как о величине, указывающей на количество оснований, нехватающее в почве до насыщения ее до полной емкости поглощения (обмена). Так, в опубликованном Hissink'ом „Report of Soil Adsorption" (First Intern. Congress of Soil Sc., Washington, 1927; Vol. B, p.p. 175) имеется ряд сравнительных определений в разных почвах поглощенных оснований, емкости поглощения и ненасыщенности различными методами. В 16 исследовавшихся почвах $F - S$ по методу Hissink'a колеблется от 25,3 до 248,9 милли-экв. на 100 *г* почвы, между тем как в самых тучных глинистых черноземах в присутствии естественных карбонатов в почве вся емкость поглощения, т.-е. вся сумма могущих вместиться в почву обменных оснований, редко превосходит 60—72 милли-эквивалента.

Метод A. Gehring'a и O. Wehrmann'a [1] определения максимального количества оснований, которое почва способна связать (величина *T*).

25 *г* воздушно-сухой почвы нагреваются осторожно с 100 *куб. см* насыщенного раствора $Ca(OH)_2$ до 60° (с термометром). Когда эта температура будет достигнута, термометр вынимают, смывают его 5 *куб. см* воды (так что общее количество жидкости на 25 *г* почвы будет 105 *куб. см*) и оставляют жидкость на 24 часа; после этого прибавляют фенол-фталеина и пропускают ток углекислоты до полного обесцвечивания жидкости; основательно кипятят затем жидкость для перевода двууглекислого кальция в углекислый и прибавляют столько хлористого натра, чтобы концентрация его в жидкости была бы нормальной.

[1]) Verhandlungen d. zweiten Kommission d. Intern. Bodenkundl. Gesellsch. Teil B., 1927, стр. 209.

Через 12 часов фильтруют и промывают почву раствором хлористого натра по методу Hissink'a для определения поглощенного кальция в почве (см. стр. 230). Определяют кальций в первом и во втором литрах промывных вод. Если из количества найденной CaO в первом литре вычесть ее количество во 2-м литре, то получим максимальное количество CaO, какое почва может адсорбтивно связать.

Примечание. И в этом методе, как и в методе Hissink'a для определения *T—S*, учитывается не только обменное поглощение оснований, но и физическая адсорбция гидрата окиси; получаемые результаты и здесь зависят от концентрации применяющегося раствора $Ca(OH)_2$ и от отношения между количеством почвы и объемом этого раствора; поэтому величина *T*, получаемая методом Gehring'a и Wehrmann'a, условна. Затем в этом методе дело усложняется поглощенным магнием, которого в почвах, ненасыщенных основаниями, может быть сравнительно много; при той обработке, какой подвергается почва в данном методе, нет, с одной стороны, уверенности, что весь этот магний замещен кальцием, а с другой стороны, магний, оставшийся поглощенным в почве, а затем вытесненный обработкой хлористым натрием, не может быть более или менее точно определен вследствие большой растворимости углекислого магния в растворах хлористого натра.

Главным же недостатком изложенного метода я считаю те посторонние обмену и физическому поглощению реакции, которые должны протекать между почвой и раствором щелочи. В рассматриваемом методе они могут иметь еще большее значение, нежели в методе Hissink'a, так как почва здесь подвергается нагреванию, а затем и продолжительному кипячению.

Определение гидролитической кислотности по Kappen'y [1].

100 *г* воздушно-сухой почвы в течение одного часа взбалтывается на вращающемся аппарате с 250 *куб. см* 1,0 норм. раствора уксуснокислого натрия или кальция. 125 *куб. см* фильтрата титруют 0,1 норм. раствором щелочи, применяя фенол-фталеин, как индикатор.

[1]) *H. Kappen.* Comptes rendus de la 2-me commission de l'Assoc. Intern. de la Science du Sol. Vol. B, 1927, стр. 179, 199 и 220.

Автор метода говорит, что расход щелочи при этом титровании указывает, что почва из состояния, насыщенного основаниями, перешла уже в состояние ненасыщенности, обеднела основаниями или стала кислой.

Примечание. Для понимания гидролитической кислотности и ее значения необходимо иметь в виду следующее.

Почва, вполне насыщенная основаниями, которая совершенно не обнаруживает обменной кислотности, может быть способной физически поглощать щелочи (напр., почва, полностью насыщенная кальцием обработкой ее хлористым кальцием, поглощает едкую известь, как таковую, без какого-либо обмена); в каком состоянии должна быть почва, чтобы она уже не поглощала щелочь физически из растворов щелочей, воздействующих на почву, мы не знаем. Физическое поглощение почвою щелочи происходит только из растворов солей, имеющих щелочную реакцию, т.-е. гидролитически расщепляющихся в воде солей слабых кислот и сильных оснований; почва, поглощая физически один из продуктов гидролиза (едкую щелочь), вызывает дальнейшую гидролитическую диссоциацию соли, происходит новое поглощение и т. д.; таким образом под влиянием физического поглощения в почве, на поверхности ее коллоидальных частиц скопляется щелочь, а свободная кислота скопляется в жидкой фазе почвы (об этом см. подробнее в моей монографии „Учение о поглотительной способности почвы“, 2 изд. 1929 г.). Таким образом в том случае, когда почва насыщена основаниями (в том смысле этого термина, как я его употребляю: почва не содержит поглощенного водорода и потому не обладает обменной кислотностью), кислотность раствора соли слабой кислоты и сильного основания, появившаяся в растворе после воздействия его на почву, представляет действительно гидролитическую кислотность. Если же почва ненасыщена основаниями, т.-е. обладает обменной кислотностью, то кислотность, констатируемая в растворах солей слабых кислот и сильных оснований после их воздействия на почву, будет обязана своим происхождением

и обменной, и гидролитической кислотностям, будет представлять сумму этих величин.

Очевидно, методом Kappen'a вследствие только однократной обработки почвы раствором уксуснокислой соли констатируется не вся обменная кислотность и не вся гидролитическая способность почвы, а лишь части той и другой, соответствующие при том принятым условиям обработки; при иных условиях обработки и результат будет иной, т.-е. результаты метода Kappen'a, также как и методов Hissink'a (определение T—S) и Gehring'a (определение T), *условны*.

Мы ввели в учение о поглотительной способности почвы понятие „емкость поглощения", подразумевая под ней всю сумму поглощенных, т.-е. способных к обмену, катионов, которые в почве содержатся. Теперь мы предлагаем эту емкость поглощения называть *емкостью физико-химического или обменного поглощения;* а кроме того мы различаем еще *емкость физического поглощения*, происходящего без обмена; и, наконец, *общую емкость поглощения,* которая будет представлять из себя сумму того, что почва может обменять и что она способна поглотить физически. Повидимому, величина емкости физического поглощения, тот максимум того или другого вещества, который почва может удержать в силу своей способности к физическому поглощению, будет различен для различных веществ.

Относительно выше приведенного метода Kappen'a можно сказать, что в почвах нейтральных и щелочных (в почвах, „насыщенных основаниями") им определяется не вся емкость физического поглощения щелочи из уксуснокислых солей, а в почвах, ненасыщенных основаниями (т.-е. содержащих поглощенный водород), не вся обменная кислотность и не вся емкость физического поглощения.

III. Способ выражения результатов определения в почве поглощенных катионов.

Прежде всего укажу, что полученные результаты вообще следует выражать в катионах, а не в соответствующих окисях металлов.

Полученные результаты определения поглощенных катионов можно выражать двояко: или в количестве граммов каждого катиона на 100 *г* сухой почвы (выражение результатов в граммах соответствующих окисей или в граммах *каких-либо солей, напр., выражение водородного иона* в $CaCO_3$, имеет смысл лишь при определенных заданиях), или же в милли-эквивалентах. В последнем случае процентное содержание в почве каждого катиона делится на его эквивалентный вес и умножается на 1000, т.-е.

для	Na	делится	на	23	и	умножается	на 1000
„	K	„	„	39	„	„	„ „
„	Mg	„	„	12	„	„	„ „
„	Ca	„	„	20	„	„	„ „
„	H	„	„	1	„	„	„ „

Получаем количество каждого поглощенного катиона в милли-эквивалентах на 100 *г* почвы.

Такой способ выражения наиболее нагляден и наиболее удобен для всякого рода манипуляций с полученными результатами. Так, если нужно знать количество какого-либо поглощенного катиона в граммах на 100 *г* почвы, делим его содержание в м.-экв. на 1000 и умножаем на эквивалентный вес этого катиона; если надо знать соответствующее количество окиси поглощенного катиона, то его содержание в м.-экв. делим на 1000 и помножаем на эквивалентный вес его окиси; если желательно знать соответствующее какому-либо катиону количество какой-либо соли, то содержание этого катиона в м.-экв. делят на 1000 и помножают на эквивалентный вес соли (так, напр., если надо перевести в $CaCO_3$, то помножают на 50).

Числовой пример. Определение содержания поглощенных катионов в милли-эквивалентах на 100 *г* почвы по процентному их содержанию:

Найдено в %% от почвы	Пересчет на м.-экв. в 100 *г* почвы
H — 0,0074	H — (0,0074 × 1000) : 1 = 7,4
Ca — 0,4530	Ca — (0,453 × 1000) : 20 = 22,6
Mg — 0,0340	Mg — (0,034 × 1000) : 12 = 2,8
Na — 0,1310	Na — (0,131 × 1000) : 23 = 5,7

IV. Определение емкости поглощения.

Емкостью поглощения (обмена) почвы мы назвали общее количество содержащихся в почве поглощенных (обменных) катионов. Величина эта зависит в каждой почве прежде всего от величины ее поглощающего комплекса, а затем от свойств самого поглощающего комплекса, а именно:

1) от химического состава соединений, входящих в поглощающий комплекс;

2) от степени дисперсности поглощающего комплекса, т.-е. от его истинного механического состава.

Если мы имеем дело с почвами, очень близкими по своему происхождению (напр., одна и та же материнская порода, одни и те же климатические условия) и находящимися на одной и той же стадии почвообразования, то емкость поглощения таких почв должна быть примерно одинаковой; если же почвы, образовавшиеся из одной и той же горной породы, в местностях с одинаковым климатом имеют различную емкость поглощения, то это укажет нам, что эти почвы находятся в различных стадиях почвообразования вследствие, напр., влияния рельефа или различного времени начала почвообразования (влияние предшествующей истории места). Если же почвы, близкие по своему типу почвообразования и механическому составу, имеют различную емкость поглощения, то это будет указанием на различный химический состав их поглощающего комплекса. Сравнение емкости поглощения в различных почвенных горизонтах разреза дает возможность сделать ряд выводов о ходе процессов в этом разрезе.

Таким образом, знание величины емкости поглощения почвы дает нам возможность до известной степени судить о сравнительной величине поглощающего комплекса и его химическом и механическом составе; конечно, абсолютных цифр для этих свойств величина емкости поглощения не может дать, и указания, даваемые ею в этом отношении, мы можем получить лишь при сравнительном изучении почв, но все же она пополняет несколько тот пробел, какой имеется в изучении почвенного поглощающего комплекса, вызываемый отсутствием у нас методов изучения его анион-

ной части (точнее сказать — чрезвычайной сложностью имеющейся методики).

Определение емкости поглощения почвы вычислением.

Если мы определили содержание в почве всех ее поглощенных катионов, и если содержание их выражено в милли-эквивалентах на 100 *г* почвы, то сумма этих милли-эквивалентов даст нам величину емкости поглощения в м.-экв. на 100 *г* почвы. Исходя из этой величины, легко уже вычислить емкость поглощения в любом из поглощенных катионов делением на 1000 и помножением на эквивалентный вес взятого катиона.

При вычислении емкости поглощения практически приходится иметь дело только с четырьмя поглощенными катионами: H, Ca, Mg и Na. Поглощенного калия почвы, как правило, не содержат; поглощенные Al и Fe, если они в почве и содержатся, то они учитываются методом определения поглощенного водорода, эквивалентным количеством водородного иона, что при выражении емкости поглощения, как суммы милли-эквивалентов, в величину емкости поглощения никакой погрешности не вносит.

Непосредственное определение емкости поглощения.

Определение емкости поглощения почвы в том случае, когда нет надобности знать количественный состав почвенных поглощенных катионов, может быть произведено упрощенным путем: почва насыщается одним каким-либо катионом обработкой взятой навески почвы на фильтре раствором хлорида этого катиона до полного вытеснения и замены им всех поглощенных катионов (проба промывных вод на полноту вытеснения кальция и водорода) с последующим определением в обрабатывавшейся навеске количества этого катиона, насытившего поглощающий почвенный комплекс.

Если для определения количества поглощенного почвой катиона, взятого для замещения почвенных поглощенных катионов, применять предложенный мною общий метод вытеснения обработкой почвы, насыщенной взятым катионом, раствором соли другого какого-либо катиона с дальнейшим удалением этой соли *промыванием почвы водой*, то таким катионом для непосредственного определения емкости поглощения почвы может быть только катион двузначных

металлов. Хлориды первой группы (натрия, калия, аммония) и третьей группы (алюминия и железа), а также магний из второй группы, не пригодны для этой цели; первые потому, что после обработки почвы солями этих металлов нет возможности полностью удалить из почвы эти соли, не вымыв вместе с ними части поглощающего комплекса [1]) (теперь мы разрабатываем универсальные методы определения емкости поглощения почвы насыщением ее металлами первой группы, основанные на ином принципе, что и делает возможным применение, именно, этих катионов). Хлориды же железа и алюминия непригодны вследствие сильного гидролитического их расщепления.

Обрабатывать почву можно поэтому солями второй группы металлов, за исключением солей магния [2]). При применении хлоридов двузначных катионов (кроме магния) почву после насыщения выбранным катионом можно на воронке же полностью отмыть *водой* от хлористых солей (проба промывных вод на хлор-ион, но ни в коем случае не на катион), не затрагивая поглощающего комплекса почвы [3]). Насыщение барием (метод, предложенный Е. В. Бобко и Д. Л. Аскинази) имеет преимущество перед насыщением кальцием: бария, как правило, в почвах нет; поэтому в почве

---

[1]) Насыщение почвы щелочными металлами непригодно для непосредственного определения емкости поглощения и в безгумусных слоях почвы, так как промывание почв, насыщенных щелочными металлами, до полного удаления соли, которой почва обрабатывалась, очень затруднительно вследствие распыляющего их действия на почвенный поглощающий комплекс. В случае карбонатности почвы, применение солей щелочных металлов невозможно еще потому, что задолго до их полного удаления из почвы вода будет уносить и часть поглощенного щелочного катиона в виде углекислой его соли (обменная реакция поглощенного щелочного металла с кальцием углекислого кальция).

[2]) Насыщение почвы магнием обработкой ее раствором хлористого магния нельзя применять для непосредственного определения емкости поглощения почвы. Действие поглощенного магния на почву во многих отношениях сходно с действием поглощенных щелочных катионов, только оно не так энергично; но во всяком случае удалить промыванием *водой* весь хлористый магний, после полного насыщения почвы магнием, очень трудно вследствие разбухания почвы; а кроме того вместе с удалением последних остатков этой соли ощелачиваются водой также и элементы поглощающего комплекса.

[3]) Из катионов 2-й группы для насыщения ими почвы лучше брать такие, хлориды которых наименее гидролизируются.

после насыщения ее барием и промывания водой поглощенный барий можно легче и точнее определить, нежели поглощенный кальций. Здесь можно поступать двояко:

1) или определить в почве валовое содержание бария сплавлением почвы со смесью $Na_2CO_3 + K_2CO_3$;

2) или определить количество бария вытеснением его из почвы на той же воронке, на которой шло насыщение и промывание водой, обработкой почвы слабой соляной кислотой до полного вытеснения поглощенного бария. Что сказано относительно бария, это же применимо ко всем двузначным катионам, не содержащимся в почве.

В случае обработки почвы хлористым кальцием первый указанный путь, очевидно, вовсе неприменим для определения поглощенного кальция; приходится пользоваться вытеснением, но вытеснять нужно не соляной кислотой, а хлористым аммонием, во избежание извлечения из почвы части и того кальция, который находится в почве в непоглощенном состоянии.

Следует иметь в виду, что в случае большого содержания в почве поглощенного водорода при первых обработках почвы концентрированными растворами солей освобождается много кислоты, которая может действовать разрушительно на почвенный поглощающий комплекс; поэтому при указанном способе определения емкости поглощения лучше первые несколько раз обрабатывать такую почву более слабым раствором хлористого бария или хлорида другого какого-либо двузначного катиона (не 1,0 норм., а напр. 0,1 норм.).

Необходимо также иметь в виду, что при определении емкости поглощения обработкой почвы хлористым барием почва не должна содержать сульфатов и карбонатов, так как в этих условиях при обработке почвы хлористым барием будет осаждаться сернокислый или углекислый барий. Понятно, что определение тогда количества поглощенного бария сплавлением почвы с углекислыми щелочами будет невозможно. Нельзя будет также определить поглощенный барий вытеснением его солевыми растворами, так как сернокислый и углекислый барий заметно в них растворяются.

Если в почве имеются только сульфаты, то для применения вышеописанного метода определения емкости погло-

щения серная кислота должна быть предварительно выщелочена из почвы.

Таким образом определение емкости поглощения почвы насыщением ее барием (также как и кальцием) не является универсальным методом, пригодным для всех почв.

1) Определение емкости поглощения насыщением почвы аммонием, по Kelley [1]). 25 *г* воздушно-сухой почвы взбалтываются в стклянке с 250 *куб. см* 1,0 норм. раствора хлористого аммония и оставляются на ночь при 70°. Фильтруют через складчатый фильтр, переносят почву раствором хлористого аммония на фильтр и продолжают промывку таким же раствором, пока не наберется 1000 *куб. см* фильтрата.

Фильтрат поступает на определение вытесненных катионов, при чем автор предварительно удаляет хлористый аммоний предложенным мною способом обработки выпариваемой жидкости концентрированной азотной кислотой.

Для непосредственного определения емкости поглощения Kelley определяет аммоний в почве, насыщенной аммонием. С этой целью почва на воронке, после окончания ее промывки хлористым аммонием, промывается до полного удаления оставшегося в ней хлористого аммония (проба на хлор). При чем при массовых анализах, не требующих большой точности, эта промывка ведется Kelley водой [2]), а для более точных результатов почва, насыщенная аммонием, промывается 80%-м метиловым спиртом до полного удаления хлор-иона [3]).

---

[1]) *W. P. Kelley* and *S. M. Brown*. Replaceable Bases in Soils. University of California. Agr. Exp. St. Techn. Paper № 15, 1924.

[2]) *Kelley* предложил промывание водой, очевидно, потому, что имел дело с почвами очень мало гумусными, где разрушительное действие воды малозаметно ва глаз; для почв же сколько-нибудь гумусвых непригодность этого приема прямо бросилась бы и глаза исследователю. Тут необходим днализ, что, конечно, делает метод практически не приложимым. Необходимо отметить, что при промывании водой почвы, насыщенной аммоннем, еще до полного удаления хлористого аммония происходит не только вымывание гуматной части, но и разрушение минерального поглощающего комплекса.

[3]) Введение в практику почвенных исследований при насыщении почв щелочными металлами промывания почвы от засоляющих ее солей спиртом несомненно очень ценный шаг (см. об этом подробнее на стр. 247, прим. 4).

Почва после этого переносится в колбу; прибавляют 400 *куб. см* воды и 50 *куб. см* концентрированного раствора едкого натра и перегонкой определяют аммоний [1]).

2) Непосредственное определение емкости поглощения почвы насыщением ее барием по Бобко и Аскиназ и [2]). 10 *г* почвы обрабатываются в фарфоровой чашечке небольшим количеством 1,0 норм. раствора хлористого бария; жидкость переносится на фильтр, сюда же смывают почву таким же раствором хлористого бария и продолжают ее промывать на воронке этим раствором до прекращения в промывных водах реакции на кальций (а в кислых почвах и на ион-водород). После этого почва на воронке промывается водой до полного удаления хлористого бария (реакция на барий [3]) хромовокислым аммонием). Промыв почву, вытесняют из нее поглощенный барий обработкой почвы 1,0 норм. соляной кислотой. В фильтрате определяют барий в виде сернокислого бария (по Тредвеллу).

3) Непосредственное определение емкости поглощения почвы насыщением ее никкелем по Шмуку [4]).

В последнее время лабораторией проф. А. Шмука предложен метод определения емкости поглощения почвы насыщением ее никкелем.

Ход определения. Навеска почвы в 1 *г* (иногда возможно ограничиваться 0,5 *г*) обрабатывается в стаканчике 0,5 норм. раствором хлористого никкеля; после непродолжительного стояния фильтруют через фильтр (диаметр 6—7 *см*, бумага 602 hart), смывают почву из стаканчика раствором хлористого никкеля и на воронке промывают таким же

---

[1]) Для почв гумусных способ отгонки с помощью едкого натра может быть опасен.

[2]) *Е. В. Бобко* и *Д. Л. Аскиназ и.* Об определении емкости поглощения и ненасыщенности почвы. Тр. Научного Инст. по Удобр. Вып. 25, 1925 г.

[3]) Для определения конца промывания реакцию надо пробовать не на барий, а на хлор.

[4]) *Проф. А. Шмук.* Некоторые исследования по вопросам методики анализа почв. Краснодар, 1928, стр. 10.

раствором до полного вытеснения кальция. Отмывают из почвы весь хлористый никкель, производя в промывных водах пробу на никкель (реакция Чугаева) [1]: прибавляют к испытуемой жидкости 3—4 капли насыщенного алкогольного раствора диметил-глиоксима и несколько капель уксуснокислого натра; в присутствии никкеля выпадает ярко-розовый осадок или появляется такого же цвета окраска.

Поглощенный никкель вытесняется 0,5 норм, соляной кислотой и определяется объемным методом по Мооге'у (см. Тредвелл, Курс аналитической химии, т. II, кн. 2, стр. 203. Госизд., 1927).

Вычисление степени (или коэффициента) насыщенности (или ненасыщенности) почвы тем или другим катионом.

В некоторых случаях для суждения о почве и сравнения почв между собой могут представить интерес, кроме абсолютных чисел емкости поглощения и содержания поглощенных катионов, числа относительные, показывающие соотношение между содержанием тех или других катионов и величиной емкости поглощения, т.-е. степень или коэффициент насыщенности (или обратная ей величина — коэффициент ненасыщенности) тем или другим катионом. Мы предлагаем для обозначения этих коэффициентов символ K с соответственным значком, а именно:

1) *Коэффициент насыщенности почвы водородным ионом*, или *коэффициент ненасыщенности почвы основаниями* — K_1h; он вычисляется делением содержания в почве в м.-экв. водородного иона на величину емкости поглощения в м.-экв.;

2) обратная ему величина, т.-е. *коэффициент ненасыщенности почвы в дородным ионом*, или *коэффициент насыщенности почвы основаниями* — K_2h; вычисляется делением суммы всех поглощенных катионов без водорода (в м.-экв.) на величину емкости поглощения (в м.-экв.); он дополняет K_1h до 1:

$$K_2h = 1 - K_1h.$$

[1]) Реакция проф. Чугаева на никкель очень чувствительна; но при вымывании из почвы вытесняющей соли никкогда не следует руководиться реакцией на катион вытеснителя, так как он вытесняется водородным ионом промывных вод из поглощающего комплекса, и потому, чем чувствительнее реакцня на насыщающий катион, тем больше будет неточность вследствие потери поглощенного катиона. Промывание всегда нужно вести до исчезновения реакции на анион вытесняющей солн.

3) *Коэффициент насыщенности почвы кальцием* — K_1ca; получается делением содержания в почве поглощенного кальция (в м.-экв.) на величину емкости поглощения почвы (в м.-экв.);

4) обратная ему величина, т.-е. *коэффициент ненасыщенности почвы кальцием* — K_2ca; он вычисляется делением суммы всех поглощенных катионов без поглощенного кальция (в м.-экв.) на емкость поглощения (в м.-экв.):

$$K_2ca = 1 - K_1ca.$$

5) *Коэффициент насыщенности почвы магнием* — K_1mg; получается делением содержания в почве поглощенного магния (в м.-экв.) на емкость поглощения (в м.-экв.);

6) обратная ему величина, т.-е. *коэффициент ненасыщенности почвы магнием* — K_2mg; получается делением суммы всех поглощенных катионов почвы без магния (в м.-экв.) на емкость поглощения почвы (в м.-экв.):

$$K_2mg = 1 - K_1mg.$$

7) *Коэффициент насыщенности почвы натрием* — K_1na; вычисляется делением содержания в почве поглощенного натрия (в м.-экв.) на емкость поглощения почвы (в м.-экв.);

8) обратная ему величина, т.-е. *коэффициент ненасыщенности почвы натрием* — K_2na; получается делением суммы всех поглощенных катионов почвы без поглощенного натрия (в м.-экв.) на величину емкости поглощения почвы (в м.-экв.);

$$K_2na = 1 - K_1na.$$

Пример. Пусть анализ почвы дал нам:

содержание поглощенного	водорода	в 100 г почвы	. .	5	м.-экв.
„ „	кальция	„ 100 „ „	. .	30	„ „
„ „	магния	„ 100 „ „	. .	3	„ „
„ „	натрия	„ 100 „ „	. .	12	„ „

тогда емкость поглощения будет равна 50 м.-экв.

$$K_1h = \frac{5}{50} = \frac{1}{10} \qquad K_2h = \frac{30+3+12}{50} = \frac{45}{50} = \frac{9}{10};$$

$$K_1ca = \frac{30}{50} = \frac{3}{5} \qquad K_2ca = \frac{5+3+12}{50} = \frac{20}{50} = \frac{2}{5};$$

$$K_1mg = \frac{3}{50} \qquad K_2mg = \frac{5+30+12}{50} = \frac{47}{50};$$

$$K_1na = \frac{12}{50} = \frac{6}{25} \qquad K_2na = \frac{5+30+3}{50} = \frac{38}{50} = \frac{19}{25}.$$

V. Определение аморфной кремнекислоты в почве.

Вопрос об определении кремнекислоты, находящейся в почве в аморфном состоянии, мы включаем в главу об исследовании почвенного поглощающего комплекса, потому что эта кремнекислота является несомненно продуктом разрушения анионной части этого комплекса.

Если обратиться к уравнению взаимодействия между водородным ионом воды и катионами алюмосиликатной части почвенного поглощающего комплекса (см. стр. 251):

$$АК + H + OH + H_2O = AH + H_2O + KOH,$$

то увидим, что уже очень небольшие количества простых солей в почвенном растворе препятствуют вытеснительной деятельности водородного иона воды, так как даже в этом случае концентрация катионов этих солей будет значительно выше концентрации водородного иона в этом растворе (10^{-7} г H на 1 литр воды); поэтому присутствие в почве даже таких трудно растворимых солей, как $CaCO_3$ и $MgCO_3$, препятствует вступлению в почвенный поглощающий комплекс водородного иона; а так как это вступление является необходимой предварительной стадией для разрушения водой алюмосиликатной части почвы, то, очевидно, присутствие в почве простых солей защищает алюмосиликатный комплекс от разрушения его водой.

Таким образом аморфная кремнекислота должна освобождаться из алюмосиликатной части поглощающего комплекса в почвах влажных областей, где происходят процессы разрушения алюмосиликатов вследствие ненасыщенности их основаниями (почвы подзолистые и латеритные).

Но разрушение алюмосиликатного поглощающего комплекса идет еще более усиленно тогда, когда в поглощающем комплексе содержится поглощенный натрий, т.-е. в почвах солонцеватых. Этот натрий, благодаря тому, что в почвенном растворе вокруг частиц поглощающего ком-

плекса, содержащих этот поглощенный катион, получается едкий натрий, является причиной сильного распыления водой почвенного поглощающего комплекса и сильного разрушающего действия воды на его анионную часть. Алюмосиликатный поглощающий комплекс солонцевых почв в значительно большей степени доступен разрушающему действию воды, нежели минеральная часть поглощающего комплекса почв, ненасыщенных основаниями и вместе с тем не содержащих поглощенного натрия.

Таким образом, освобождение аморфной кремнекислоты идет не только в почвах подзолистой и латеритной зон, но и в почвах солонцевых, и здесь это освобождение идет гораздо более энергично, чем в первых почвах.

Но различие между почвами подзолистыми и латеритными, с одной стороны, и солонцевыми почвами, с другой стороны, в отношении аморфной кремнекислоты не ограничивается только неодинаковой энергией ее освобождения. Наши исследования [1]) показали, что, обрабатывая почвы различных типов раствором едкого калия, мы извлекаем из них между прочим некоторые количества SiO_2 и Al_2O_3. Если вычислить отношение $SiO_2 : Al_2O_3$ [2]), то оно оказывается для черноземных почв почти равно 2:1, и самые количества SiO_2 и Al_2O_3 ничтожны; таким образом щелочь извлекает из почв черноземного типа очень мало и кремнекислоты, и алюминия и при том в отношении приблизительно равном тому, в каком эти вещества находятся в каолине.

В почвах подзолистых количества SiO_2 и Al_2O_3, извлекаемые щелочью, также обычно не велики, но часто отношение $SiO_2 : Al_2O_3 < 2:1$, и тогда количество извлекаемого алюминия может достигать заметных величин.

В исследовавшихся нами красноземах щелочь извлекала больше SiO_2 и Al_2O_3, нежели в подзолах, но здесь всегда отношение $SiO_2 : Al_2O_3$ было меньше 2 : 1, и количества извлекаемого алюминия часто достигали очень больших величин.

---

[1]) *К. Гедройц.* Осолодение почв. 1926.

К. Гедройц. Почвенный поглощающий комплекс и почвенные поглощенные катионы, как.. 2 изд. 1927, стр 89 и далее.

[2]) То и другое должно быть выражено в эквивалентах.

Если данные для SiO_2 и Al_2O_3, получаемые обработкой почвы щелочью, связывать в виде $2SiO_2Al_2O_3$, то в остатке будет или Al_2O_3 (красноземы и некоторые подзолы), или лишь ничтожные количества SiO_2 (черноземы и некоторые подзолистые почвы).

Не то получается для деградированных солонцевых почв, для солодей Здесь, как правило, в осолодевших горизонтах щелочь извлекает очень мало Al_2O_3 и много (иногда очень много) SiO_2, отношение $SiO_2 \cdot Al_2O_3$ всегда $> 2:1$, и после связывания полученных их количеств в каолин, $2SiO_2Al_2O_3$, всегда остается заметный избыток SiO_2 и тем больший, чем с более осолоделой почвой мы имели дело. Этот избыток SiO_2 бывает часто у солодей настолько значительным, что мы имеем полное основание утверждать, что это — извлеченная из почвы щелочью аморфная кремнекислота и что (в связи с ранее сказанным) в процессе деградации солонцевых почв, в процессе разрушения водой их алюмосиликатного поглощающего комплекса, освобождающаяся при этом кремнекислота в большей или меньшей степени задерживается в месте своего освобождения или поблизости этого места в виде аморфной SiO_2, в почвах же, морфологически в общем сходных с солодями, в оподзоленных почвах, освобождающаяся SiO_2 при разрушении их алюмосиликатного поглощающего комплекса не задерживается, а вымывается вон, и потому накопления аморфной SiO_2 мы здесь не наблюдаем. Останавливаться на объяснении причин такой различной судьбы освобождающейся кремнекислоты в солодях и подзолах я здесь не буду, отсылаю интересующихся к моим работам, указанным в выноске на стр. 283.

Таким образом, определением SiO_2 и Al_2O_3 в щелочной вытяжке из почвы можно решить вопрос, имеем ли мы дело с почвой, деградированной вследствие разлагающего действия воды на почвенный поглощающий комплекс, содержавший или содержащий поглощенный водород и не содержавший (в более или менее заметном количестве) поглощенного натрия (почвы оподзоленные), или же с почвой, деградировавшей вследствие присутствия в ней поглощенного натрия.

Нужно иметь в виду, что процесс деградации солонцов (рассолонцевание солонца) идет выше указанным путем,

т.-е. с заметным разрушением алюмосиликатного поглощающего комплекса и с накоплением освобождающейся из него кремнекислоты, только в том случае, если солонец бескарбонатный (или в бескарбонатных горизонтах солонца). Рассолонцевание же карбонатных солонцов не сопровождается сколько-нибудь заметным распадом анионной части алюмосиликатного поглощающего комплекса; углекислый кальций и магний защищают алюмосиликатный поглощающий комплекс, содержащий поглощенный натрий, от разрушающего действия воды. Поэтому в рассолонцевавшихся карбонатных солонцах нет, или почти нет, накопления аморфной кислоты, и установить их происхождение из солонца этим определением аморфной кремнекислоты нельзя.

Наш метод определения аморфной кремнекислоты в почве состоит в следующем.

Определение в почве аморфной кремнекислоты 5% едким кали.

5 *г* почвы, просеянной через сито в 1 *мм*, помещают в стакан или эрленмейеровскую колбу (иенское стекло), емкостью в 200 — 250 *куб. см*, приливают 100 *куб. см* 5%-го раствора едкого кали, не содержащего углекислого калия, и помещают на водяную баню, которую доводят до с и л ь н о г о кипения (или прямо на уже сильно кипящую баню). После того, как содержимое стакана нагреется до максимально возможной температуры, держат стакан на сильно кипящей бане еще полчаса; во время стояния стакана на бане его содержимое тщательно перемешивается через каждые 10 мин. Стакан или колба должны быть закрыты, первый покрывательным стеклом, а вторая — воронкой.

По прошествии указанного времени приступают к фильтрации (фильтр в 9 *см* диаметра, с *белой обмоткой*, или из бумаги № 597; *быстро фильтрующая воронка*): взбалтывают содержимое стакана, приливают жидкость на воронку заткнув конец ее трубки пальцем, и подставляют под воронку стакан со щелочной вытяжкой; после того, как фильтрующаяся жидкость будет совершенно прозрачной (без следов мути), продолжают фильтровать в другой, чистый стакан. Во время фильтрации стакан (или колба) со щелочной жидкостью все время держится на очень *слабо кипящей* бане.

Когда вся жидкость из стакана будет отфильтрована, фильтрат переносят в фарфоровую чашку (14 *см* диам.), подставляют опять под воронку тот же стакан, в который собирался фильтрат, и промывают почву раз 10 — 12 (во всяком случае — до бесцветного фильтрата) кипящим 0,5% раствором едкого калия. Промывные воды сливают в ту же чашку; подкисляют содержимое чашки до сильно кислой реакции прибавлением концентрированной соляной кислоты (20 *куб. см* HCl, уд. в. 1,19) и выпаривают досуха на кипящей водяной бане. Если вытяжка едким калием содержит заметные количества органического вещества (она бывает часто совершенно черной), то его необходимо разрушить; для этого при выпаривании в чашку прибавляют 10 *куб. см* концентрированной азотной кислоты, а после выпаривания сухой остаток смачивают 2 — 3 раза царской водкой.

Сухой остаток просушивают в течение часа при 150° для перевода SiO_2 в нерастворимое состояние, растворяют в горячей 1%-ой соляной кислоте и отфильтровывают кремнекислоту через быстро фильтрующую воронку с фильтром в 9 *см* в диаметре (с черной обмоткой); промывают кремнекислоту сначала горячей 1%-ой соляной кислотой, а затем горячей водой до удаления хлор-иона. Переносят фильтр с осадком во взвешенный платиновый тигель и осторожно просушивают и озаливают его на горелке, а затем сильно прокаливают.

Полученный вес SiO_2 помножают на 20 и получают процентное содержание в почве кремнекислоты, извлекаемой 5%-м раствором едкого кали.

В фильтрате от кремнекислоты определяют сумму полуторных окислов ацетатным методом; по большей части это будет совершенно чистая Al_2O_3, иногда только окрашенная в лимонный цвет. Полученное количество окиси алюминия, помноженное на 20, дает процентное содержание Al_2O_3, извлекаемой из почвы 5%-м едким кали.

С полученным процентным содержанием SiO_2 и Al_2O_3 мы далее поступаем так. Переводим эти данные в эквиваленты, т. е. процентное содержание SiO_2 делим на 120 (удвоенный молекулярный вес SiO_2), а процентное содержание Al_2O_3 на 102 (молекулярный вес окиси алюминия). Пусть для SiO_2 получим m, а для Al_2O_3 — n. Если теперь $m = n$, то это озна-

чает, что все извлеченное из почвы количество кремнекислоты и все извлеченное количество окиси алюминия целиком связываются в $2SiO_2Al_2O_3$; тогда мы считаем, что в почве нет ни свободной кремнекислоты, ни свободной окиси алюминия.

Если m больше n, то $2n$ дает количество (в эквивалентах) $2SiO_2Al_2O_3$, в которое связываются извлеченные из почвы кремнекислота и глинозем; чтобы выразить это количество в процентах от веса почвы, $2n$ помножаем на 111 (половина молекулярного веса $2SiO_2Al_2O_3$). Разность $m-n$ дает избыток кремнекислоты, т. е. аморфную кремнекислоту, в эквивалентах; чтобы перейти от этого числа к процентному содержанию аморфной кремнекислоты в почве, помножают $m-n$ на 120.

Если, наконец, m меньше n, то количество $2SiO_2Al_2O_3$ выразится числом $2m$ (в эквивалентах); свободным остается окись алюминия; количество ее в эквивалентах будет $n-m$, а в процентах 102 $(n-m)$.

Пример. Вытяжка 5%-м едким калием дала: 1,326% SiO_2 и 0,792% Al_2O_3. Тогда $m=1{,}326:120=0{,}01105$; $n=0{,}792:102=0{,}00776$. Так как m больше n, то количество $2SiO_2Al_2O_3$ в эквивалентах будет равно $2n=0{,}00776\times2=0{,}01552$, а в процентах от веса почвы $-0{,}01552\times111=1{,}723\%$. В почве будет свободная кремнекислота в количестве $m-n=0{,}01105-0{,}00776=0{,}00329$ (в эквивалентах), а в процентах от веса почвы $-0{,}00329\times120=0{,}395\%$.

VI. Отделение органической части почвенного поглощающего комплекса („гуматной части" почвы) от минеральной части.

На основании свойства поглощенного натрия распылять почвенный поглощающий комплекс и повышать степень дисперсности гуматной его части настолько, что эта часть легко проходит уже через фильтр, нами был предложен метод выделения из почвы органического поглощающего комплекса.

Для этой цели навеска почвы, величина которой зависит от содержания в почве гумуса и от тех задач, какие исследователь ставит себе в отношении изучения выделенного комплекса, насыщается натрием. В зависимости

опять-таки от поставленных задач исследования можно насыщение производить или хлористым натром (если, напр., не предполагается объемного определения органических веществ в получаемом в дальнейшем растворе гуматной части, или же предполагается почву, насыщенную натрием перед вымыванием из нее гуматной части диализировать или промывать спиртом для полного удаления из нее хлоридов), или сернокислым натром (в последнем случае надо считаться с возможностью выпадения сернокислого кальция).

Насыщенная натрием почва промывается водой сначала только до появления окрашенности в фильтрате, чтобы таким образом удалить, насколько это возможно, засоляющую почву соль; полученный фильтрат отбрасывается прочь. В дальнейшем, в зависимости от поставленных задач, почву или сначала диализируют, или промывают 80—96%-м алкоголем для полного удаления растворимых солей, или просто продолжают промывать водой, собирая на этот раз все промывные воды; промывание продолжается до тех пор, пока промывные воды не станут совершенно бесцветными. Промывание длительное, особенно при больших количествах почвы; распыленная минеральная часть поглощающего комплекса имеет тенденцию проходить через фильтр; поэтому бумагу приходится брать плотную (extra hart 602) и время от времени почву смывать на новый фильтр, или применять шоттовские воронки со стеклянным фильтром (повидимому, наиболее подходящие по плотности стеклянного фильтра воронки № 3) под уменьшенным давлением.

Недостаток (принципиальный) этого метода отделения гуматной части тот, что при вымывании ее из почвы вода разлагает алюмосиликатный поглощающий комплекс, и в промывные воды вместе с органическим поглощающим комплексом переходят продукты разложения минерального поглощающего комплекса, т.-е. кремнекислота, гидраты окиси железа и алюминия. Поэтому в полученном фильтрате мы можем определить содержание углерода гуматной части, ее окисляемость, общий вес гуматной части (по потере от прокаливания сухого остатка); но исследование минеральной части поглощающего комплекса невозможно,

так как он частично разрушен. Недостаток этот, однако, можно устранить следующим способом.

Как известно[1]), в почвах, содержащих поглощенный натрий и вместе с тем углекислый кальций в достаточном количестве, разрушения водой алюмосиликатной части поглощающего комплекса почти вовсе не происходит, а вместе с тем углекислый кальций почти не влияет на вымываемость гуматной части, если только время взаимодействия между водой и почвой не особенно продолжительно; в противном случае, как показано нами, вся распыленная в воде гуматная часть почвы, дающая сначала высокодисперсную коллоидальную систему, с течением времени свертывается. При этом надо еще иметь в виду, что при извлечении водой гуматной части почвы, насыщенной натрием и содержащей углекислый кальций, часть поглощенного натрия органического (также как и минерального) поглощающего комплекса замещается кальцием. Принимая все это во внимание, можно выделить из почвы ее гуматную часть без сколько-нибудь заметного загрязнения ее кремнекислотой, железом и алюминием и без заметного разрушения остающегося в почве минерального поглощающего комплекса следующим путем.

Почва насыщается натрием по предыдущему, но перед насыщением она смешивается с мелом (если почва сама по себе карбонатная, то это, конечно, излишне), а затем уже производят насыщение натрием и вымывание ее гуматной части согласно вышеописанному. С большими навесками почвы тут трудно работать в виду очень медленной фильтрации, и мы предпочитаем, если нужно все-таки произвести эту операцию с большим количеством почвы, делать это с несколькими небольшими порциями почвы; при этом лучше сначала взболтать почву, насыщенную натрием с большим сравнительно количеством воды, отфильтровать темную жидкость через плотный фильтр (с отсасыванием) и промыть тогда почву до бесцветного фильтрата. А так как некоторое количество гуматной части при этих операциях должно стать нерастворимым вследствие поглощения каль-

[1]) *К. Гедройц.* Осолодение почв, стр. 12 и далее; см. также мою статью в Отчете Агрохим. Отдела Носовской С.-х. Оп. Ст. за 1922—23 гг.

ция, то для выделения остатка гуматной части необходимо с остатком почвы снова поступить так же, как с первоначальной почвой, т.-е. насытить опять натрием и т. д. С теми почвами, с какими мне приходилось работать, достаточно было повторить насыщение, кроме первого основного раза, еще два раза; при последнем насыщении извлекалось уже очень мало органических веществ. Работа этим методом несомненно очень затяжная, но зато мы, с одной стороны, получаем почти чистый раствор гуматной части в неизмененном (насколько это возможно при современном состоянии вопроса) виде, а, с другой стороны, в почве остается также в неизмененном состоянии ее алюмосиликатный поглощающий комплекс.

Конечно, предлагаемый метод не таков, чтобы им можно было бы пользоваться для массовых анализов, но он может дать путь к научному изучению гуматной части почвы и к изучению роли в явлениях поглощения отдельно органического и минерального поглощающего комплекса почвы.

VII. Выделение из почвы обменных оснований электродиализом.

Все приведенные выше методы определения количества поглощенных катионов почвы и непосредственного определения емкости поглощения почв обладают некоторыми общими недостатками, делающими их недостаточно чувствительными и недостаточно точными, при чем у одних из них превалируют одни из этих общих недостатков, у других — другие.

Главнейшими из этих недостатков являются следующие.

1) Вытеснители, которые применяются в этих методах, не только вытесняют своими катионами поглощенные катионы почвы, но кроме того действуют на сам поглощающий комплекс растворяюще и разрушающе; конечно, чем сильнее эти побочные влияния вытеснителя на почву, тем результаты метода, при прочих равных условиях, будут сильнее отклоняться от истинного содержания в почве поглощенных катионов и от истинной емкости поглощения. Степень же этого побочного влияния зависит и от рода вытеснителя и от характера почвы; это влияние будет,

во-первых, тем слабее, чем ближе pH раствора вытеснителя к 7; поэтому сильнее всего рассматриваемый здесь момент влияет при вытеснении поглощенных оснований кислотами, и чем концентрированнее кислота, применяемая в данном методе, тем большего расхождения можно ожидать между данными метода и истинным содержанием в почве искомой величины; а так как и щелочи действуют на почву и разрушающе и растворяюще, и кроме того и другими путями, то и методы, при которых почва обрабатывается щелочами или щелочными солями, в результате могут давать данные, отклоняющиеся в той или другой мере от истинного содержания в почве обменных катионов. Ближе всего к истинным результатам будут подходить данные, получаемые нейтральными вытеснителями, но и в этом случае нельзя с полной уверенностью отрицать побочных реакций, а когда почва непасыщена основаниями, то, наоборот, можно утверждать, что и эти нейтральные вытеснители кроме обмена влияют на результаты своим побочным действием.

2) Вторым очень существенным недостатком методов вытеснения поглощенных катионов из почвы обработкой ее солевыми растворами является коагулирующее действие этих растворов. Почвенные поглощенные (обменные) катионы находятся в молекулах, расположенных на поверхности твердых частичек почвы. Главная, подавляющая масса этих частичек представляет в своей совокупности почвенный поглощающий комплекс, т.-е. коллоидальную часть почвы, находящуюся в почве большей частью в свернутом уже состоянии, в виде различных аггрегатов, только лишь *частично* в большинстве почв распыляющихся под действием воды; под действием же солевых растворов, да еще такой высокой концентрации, в какой применяются растворы вытеснителей, мы будем иметь не распыление, а дальнейшее свертывание. Почвенный поглощающий комплекс в таких условиях обладает двоякого рода поверхностью: внешней (поверхность аггрегатов) и внутренней (поверхность отдельных частиц поглощающего комплекса, составляющих аггрегат).

Если мы даже допустим, что при всяком механическом составе поглощающего комплекса и при всякой степени уплотненности почвенных аггрегатов внутренняя поверх-

ность их доступна раствору вытеснителя, т.-е. что раствор этот может проникать во все поры между первичными коллоидальными частичками, составляющими аггрегат, то и в этом, самом благоприятном для нас случае часть поверхности первичных частиц поглощающего комплекса, а именно та часть, которой одна частица непосредственно соприкасается с другими частицами, будет недоступна воздействию вытеснителя, и ее поглощенные катионы останутся не вытесненными. Поэтому, повидимому, абсолютно полного вытеснения поглощенных катионов солевыми растворами достичь нельзя. На это указывают многие имеющиеся в литературе факты.

Ясно, что неполнота вытеснения из почвы поглощенных катионов растворами электролитов должна зависеть от характера почвы, от количества в ней поглощающего комплекса, от соотношения в нем органической и минеральной части и от его механического состава; затем это явление, находясь в непосредственной связи с коагуляцией коллоидов, будет зависеть от того, каким электролитом и в какой концентрации производилось вытеснение. С изложенной точки зрения в отношении полноты вытеснения преимущество имеют щелочные вытеснители, гидроксильный ион которых мешает коагуляции. В этом же отношении преимущество за методами вытеснения поглощенных оснований кислотами низкой концентрации: по мере насыщения почвы водородным ионом почва становится все более и более коллоидальной; поэтому преувеличенные результаты, даваемые этими методами, по сравнению с методами вытеснения нейтральными солями, могут зависеть не только от побочных реакций, вызываемых этими вытеснителями в почве, но и от действительно более полного вытеснения ими поглощенных оснований. При вытеснении щелочными катионами достижению большей полноты вытеснения поглощенных кальция и магния может способствовать промывание почвы время от времени чистой водой; конечно, промывание в этом случае нужно вести осторожно, небольшими порциями воды и кончать его до появления окрашенного фильтрата; мы имеем ряд данных, доказывающих это.

Само собой понятно, что лучше всего было бы применять с рассматриваемой здесь точки зрения наиболее слабый

электролит, а именно чистую воду, промывая ею почву на фильтре или в диализаторе; водородный ион воды постепенно вытеснил бы поглощенные основания; явления коагуляции здесь не имели бы места, а, наоборот, почвенные аггрегаты, имеющиеся уже в почве, по мере вхождения в них поглощенного водорода разрыхлялись бы и распылялись водой. Но вытесняющее действие водородного иона воды, вследствие ничтожной его концентрации, настолько слабо, что подобный метод (и промывание, и диализ) практического значения иметь не может. Обработка почвы даже водой, насыщенной углекислотой, представляя большой интерес для изучения процесса вытеснения, по продолжительности своей вовсе не пригодна, как метод определения поглощенных оснований.

При таком положении вещей особый интерес приобретает *метод электродиализа*, т.-е. тот же диализ, но благодаря току, проходящему через диализируемую жидкость, значительно ускоряющийся, при чем катионы и анионы в этом случае диффундируют в обратном друг другу направлении и могут собираться отдельно.

Электродиализ [1]) широко применяется уже в коллоидальной химии, напр., при исследовании белков [2]) для очистки их от зольных элементов. Для этой цели имеется ряд аппаратов (Dhéré, Stern, Pauli). Для минералогических целей метод этот применялся еще в 1905 г. Cameron'ом и Bell'ом [3]), а для почвенных исследований впервые König'ом с его сотрудниками [4]) еще в 1911 г.; но в то время учение об обменных реакциях в почве было еще в зачаточном состоянии, и методика самого электродиализа была примитивна. Впервые этот метод получения поглощенных катионов из почвы с точки зрения современ-

---

[1]) О методике электродиализа при коллоидальных исследованиях см. *Mona Spigel-Adolf,* Elektrodialyse. Handb. biolog. Arbeitsmetoden. Abt. III Phys.-chem. Methoden, T.B,H 4, Lieferung 248, стр. 595—628, 1927 г.

[2]) *А. М. Петрунькина.* Об очистке белков с помощью электродиализа. Успехи биолог. химии. Вып. VI, 1929, стр. 113.

[3]) *F. Cameron* and *J. Bell.* The Mineral Constituents of the Soil Solution. Bul. 30, Bur. of Soils, 1905, стр. 25 и далее.

[4]) *J. König, J. Hasenbaümer* und *L. Hassler.* Bestimmung der Kolloide im Ackerboden. Land. Vers-Stationen, Bd 75, 1911 г., стр. 411.

ного учения об обмене в почве был применен Kelley и Brown [1]); они показали, что электродиализом им удалось удалить значительную часть обменных металлических катионов из почвы (в почве содержалось 0,436% поглощенного кальция, а после 5-дневного диализа осталось — 0,280%) и что при этом pH в почве уменьшился с 6,95 до 4,50.

В настоящее время методика электродиализа почвы разработана, хотя и не вполне, но уже в такой степени, что метод этот может войти в обиход почвенных лабораторий. Главная заслуга в этом принадлежит Sante Mattson'у [2]) и R. Bradfield'у [3]). Первый дал аппарат для больших количеств почвы, а второй для сравнительно малых.

Кроме указанных выше исследователей, работавших по изучению применения электродиализа для получения обменных оснований почвы, укажем еще на следующих нам известных: W. Clark, H. Humfeld и A. Alben [4]) (внесли ряд изменений в метод и прибор Mattson'a), К. Тарапов [5]) (работал с очень простым и самодельным прибором), B. Wilson [6]) (работал по методу Bradfield'a).

---

[1]) *W. P. Kelley* and *S. M. Brown*. Ion Exchange in Relation to Soil Acidity. Soil Sc. V. XXI, April, 1926, № 4, стр. 292.

[2]) *S. Mattson*. Electrodialysis of the Colloidal Soil Material and the Exchangeable Bases. Journ. of Agric. Research, Vol. 33. 1926, № 6, стр. 553.

[3]) *R. Bradfield*. The Use of Electrodialysis in physico-chemical Investigations of Soils. Proc. 1-st Int. Congress of Soil Sc. 1927.

Он же. A simplified Cell for Determining the electrodialysable Base content of Soils and Permutits. J. Amer. Soc. of Agronomy, Vol. 19, 1927, № 11, стр. 1015.

[4]) *W. Clark, H. Humfeld* and *A. Alben*. Electrodialysis of Soils and the Mattson Cell. Soil Sc. V. 24, № 4, стр. 291, 1927.

H. Humfeld and *Alben*. Electrodialysis of Soils. I. A. Study of the Method. J. Amer. Soc. of Agronomy. Vol. 19, 1927, № 11, стр. 984.

Они же. II. Choice of Electrodes. Там же. Vol. 20, 1928, № 1, стр. 36.

H. Humfeld. III. Effect of diff. Fertilizer Treatments of Soils on the Bases and Acids Extracted by Electrodialysis. Там же, Vol. 20, 1928, № 11, стр. 1141.

[5]) *К. Н. Тарапов*. Опыт электродиализа почвы. Укр. хемич. Ж. Т. III, 1928, кн. 2, стр. 89.

[6]) *B. D. Wilson*. Exchangeable Cations in Soils as determined by means of normal Ammonium Chloride and Electrodialysis. Soil Sc. Vol. 26, 1928, № 6, стр. 407.

Всеми означенными исследователями установлено, это электродиализом действительно можно удалить из почвы обменные основания, при чем в общем данные получаются близкие к данным метода вытеснения хлористым аммонием (электродиализ для кальция дает несколько более низкие результаты, а для магния, а иногда калия — более высокие). Конечно, метод электродиализа нуждается еще в разработке; так, напр., когда Wilson применил постоянный ток в 110 вольт без включения сопротивления (вместо 220 вольт по Mattson'у), он получил и для магния и калия данные уже почти такие же, как по методу хлористого аммония.

Мы здесь опишем электродиализ почвы, как он производился Mattson'ом (с указанием тех видоизменений, которые введены были Humfeld'ом с сотрудниками) и Bradfield'ом.

Сущность обоих способов, разумеется, одна и та же. водородный ион воды вытеснит из почвенного поглощающего комплекса обменные катионы, которые благодаря электрическому току, проходящему через диализатор, диффундируют через пергаментную перегородку в камеру, в которой находится катод, и здесь собираются в виде гидратов окисей; благодаря удалению продуктов вытеснения из жидкости, окружающей почву, вытеснение, несмотря на низкую концентрацию водородного иона, совершается сравнительно быстро; анионы солей, находящихся в жидкости, окружающей почву, диффундируют в анодную камеру; поглощающий комплекс почвы по мере диализа становится все более и более пенасыщенным основаниями и, наконец, по вытеснении всех обменных оснований, переходит в комплекс, полностью насыщенный водородом, и как тело, состоящее из коллоидальных веществ, неспособных диффундировать, остается вместе с почвой; конечно, этот комплекс частично разрушается в процессе электродиализа по мере того, как он из состояния насыщенности основаниями переходит в состояние ненасыщенности основаниями (см. выше, стр. 250, „Определение в почвах поглощенного водорода"), и часть продуктов его распада, хотя они и коллоидального характера, переходят в соответствующие камеры, катодную (алюминий, железо) или анодную (органические кислоты, кремнекислота). Распад поглощающего комплекса при электодиализе представляет слабую сторону этого

метода вытеснения из почвы поглощенных оснований, особенно если принять во внимание отсутствие внешних признаков конца вытеснения поглощенных катионов, после которого распад должен итти с особой силой. В подтверждение сказанного приведу следующие данные одного из опытов Mattson'a из указанной выше в примечании его работы (стр. 558).

Выделенный из одной почвы поглощающий комплекс диализировался по его способу; через 12 часов электродиализа была собрана катодная жидкость (1850 *куб. см*) — фракция А. Электродиализ продолжался затем дальше; была собрана новая фракция катодной жидкости В (930 *куб. см*), полученная после 6-часового диализа; и, наконец, диализ продолжался еще 24 часа, и была собрана фракция катодной жидкости — С (3060 *куб. см*). Фракция А была совершенно бесцветной и прозрачной; фракция В содержала слабо окрашенный осадок; фракция С содержала заметное количество бурого выделения.

Вот анализ этих фракций (в процентах от веса сухого поглощающего комплекса):

Фракции	Fe_2O_3	Al_2O_3	TiO_2	MnO	CaO	MgO	K_2O	Na_2O
A	Следы	Следы	Нет	Следы	1,075	0,007	0,091	0,020
B	0,008	0,054	„	0,003	0,137	0,136	0,017	0,009
C	0,091	0,109	„	0,016	0,058	0,245	0,022	0,007

Данные этого исследования совершенно ясно показывают, что чем дольше продолжался электродиализ, чем более становилась исследовавшаяся коллоидальная часть ненасыщенной основаниями, тем сильнее разрушались минеральные и органические соединения поглощающего комплекса.

Приведу из работы Mattson'a еще данные определения веществ, извлекаемых из выделенного из почвы поглощающего комплекса 1,0 норм. раствором хлористого аммония, 0,05 норм. соляной кислотой и помощью электродиализа.

Из почвенного коллоидального комплекса выделялось в $^0/_0{}^0/_0$ от веса сухого вещества.

Коллоиды из почвы	Коллоидальный комплекс обрабатывался	SiO_2	Fe_2O_3	Al_2O_3	MnO	CaO	MgO	K_2O	Na_2O	P_2O_5	SO_3
№ 1	Вытеснение 1,0 н NH_4Cl .	0	Сл.	Сл.	0,016	1,33	0,36	0 13	0,03	Сл.	—
	Вытеснение 0,05 н.HCl .	0,14	0,35	0,80	0,019	1,39	0.41	0,'4	0,03	0,06	0,04
	Электродиализ .	0,05	0,14	0,29	0,017	1,33	0,37	0,16	0,04	0,04	0,04
№ 2	Вытеснение 1,0 н. NH_4Cl .	0	Сл.	Сл.	0,002	0.15	0,04	0,07	0,02	Сл.	—
	Вытеснение 0,05 н. HCl .	0,09	0,05	0,52	0,002	0,16	0,03	0,08	0,01	0,01	0,04
	Электродиализ .	0,02	0,03	0,20	0,002	0,16	0,05	0,06	0,01	0,01	0,04

Данные показывают, что все три метода дали приблизительно одинаковые результаты, при чем при обработке хлористым аммонием разрушение алюмосиликатного комплекса было наименьшее; при обработке 0,05 норм. соляной кислотой—значительнее; а при электродиализе оно занимало среднее место.

Что при электродиализе происходит замена вытесняемых оснований водородным ионом воды, показывает опыт Mattson'a, при котором он обрабатывал после электродиализа коллоидальный комплекс почвы раствором $CaCl_2$ и определял вытесненный кальцием водород, а в коллоидальном веществе, насыщенном таким образом кальцием, вторичным электродиализом снова вытеснял кальций. Вот результат этого опыта.

	Милл.-экв. на 1 г коллоида	
	коллоиды из почвы I	коллоиды из почвы II
1. Общее количество одно- и двувалентных катионов, вытесненных из коллоида электродиализом (первым)	0,796	0,208 .
2. Водород, вытесненный из электродиализированного коллоида посредством $CaCl_2$.	0,646	0,164
3. Ca, поглощенный электродиализированным коллоидом и определенный помощью вторичного электродиализа . . .	0,647	0,201

Неполное совпадение количества найденных электродиализом оснований с количеством поглощенного водорода вполне понятно: во-1-х, однозначные катионы (K и Na), по всей вероятности, были не в поглощенном состоянии, а появились в катодной жидкости в результате некоторого разрушения алюмосиликатов, а во-2-х, как указывалось выше, и при электродиализе несомненно идет разрушение поглощающего комплекса, вызывающее понижение его емкости поглощения (обмена). Очень интересно полное совпадение вытесненного водорода с количеством поглощенного при этом кальция (2 и 3 данные таблицы). Эти данные совершенно определенно показывают, что в том случае, когда разрушение алюмосиликатов не происходит или происходит лишь очень слабо, как в случае электродиализа, в почвенном поглощающем комплексе нет поглощенного алюминия, а имеется, если почва вполне ненасыщена основаниями, только поглощенный водород. Таким образом, данные Mattson'a вполне подтверждают мою точку зрения, развивавшуюся мною во всех моих работах.

Весьма существенным вопросом в теории электродиализа представляется вопрос о времени, необходимом для полного вытеснения из почвы поглощенных оснований, и об определении конца этого процесса. Само собой понятно, что необходимое время будет зависеть от многих обстоятельств: во-1-х, от количества взятой почвы; во-2-х, от богатства почвы поглощенными основаниями; в-3-х, от того, как часто обновляется вода в диализаторе; в-4-х, от устройства электродиализатора; в-5-х, от степени нагревания жидкости в диализаторе, силы тока и т. д.

Mattson в своем диализаторе (см. ниже) при 60 г почвенных коллоидов и при прямом токе в 220 вольт с включением в цепь 50—25-уатной лампы (для того, чтобы t° не поднималась выше 50°C), возобновляя воду в диализаторе каждый час, мог закончить электродиализ для одной почвы в 22 часа, а для другой в 5 часов.

В исследованиях H. Humfeld'a электродиализ заканчивался после 45—130 (торфянистая почва) часов.

При такой неопределенности электродиализ приходится вести для данной почвы до тех пор, пока в сливаемой из диализатора катодной жидкости не будут найдены лишь

следы оснований (несколько десятых долей милли-эквивалента на 100 *г* почвы).

Относительно промежутков времени, через которые надо сливать жидкость из диализатора и приливать новую воду, можно сказать вообще, что чем чаще производится эта операция, тем скорее закончится электродиализ. В этом отношении способ электродиализа, предложенный Bradfield'ом, с постоянным током воды, имеет преимущество перед способом Mattson'a. Однако надо отметить, что Humfeld в опыте с одной почвой достиг полного электродиализа почти в одно и то же время, сменяя воду через каждый час и через более продолжительные периоды времени (в 50 часов при ежечасной смене и в 54 часа при смене последовательно через 1, 1, 2, 4, 12, 6, 6, 12, 10 часов).

Определение общего количества основной и общего количества кислот, получающихся в катодной и анодной жидкости (по фракционно или в общем количестве каждой из них), производится титрованием. Анодная жидкость титруется установленным раствором щелочи в присутствии фенолфталеина, а катодная — в присутствии метила красного, при чем сначала приливают избыток титрованной кислоты, изгоняют нагреванием углекислоту и по охлаждении обратно титруют установленной щелочью. После определения общего количества катионов и анионов в той и другой жидкости можно определить содержащиеся в них катионы и анионы.

1. Прибор Mattson'a для электродиализа в модификации Humfeld a [1].

Прибор этот представляет трехкамерный ящик (см. рис. 10), размерами, указанными на рисунке (в дюймах). B_1 и B_2 — два куска мягкого каучука; C_1, C_2 и D — три U-образных куска также мягкого каучука; A_1 и A_2 — два U-образных куска железа в $^1/_8$ дюйма толщины и 1 дюйм ширины. В H имеются отверстия сквозь стенки ящика, через которые проходят болты ($^1/_4$ дюйма диаметром), скрепляющие означенные части ящика. В O с каждой стороны ящика имеется отверстие в две крайние камеры; в эти отверстия вставлены стеклянные трубочки с кранами для

[1]) *S. Mattson.* Electrodialysis of the Colloidal Soil Material... J. of Agric. R. Vol. 33, 1926, № 6, стр. 555.

H. Humfeld. Electrodialysis of Soil. I. A. Study of the Method. J. of Amer. Soc. Agron. Vol. 19, 1927, стр. 991.

спускания катодной и анодной жидкости. E_1 и E_2 платиновые сетки (4 × 6 дюйма), служащие катодом и анодом (по Humfeld'y, катодом может с одинаковым успехом служить медная сетка).

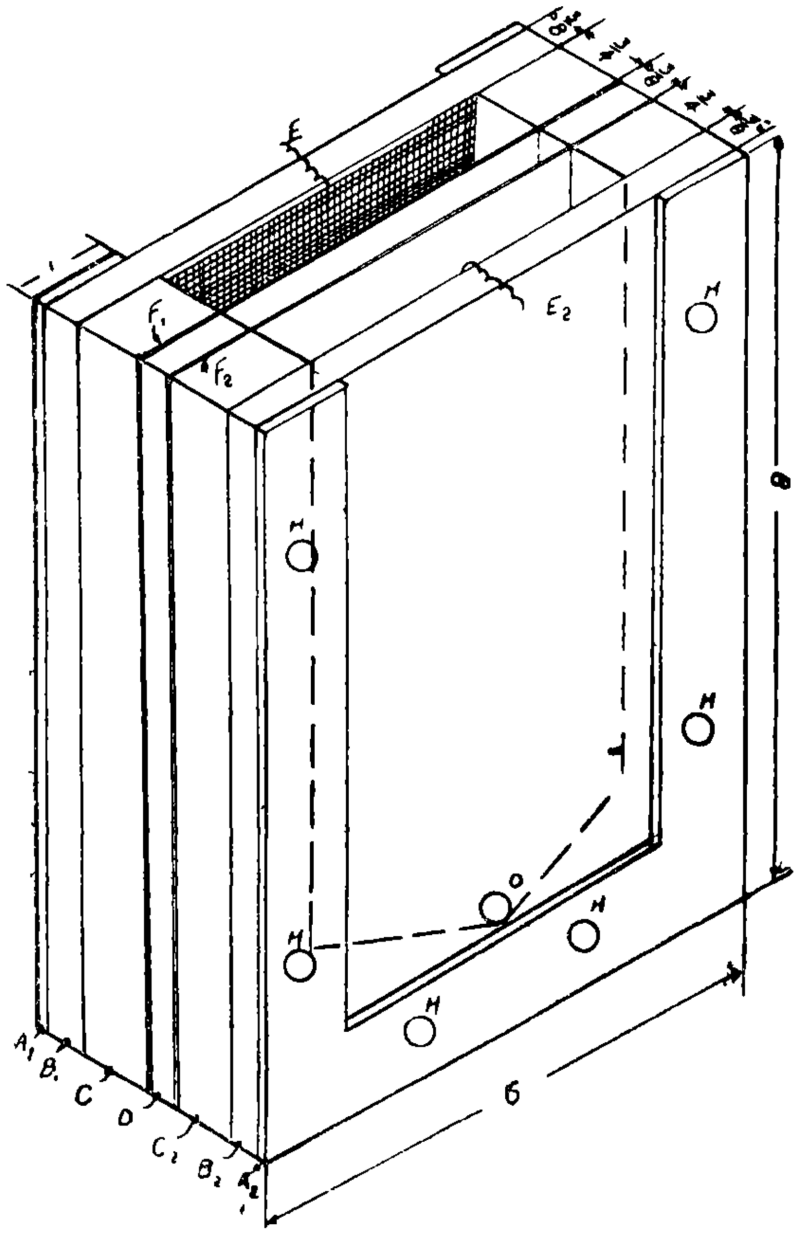

Рис. 10. Прибор Mattson'a для электродиализа почвы

Между U-образными кусками каучука C_1 и D и D и C_2 вставляется пергаментная бумага; таким образом внутренность ящика разбивается на три камеры: две внешние, катодная и анодная, стенками которых являются внешняя каучуковая пластинка и пергаментная бумага (в одну из них помещают катодную сетку, а в другую анодную), и одна внутренняя камера, стенками которой являются пергаментные мембраны. В эту камеру помещается исследуемая почва;

при указанных размерах ящика в эту камеру свободно можно поместить 100 *г* почвы. По исследованиям Humfeld'a, электродиализ значительно ускоряется, если из описанной выше камеры вовсе удалить среднюю U-образную каучуковую пластинку *D*, а оба листа пергаментной бумаги просто зажать между пластинками C_1 и C_2; между этими листами пергамента будет достаточно места, чтобы поместить туда 100 *г* почвы.

В ящик наливают воду и пропускают прямой ток; Humfeld рекомендует применять ток не в 220 вольт, как это делал Mattson, а в 110, и включать в цепь 25-уатную лампу для того, чтобы температура не подымалась в камерах выше 50°.

Прибор Bradfield'a для электродиализа почвы [1]).

Прибор Bradfield'a (см. рис. 11) имеет двукамерный сосуд, в котором происходит электродиализ почвы: катодную камеру и камеру для почвы, в которую погружается анод; таким образом в этом случае анодную жидкость нельзя выделить.

2 — 10 *г* почвы помещают в алундумную экстракционную гильзу (alundum thimble), имеющую плотность 84 и размеры 32 × 127 *мм*. Такая гильза, по автору, является лучшей мембраной для электродиализа. Гильза с почвой помещается в сосуд из стекла пугех (pugex cell), имеющий цилиндрическую часть такой же примерно длины, как и гильза, а диаметр 4,5 см. Сосуд снабжен боковой отводящей трубкой, находящейся в 2 *см* от верхнего конца сосуда и имеющей 3 — 4 *мм* в диаметре; нижняя коническая часть сосуда переходит в трубку, соединяющуюся каучуковой трубкой, снабженной винтовым зажимом, со стоящей на подставке бутылью с водой.

Между гильзой и внутренними стенками сосуда помещается катод из продырявленной пластинки никкеля в форме цилиндра высотой в 5 — 6 *см* и с диаметром, соответствующим диаметру гильзы и внутреннему диаметру сосуда. Сосуд закрывается каучуковой пробкой с тремя отверстиями; в одно из них проходит провод, соединенный с проды-

---

[1]) *R. Bradfield.* A Simplified Cell for Determining the Electrodialysable Base Content of Soils... J. of Amer. Soc. Agron. V. 19, 1927, стр. 1017.

рявленной платиновой фольгой, служащей анодом и находящейся внутри гильзы; во второе отверстие вставлен сифон, соединенный с бутылью с водой, находящейся сбоку и в свою очередь соединенной с бутылью, находящейся выше на

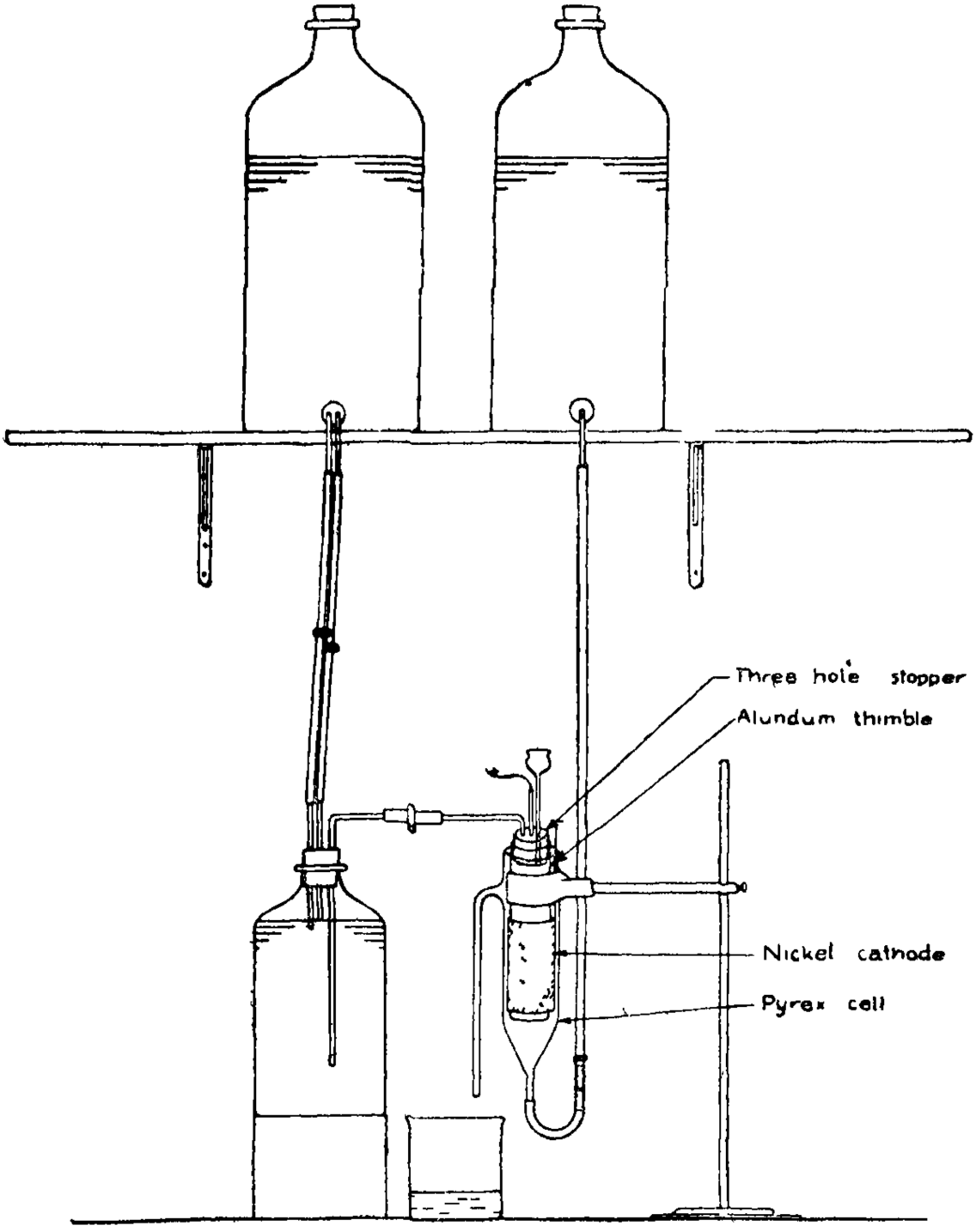

Рис 11. Прибор Bradfield'a для электродиализа почвы

подставке; приспособление это имеет целью поддержание постоянного уровня жидкости внутри гильзы. В третье отверстие пробки вставлена воронка. Пространство между стенками сосуда и гильзой наполняется водой из верхней правой бутыли.

Когда через сосуд пропускается ток от 50 до 200 вольт, начинается вытеснение водородным ионом воды почвенных поглощенных оснований; сила тока подлерживается ниже 0,5 ампера помощью реостата. При алундумной диафрагме во время прохождения тока имеет место почти всегда (за немногими исключениями) эндосмотический ток воды в катодную камеру; вода эта вытекает через боковую трубку в подставленный стакан (емкостью в один литр) и постепенно и непрерывно удаляет из катодной камеры катодную жидкость с вытесненными из почвы основаниями; убыль воды автоматически пополняется через нижнюю трубку сосуда.

Через 4—8 часов диализ практически заканчивается. Некоторое количество $Mg(OH)_2$, $MgCO_3$ и $CaCO_3$ может осадиться в катодной камере на внутренней стенке сосуда, на катоде и внешней стенке гильзы. Поэтому по окончании диализа необходимо вынуть гильзу и промыть ее наружную стенку дестиллированной водой с применением стеклянной палочки с каучуковым наконечником. Промывные воды прибавляются к катодной жидкости в стакане. Катод и сосуд помещают в стакан с катодной жидкостью; в стакан приливают установленной серной или соляной кислоты в количестве на 50 или 100% большем, чем надо для нейтрализации этой жидкости, стакан кипятят для удаления углекислоты и растворения осадка на электроде и стенках сосуда; затем вынимают из стакана тот и другой, промывают водой и определяют титрованием избыток прилитой кислоты.

В некоторых случаях, особенно при почвах, богатых гипсом и углекислым кальцием, наблюдается в течение нескольких первых минут эндосмотический ток воды не в катодную, а в анодную камеру. В этих случаях необходимо винтовой зажим на сифоне держать на это время зажатым.

После нескольких диализов гильза засоряется гидроокисями железа и алюминия. Для очистки ее кипятят в 3—5%-й соляной кислоте, а затем отмывают от кислоты пропусканием через нее дестиллированной воды при помощи сосущего насоса.

ГЛАВА ШЕСТАЯ.

ВОДНЫЕ ВЫТЯЖКИ.

Из всех факторов, воздействующих на материнские горные породы и почвы и изменяющих их, наибольшее значение имеет влага; поэтому понятно, что изучение действия воды, как чистой, так и с различными примесями, при различных условиях на почвенные образования и поверхностные горные породы занимает видное место в экспериментальном почвоведении.

В почвах и грунтах главную, основную массу соединений составляют силикаты, алюмосиликаты и алюмоферрисиликаты; все эти соединения мы объединяем в одну группу под именем „*сложных*“ солей почвы; сюда же присоединяем нерастворимые в воде органические соли почвы („*гуматы*“). Эта группа соединений в отношении действия на них воды резко отличается от другой группы почвенных соединений, группы „*простых*“ солей, куда мы относим все остальные соли почвы, т.-е. все соли иных, не силикатных кислот, а из солей органических кислот — в воде растворимые соли.

Простые соли в почвах и грунтах почти всегда в количественном отношении играют второстепенную роль; их количество всегда меньше, чем количество сложных солей, и по большей части значительно меньше; большинство почв содержат самые ничтожные количества простых солей (сотые процента от веса почв), и только в почвах засоленных и карбонатных простые соли встречаются в целых процентах и даже десятках процентов. Но, несмотря на такое в количественном отношении подчиненное значение этой группы солей, роль их в процессах почвообразования, в жизни почвы и в жизни растений и почвенной микрофлоры гро-

мадна. Поэтому изучение качественного и количественного состава простых солей почвы представляет большой интерес и с теоретической и с практической стороны.

Действие воды на почвенные соединения можно свести к следующим главнейшим категориям.

1) Вода *растворяет* простые соли, находящиеся в готовом состоянии в почвах, как легкорастворимые (хлориды натрия, магния, кальция; сульфаты натрия, магния; карбонаты натрия; нитраты и нитриты; аммонийные соли) и среднерастворимые (гипс), так и трудно растворимые (карбонаты кальция и магния; фосфаты кальция, железа и алюминия); соли легко растворимые и в большинстве случаев соли среднерастворимые уже при небольшом сравнительно количестве воды могут быть нацело растворены в ней; поэтому действием определенного количества воды на определенное количество почвы и анализом полученного раствора, т.-е. анализом в о д н о й в ы т я ж к и из почвы, можно изучить качественный и количественный состав находящихся в почве легко- и среднерастворимых простых солей и проследить режим этих солей во времени. Что касается труднорастворимых простых солей почвы, то водной вытяжкой, конечно, нельзя учесть их общего количества в почве; для этого имеются другие методы; но так как растворимость этих соединений в условиях почвы не есть что-либо постоянное, определенное, а, наоборот, содержание их в почвенном растворе может сильно изменяться и колебаться в широких пределах в зависимости от внешних условий, то экспериментальное изучение действия воды на почву и в этом отношении может иметь громадное значение.

2) Вода *растворяет* почвенные гумусовые и кремнекислые соединения, т.-е. сложные соли; такое действие воды на сложные соли почвы сравнительно очень слабо и значительно уступает следующему виду воздействия.

3) Самое существенное и наиболее важное с точки зрения почвообразовательного процесса представляет то действие воды на сложные соли почвы, которое можно назвать *разложением* или *разрушением* их, т.-е. процессом упрощения сложных, неустойчивых в условиях земной коры соединений.

Сложные соли почвы можно считать в воде нерастворимыми; вода их не растворяет, а разлагает, разрушает.

В этом процессе разрушения сложной соли вода отнимает от нее некоторую часть, переводя эту часть в простые соли, подчиняющиеся уже общему закону растворяющего действия воды; другая же часть сложной соли остается в почве в виде сложной же соли (могущей дальше разрушаться водою), но уже более простого состава, чем начальная; под дальнейшим действием воды эта менее сложная соль даст еще более простую и т. д., пока рассматриваемая сложная соль не даст конечные, наиболее простые из возможных в условиях поверхности земного шара минеральные соединения (SiO_2, Al_2O_3 и Fe_2O_3), которые, также как сама первоначальная сложная соль, в воде нерастворимы (химически).

Здесь мы видим существенное различие между простыми и сложными солями: находящаяся в почве простая соль, напр. хлористый кальций, после установления равновесия между нею и сложными солями почвы (имею в виду явления поглощения), при достаточном промывании почвы атмосферными осадками будет вымыта целиком, не оставив после себя в почве никакой части; результат будет таков, как-будто бы этой соли в почве никогда и не было. Так, напр., если мы возьмем почву, насыщенную кальцием, и внесем в нее $CaCl_2$ (между такой почвой и этой солью, как известно, явление обмена основаниями не имеет места, — эта соль будет в равновесии с такой почвою), то хлористый кальций может быть нацело вымыт водой, не оставив после себя никаких следов в почве; или, если почва, содержащая какую-нибудь труднорастворимую п р о с т у ю соль, напр. $CaCO_3$, промывается водой в количестве, недостаточном для полного ее растворения, то в почве останется эта же соль того же первоначального состава, т.-е. $CaCO_3$. Если же промывать водой сложную соль, напр., калийный полевой шпат, то вода постепенно будет отнимать от него калий, который будет давать едкий калий, а в присутствии углекислоты — углекислый калий; полевой шпат будет при этом постепенно переходить из калийной соли алюмосиликатной кислоты через ряд кислых солей в соответствующую алюмосиликатную кислоту, которая, постепенно упрощаясь, даст в конце концов неразлагающиеся далее и химически нерастворимые в воде окислы SiO_2 и Al_2O_3.

Таким образом все имеющиеся в почве в данный момент простые соли могут быть, в противоположность сложным ее солям, вымыты из почвы без остатка, конечно, если это позволяют климатические условия; но, пока в почве имеются еще не вполне разрушенные сложные соли, действие воды на них будет вызывать образование новых количеств простых солей; поэтому во всякой почве, находящейся даже в самых благоприятных условиях промывания, всегда имеются простые соли, так как они постоянно образуются в самом процессе почвообразования; пока этот процесс протекает, т.-е. пока мы еще имеем дело с почвой, в ней непременно будут и простые соли; но количество возникающих в почве простых солей в каждый момент очень ничтожно, потому что действие воды, даже насыщенной CO_2, на сложные силикаты очень слабое, и если образующиеся соли не накопляются, а постоянно выщелачиваются из почвы вследствие достаточной влажности климата, то в такой почве количество простых солей будет всегда ничтожно. Иное дело, если почва находится в засушливом климате, если условия увлажнения ее недостаточны для выщелачивания тех простых солей, которые постоянно образуются в процессе почвообразования; они будут тогда накопляться в почве и могут за продолжительное время существования почвы накопиться в значительных количествах, особенно, если имеет место, кроме того, еще процесс приноса водой простых солей из других мест.

4) Укажем, наконец, еще на один вид действия воды на почвенные соединения, играющий роль в создании в почвенном растворе той или другой реакции. Это *гидролизирующее* действие воды на соли, находящиеся в растворе. Если в водном растворе имеются соли сильных оснований и слабых кислот или, обратно, соли слабых оснований и сильных кислот, то реакция раствора будет в первом случае щелочной, а во втором — кислой. И тот и другой случай может иметь место в почвах.

Если мы имеем, напр., в почве нормальную соду (Na_2CO_3), то почвенный раствор будет щелочной реакции, так как при действии ионов воды на ионы этой соли, вследствие слабой электролитической диссоциации угольной кислоты, ион H воды будет соединяться с анионом соды CO_3 в недис-

социированную молекулу HCO_3 или H_2CO_3, а соответствующее количество гидроксильного иона (OH) воды будет освобождаться и создавать щелочную реакцию в растворе:

$$2\,Na^{\cdot} + CO_3'' + H^{\cdot} + OH' + H_2O = 2\,Na^{\cdot} + OH' + HCO_3 + H_2O.$$

Если в почве имеется хлорное железо, то почвенный раствор будет кисел, так как, вследствие слабой диссоциации гидрата окиси железа, гидроксильный ион воды будет соединяться с катионом этой соли (Fe) в недиссоциированную молекулу $Fe(OH)_3$, а соответствующее количество водородного иона будет освобождаться из воды и вызывать кислую реакцию раствора:

$$Fe^{\cdot\cdot\cdot} + 3\,Cl' + 3\,H^{\cdot} + 3\,OH + H_2O = Fe(OH)_3 + 3\,Cl' + 3\,H^{\cdot} + H_2O.$$

Действие воды, обозначенное под рубриками 2 и 3, в сумме представляет выветривающее действие воды на почву; таким образом изучение водных вытяжек дает нам возможность изучить это действие воды в зависимости от рода почвы и различных внешних условий.

Очень часто метод водных вытяжек трактуется как метод изучения почвенных растворов. Для того, чтобы дать себе правильный отчет в том, что могут дать водные вытяжки в отношении изучения почвенного раствора, в каком отношении стоят данные этих вытяжек к качественному и количественному составу почвенного раствора, очень полезно ознакомиться с влиянием на данные, получаемые анализом водных вытяжек: 1) соотношения между количеством почвы и воздействующей на почву воды и 2) времени воздействия воды на почву.

1. Влияние отношения между количествами почвы и воды на результаты, даваемые водными вытяжками.

По этому вопросу мы приведем данные одного из наших исследований. При воздействии на одно и то же количество почвы различными количествами дестиллированной воды в течение 3 минут извлекались из почвы следующие количества минеральных веществ. Исследовались две почвы: суглинистый чернозем и оподзоленный суглинок; как та,

так и другая почва заметных количеств простых солей не содержала.

Действие воды на незасоленные почвы.

Отношение количеств почвы и воды.	Суглинистый чернозем. Общее количество водно-раствор. минеральных веществ, *г.*		Оподзоленный суглинок. Общее количество водно-раствор. минеральных веществ, *г.*	
	на 100 *куб. см* вытяжки.	на 100 *г* почвы.	на 100 *куб. см* вытяжки.	на 100 *г* почвы.
1 : 1	0,0189	0,0189	0,0110	0,0110
1 : 1,5	0,0136	0,0204	0,0096	0,0144
1 : 2	0,0106	0,0213	0,0076	0,0152
1 : 3	0,0080	0,0240	0,0057	0,0171
1 : 4	0,0067	0,0268	0,0045	0,0180
1 : 5	0,0056	0,0280	0,0037	0,0185
1 : 6	0,0049	0,0294	0,0032	0,0192
1 : 8	0,0043	0,0344	0,0025	0,0200
1 : 10	0,0037	0,0370	0,0021	0,0210
1 : 20	0,0020	0,0400	0,0012	0,0240

Приведенная таблица показывает, что при действии различных количеств воды на одно и то же количество почвы, незасоленной простыми солями, изменяется и общая концентрация минеральных веществ в вытяжке и общая сумма минеральных веществ, извлекаемых из 100 *г* почвы; а именно: с уменьшением количества воздействующей воды концентрация водной вытяжки *повышается, но не пропорционально уменьшению количества воды, а значительно медленнее*; так, когда количество воды уменьшилось в 20 раз (с отношения 1 : 20 до отношения 1 : 1), концентрация вытяжки повысилась при суглинистом черноземе лишь в 9,5 раз (с 0,0020 до 0,0189), а при оподзоленном суглинке в 9,3 раз (с 0,0012 до 0,0110); соответственно с этим общее количество минеральных веществ, извлекаемых водою из 100 *г* почвы, с уменьшением количества воздействующей на почву воды *падает, но не пропорционально уменьшению количества воды, а значительно медленнее*; так, когда количество воды понизилось в 20 раз, это количество минеральных веществ уменьшилось при суглинистом черноземе с 0,0400 до 0,0189, т.-е. в 2,1 раз, а при оподзоленном суглинке с 0,0240 до 0,0110, т.-е. в 2,2 раз.

Эти результаты интересны в двух отношениях. Во-первых, они показывают наглядно, что вода извлекает из почвы и находящиеся в ней легкорастворимые соединения и воздействует на труднорастворимую алюмосиликатную часть; если бы имело место только первое, то концентрация вытяжки с уменьшением количества воды возрастала бы пропорционально этому уменьшению, а количество минеральных веществ, извлекаемых водою из 100 *г* почвы, вовсе не изменялось бы; если бы имело место только второе, то обратно, с уменьшением количества воды концентрация вытяжки не изменялась бы, а количество минеральных веществ на 100 *г* почвы возрастало бы приблизительно пропорционально количеству воздействующей воды.

Во-вторых, из них следует, что водная вытяжка не дает представления о концентрации почвенного раствора; из приведенных данных видно только, что эта концентрация должна быть выше, чем концентрация предельно-возможной водной вытяжки, т.-е. вытяжки, приготовленной при минимально возможном количестве воды.

Совершенно иная картина получается, когда почва содержит много легкорастворимых и среднерастворимых солей.

Исследование одной солончаковой почвы, засоленной только хлоридами и содержащей по данным водной вытяжки с соотношением между почвою и водою 1:5 — 3,251% NaCl и 0,423% $CaCl_2$, произведенное мною по той же схеме, как и предыдущее, дало следующие результаты:

Действие воды на солончак натриевый.

Отношение между количествами почвы и воды.	Общее количество воднорастворимых минеральных веществ, извлекаемых из почвы.		
	на 100 *куб. см* вытяжки.		на 100 *г* почвы, в *г*.
	в *г*.	принимая первое число за 1.	
1:1	3,701	1,000	3,701
1:2	1,846	0,492	3,692
1:3	1,234	0,333	3,702
1:4	0,918	0.248	3,670
1:5	0,737	0,199	3,685
1:6	0,613	0,166	3,679
1:8	0,463	0,125	3,700
1:10	0,370	0,100	3,697
1:20	0,185	0,050	3,699

Результат показывает, что при таком большом содержании легко растворимых солей, которые, однако, целиком растворяются в наименьшем количестве взятой воды, при всех соотношениях между количествами почвы и воды, взятыми при приготовлении водной вытяжки, количество минеральных веществ, извлекаемых водой из 100 *г* почвы, остается все время одним и тем же, так как те колебания, которые имеют место в приведенных числах, находятся в пределах точности определения сухого остатка. В этом случае действие воды на труднорастворимые сложные соли почвы так ничтожно по сравнению с растворяющим действием воды на простые соли, что оно нашим методом вовсе не учитывается. В соответствии с этим и концентрация вытяжек почти точно обратно пропорциональна количеству воды, которым приготовлялась вытяжка.

Подобное же исследование солончаковой почвы, засоленной только гипсом в большом количестве (9,8% $CaSO_4$), дало нам следующие результаты.

Действие воды на гипсовый солончак.

Отношение между количествами почвы и воды.	Общее количество водиорастворимых минеральных веществ, извлекаемых из почвы водою.		
	на 100 *куб. см* воды.	на 100 *г* почвы.	
		в *г*.	принимая первое число за 1.
1 : 1	0,192	0,192	1,00
1 : 2	0,193	0,386	2,02
1 : 3	0,190	0,570	2,97
1 : 4	0,189	0,756	3,94
1 : 5	0,191	0,955	4,97
1 : 6	0,193	1,158	6,03
1 : 8	0,188	1,504	7,86
1 : 10	0,193	1,931	10,05
1 : 20	0,193	3,864	20,20

Из этой таблицы мы видим, что в том случае, когда почва содержит большое количество сравнительно слабо

растворимой простой соли, и именно такое количество, которое не все может раствориться при самых больших объемах воды, берущейся при приготовлении водных вытяжек, тогда в противоположность случаю содержания в почве большего количества легкорастворимых солей, концентрация водных вытяжек при всех соотношениях между количествами почвы и воды остается постоянной, а количество минеральных веществ, извлекаемых водой из 100 *г* почвы, изменяется прямо пропорционально количеству воздействовавшей воды. И в этом случае такие соотношения получаются потому, что эффект воздействия воды на сложные соли взятого гипсового солончака, при всех соотношениях между количествами воды и почвы, остается в пределах ошибки метода определения сухих остатков.

2. Влияние времени взаимодействия воды и почвы на результаты водной вытяжки.

Для выяснения влияния времени взаимодействия приведем некоторые данные, полученные С. А. Захаровым [1]). На 100 *г* почвы бралось 400 *куб. см* воды; обработка водою продолжалась 2 минуты, 1 сутки, 3-е суток и 7 суток.

Из 100 г почвы вода извлекала веществ в граммах.

	Суглинистый чернозем.				Темнокаштановый сугл. чернозем.			
Время воздействия.	2 мин.	1 сут.	3 сут.	7 сут.	2 мин.	1 сут.	3 сут.	7 сут.
Общее колич. минер. вещ.	0,0240	0,0304	0,0333	0,0391	0.0380	0,0460	0,0626	0,0833
Хлор, Cl. . . .	0,0071	0,0079	0,0076	0,0082	0,0079	0,0073	0,0084	0,0076
Серн. кисл., SO_3	0,0031	0,0031	0,0033	0,0034	0,0035	0,0025	0,0031	—
Кремнек., SiO_2	0,0039	0,0077	0,0097	0,0085	0,0052	0,0069	0,0088	0,0100
Щелочность в Na_2CO_3. . .	0,0076	0,0105	0,0164	0,0202	0,0202	0,0380	0,0539	0,0724

Приведенные данные показывают, что более продолжительное воздействие воды на почву, чем 2-минутное, вовсе

[1]) *С. А. Захаров.* К методике водных вытяжек. Влияние времени и массы растворителя. Ж. Оп. Агр., 1909 г., стр. 35.

не оказывает влияния на количество воднорастворимых хлора и серной кислоты, т.-е. на количество переходящих в воду простых легкорастворимых солей почвы, присутствующих в почве, как таковые; но время воздействия оказывает сильное влияние на количество тех веществ водной вытяжки, которые являются продуктами вытеснения водородным ионом воды оснований из минеральной и органической части почвы и продуктами распада анионной части поглощающего комплекса (SiO_2, щелочность, т. к. последняя в приведенных двух почвах представляет углесоль кальция, вытесненного из почвы водородом, и наконец — общее количество минеральных воднорастворимых веществ); чем больше время взаимодействия, тем больше этих веществ переходило в воду; главным фактором этого повышения является несомненно водородный ион углекислоты, количество которой должно возрастать с увеличением времени соприкосновения воды с почвою вследствие разложения органических веществ почвы.

3. Результат последовательного действия воды на одну и ту же навеску почвы.

Мы остановимся еще на одном вопросе теории водных вытяжек, имеющем значение для выяснения вопросов, связанных с почвенным раствором: как изменяется количество воднорастворимых веществ, если на одну и ту же навеску почвы действовать последовательно одними и теми же количествами воды при одинаковом времени взаимодействия? Исследование почв, засоленных заметными количествами простых легкорастворимых солей, показывает, что в таком случае первая водная вытяжка из почвенной навески дает большое содержание воднорастворимых минеральных веществ; вторая водная вытяжка из той же навески дает уже значительно меньше этих веществ, и приблизительно, именно, столько, сколько этих веществ осталось в том количестве водной вытяжки, которое не было удалено из почвы первый раз. Не то получается при исследовании почв незасоленных. Вот результаты нашего исследования последовательного действия воды на одну и ту же навеску суглинистого чернозема с урожайного и с неурожайного

поля. 500 *г* почвы обрабатывались 1000 *куб. см* воды; стклянка с почвою и водою взбалтывалась в течение 3-х мин., затем оставлялась в покое на 4—5 суток (полное отстаивание); тогда сливалось сифоном 500 *куб. см*, которые шли в анализ; в стклянку приливалось 500 *куб. см* дестиллированной воды, содержимое взбалтывалось три минуты и оставлялось на 4—5 суток, после чего сливалось сифоном 500 *куб. см* и т. д. Таких последовательных вытяжек из каждого образца чернозема было сделано 25; обработка продолжалась с 29 ноября 1906 г. по 14 марта 1907 г. Результаты определения количества воднорастворимых минеральных веществ и потери от прокаливания сухого остатка водной вытяжки привожу в следующей таблице:

Количество минеральных веществ, извлекаемых из чернозема последовательными водными вытяжками.

№ последовательной вытяжки.	Почва урожайная		Почва неурожайная.	
	минеральные воднорастворимые вещества. %	потеря от прокаливания сухого остатка. %	минеральные воднорастворимые вещества. %	потеря от прокаливания сухого остатка. %
1	0,0280	0,0228	0,0225	0,0193
2	0,0288	0,0332	0,0243	0,0168
3	0,0240	0,0168	0,0155	0,0138
4	0,0220	0,0196	0,0149	0,0115
5	0,0224	0,0184	0,0137	0,0119
6	0,0212	0,0188	0,0139	0,0119
7	0,0244	0,0196	0,0185	0,0122
8	0,0256	0,0180	0,0186	0,0118
9	0,0240	0,0192	0,0224	0,0160
10	0,0236	0,0204	0,0204	0,0131
11	0,0288	0,0169	0,0206	0,0132
12	0,0396	0,0156	0,0187	0,0171
13	0,0320	0,0204	0,0264	0,0144
14	0,0276	0,0132	0,0214	0,0124
15	0,0256	0,0132	0,0198	0,0130
16	0,0232	0,0144	0,0189	0,0126
17	0,0236	0,0148	0,0162	0,0149
18	0,0216	0,0124	0,0168	0,0127
19	0,0176	0,0136	0,0163	0,0114
20	0,0168	0,0132	0,0154	0,0102
21	0,0172	0,0116	0,0156	0,0100
22	0,0168	0,0092	0,0143	0,0091
23	0,0164	0,0076	0,0143	0,0088
24	0,0164	0,0072	0,0136	0,0092
25	0,0140	0,0064	0,0132	0,0092
Сумма. . .	**0,5822**	—	**0,4462**	—
Среднее. .	**0,0233**	—	**0,0178**	—

Данные таблицы показывают на поразительное постоянство концентрации минеральных веществ в водной вытяжке; в течение всего исследования наблюдались повышения и понижения концентрации, объясняющиеся отчасти неодинаковыми внешними условиями при каждой отдельной водной вытяжке (время настаивания в общем продолжалось для каждой вытяжки 4 дня, но были отклонения до 5 и 6 дней; температура в лаборатории во время всего периода исследования не оставалась, конечно, постоянной; дестиллированная вода в различных вытяжках содержала не одинаковые количества углекислоты и т. д.), но в общем вплоть до 18-ой, 19-ой вытяжки концентрация менялась очень мало; если сравнивать данные, начиная с 3-ей вытяжки и кончая 18-ой, то можно говорить, что в этом промежутке концентрация не менялась для обеих исследовавшихся почв. В среднем для всех 25-ти последовательных вытяжек получаем для каждой вытяжки из плодороднои почвы — 0,0233 *г* минеральных веществ на 100 *г* почвы при максимуме — 0,0396 (13-ая и 12-ая последовательная вытяжка) и минимуме — 0,0149 *г* (25-ая посл. вытяжка); для почвы неплодородной: среднее — 0,0178 *г* при максимуме — 0,0264 *г* (13-ая вытяжка) и минимуме — 0,0132 *г* (25-ая вытяжка); обращает на себя внимание то обстоятельство, что максимальное количество минеральных веществ извлечено не первою вытяжкою и что для обеих почв максимум получился в одно и то же время — 13-ая послед. вытяжка (ясное влияние внешних условий). В общей сумме 25 последовательных водных вытяжек извлекли из 100 *г* плодородного чернозема 0,582 *г* минеральных веществ, а из 100 *г* неплодородного — 0,446 *г*. В среднем на каждую вытяжку приходится для плодородного чернозема 0,0233 *г*, а для неплодородного — 0,0178.

Если принять вес слоя почвы на 1 гектаре при мощности его в 20 *см* за 2,5 миллиона килограммов, то количество выщелоченных минеральных соединений всеми 25 последовательными вытяжками по пересчету на весь этот слой почвы будет: для плодородного чернозема 14550 *кг*, а для неплодородного — 11150 *кг*; количество же воды, выщелочившее это количество минеральных веществ, по перечислению в *мм* на гектар будет равняться 6500 *мм*. Хотя, конечно, между действием воды в наших последовательных

водных вытяжках и действием атмосферных осадков можно провести лишь отдаленную аналогию, так как, с одной стороны, при вытяжках извлекалось больше веществ вследствие взбалтывания, а с другой стороны — меньше вследствие того, что в этом случае на почву действовали сразу сравнительно большими количествами воды (каждое из этих количеств, 500 *куб. см* на 100 *г* почвы, соответствует 50 *мм* атмосферных осадков), но все-таки полученные данные дают некоторое, очень приблизительное, конечно, представление о выщелачивающем действии атмосферных осадков; они показывают, что 6500 *мм* атмосферных осадков, прошедших через верхний, бескарбонатный слой почвы в 20 *см*, если не было испарения, могут выщелочить из чернозема около 10000 *кг* минеральных веществ с площади одного гектара.

Параллельно с только что описанным опытом учитывалось действие на образец плодородного чернозема сразу всего количества воды, какое пошло на первые 19 последовательных вытяжек (10 литров воды). Исследование показало, что это количество воды при действии сразу на 500 *г* почвы извлекало всего лишь 0,081 *г* минеральных веществ на 100 *г* почвы, тогда как 19-тью последовательными вытяжками оно извлекло из 100 *г* почвы 0,512 *г*.

Подобные же исследования с хлоридным и гипсовым солончаками (те же образцы, которые были ранее в описанных опытах) показали, что при последовательном выщелачивании хлоридного солончака каждая последующая водная вытяжка давала все меньше и меньше минеральных веществ, извлекаемых водою, а когда хлористые соли были уже целиком извлечены из почвы, — действие воды в дальнейшем было подобно только что описанному действию ее на чернозем. Последовательные водные вытяжки из гипсового солончака дали целый ряд совершенно одинаковой величины минеральных остатков; а затем, когда в почве осталось гипса меньше, чем необходимо было для полного насыщения воздействующей на почву воды, характер действия воды на почву стал таким же, как в случае хлоридного солончака.

Как мы указывали выше, отождествление состава водной вытяжки с составом почвенного раствора совершенно недопустимо; но мало того, и проводить аналогию между свойствами того или другого, заключать о свойствах почвенного

раствора на основании данных водной вытяжки нужно с большой осторожностью; необходимо помнить, что свойств почвенного раствора мы еще почти вовсе не знаем и потому не располагаем совершенно никакими данными для суждения о том, до какой степени можно проводить эту аналогию. Однако, несмотря на всю неизученность почвенного раствора, известные взгляды, известные теории почвенного раствора существуют, и без таковых, как рабочих гипотез, исследователю обойтись невозможно; к таковым теориям между прочим относятся две диаметрально противоположные: теория постоянства концентрации почвенного раствора и теория постоянства общего количества воднорастворимых веществ в почвенном растворе. По первой теории повышение или понижение влажности почвы влечет за собою увеличение или уменьшение количества веществ, растворенных в почвенном растворе единицы объема (или веса) почвы, концентрация же почвенного раствора при этом не меняется. По второй теории, обратно, с повышением влажности концентрация почвенного раствора понижается, а с понижением — она повышается, так как, согласно этой теории, количество воднорастворимых веществ в единице объема почвы есть величина постоянная. В почвах засоленных с заметными количествами легко растворимых солей или в почвах, где в силу местных условий идет усиленное производство нитратов, вторая теория может довольно близко характеризовать свойства почвенного раствора; что же касается почв обычных, содержащих еле уловимые количества простых легко растворимых солей, то каких-либо данных в пользу этой теории не имеется; наоборот, если строить какие-либо заключения на основании аналогии почвенных растворов и водных вытяжек, то все выше приведенные данные по влиянию отношения между количествами почвы и воздействующей на нее воды и данные последовательных водных вытяжек из одной и той же навески почвы несомненно скорее говорят за то, что теория постоянства концентрации почвенного раствора для почв незасоленных ближе к истине, нежели теория постоянства количества растворимых солей. Но полной аналогии, конечно, и здесь нет; концентрация почвенного раствора и в этих почвах должна изменяться уже в силу изменяемости внешних условий (t°, количество

CO_2 и т. д.) и несомненного присутствия в этих почвах известного количества уже готовых легкорастворимых простых солей; вопрос лишь в степени отклоняемости этой концентрации от средней величины; но этот вопрос может быть разрешен лишь экспериментальным исследованием.

Подготовка почвы для водных вытяжек.

В то время как для производства в почве валового анализа или анализа 10%-ой солянокислой вытяжки существуют вполне определенные положения, от которых аналитику очень редко приходится отклоняться, для производства водных вытяжек таких постоянных положений не существует, и не может существовать по вполне понятным и законным причинам. Водная вытяжка исследует наиболее подвижную часть почвы, и потому здесь подготовка почвы к анализу должна согласоваться с той целью, которая преследуется исследованием водной вытяжки. А цели эти могут быть самые разнообразные.

В большинстве случаев для получения водных вытяжек берется навеска воздушно-сухой почвы из части ее, прошедшей через сито в 1 *мм*; иногда же, а именно, когда крупнозема много и желательно знать общий запас в данной почве воднорастворимых веществ, вытяжка делается из непросеянной, но растертой почвы. Когда целью водной вытяжки ставится определение содержания в почве в данный момент тех или других растворимых в воде веществ, тогда взятый образец почвы не должен вовсе подвергаться просушиванию; в этом случае образец следует тщательно перемешать на бумаге, по возможности размельчить все комки и, определив влажность (для определения величины навески, соответствующей нужному для вытяжки количеству сухой почвы), сейчас же приготовлять водную вытяжку

Приготовление водной вытяжки.

Водные вытяжки приготовляются при самых разнообразных отношениях между количеством почвы и воды и при различном времени их взаимодействия; то и другое должно обусловливаться преследуемой целью и характером иссле-

дуемой почвы; вообще надо иметь в виду, что чем больше количество воды по сравнению с количеством почвы, тем процентно из почвы извлекается больше веществ, концентрация же вытяжки, наоборот, тем ниже; и чем дольше взаимодействие между почвою и водою, тем больше извлекает вода из почвы (гидролитическое распадение почвенных соединений и воздействие углекислоты, выделяющейся из почвы во время воздействия). Для цели, чаще всего ставящейся при водных вытяжках,—определения тех солей которые находятся в почве в воднорастворимом состоянии,—наиболее подходящими для громадного большинства почв будут следующие нормы: пятерное количество дестиллированной воды по отношению к весу почвы и 3-минутное встряхивание, после которого сейчас же производится фильтрация. В некоторых случаях, например, при определении гипса в почвах, очень богатых им, приходится, конечно, соответственно увеличивать количество воды и время воздействия; в этом частном случае можно рекомендовать даже подкисление воды соляной кислотой. Относительно абсолютного количества почвы для приготовления водной вытяжки нельзя дать общих указаний; оно зависит от характера почвы и от большей или меньшей полноты предполагаемого исследования. Но если принять во внимание, что: 1) для огромного большинства почв полный анализ водной вытяжки обычными методами (весовыми и объемными) невозможен, 2) в большинстве случаев приходится ограничиваться определениями общего количества воднорастворимых соединений и общего количества воднорастворимых минеральных веществ, щелочности или кислотности, растворимого гумуса, хлора, извести и серной кислоты, то обыкновенно достаточна навеска почвы в 200 *г*.

Фильтрация водных вытяжек часто представляет большие затруднения; если почва не щелочна и сравнительно богата растворимыми солями, то фильтрация обычно идет быстро и гладко; вытяжка получается прозрачной, без опалесценции; когда же почва бедна растворимыми солями и притом глиниста или щелочна, то присутствующие в ней не свернутые минеральные коллоидальные частицы легко могут проходить через фильтр, засорять его и в значительной степени замедлять фильтрацию, что,

конечно, вследствие испарения, отражается на точности результатов анализа. Во избежание прохождения через фильтр такой коллоидальной мути фильтровать водные вытяжки всегда следует через складчатый фильтр из плотной бумаги (бумага № 602 extra hart Schleicher und Schull); следует на фильтр наливать не отстоявшуюся вытяжку, а вместе с почвою, так как слой почвы на фильтре в значительной степени задерживает коллоидальные минеральные частицы; первые порции фильтрата приходится снова выливать на фильтр. При 200 *г* почвы наиболее подходящей для фильтрации будет воронка в 15 *см* в диаметре. Вытяжки удобнее всего производить в стеклянных банках с притертыми пробками соответствующего размера, а фильтрацию — в стклянки с притертыми пробками.

Большой интерес часто представляет исследование последовательных водных вытяжек из одной и той же навески почвы. В таком случае мы поступаем следующим образом: навеску почвы помещаем в узкие цилиндры или в возможно узкую стклянку (например, в стклянки, предназначаемые для вытяжек из суперфосфатов и томасшлаков); самое лучшее подобрать такие стклянки с длинными горлами, чтобы уровень прилитой к почве воды пришелся в горле; взболтав почву с прилитой в нужном количестве водою, отмечают уровень жидкости; затем поступают, как при обычных водных вытяжках; отфильтровав всю жидкость, помещают воронку с фильтром в стклянку от вытяжки и смывают почву с фильтра водою в эту стклянку, проткнув фильтр стеклянной палочкой; для возможно полного смывания почвы пользуются кисточкою. Смыв всю почву, дополняют стклянку водою до черты и снова приготовляют вытяжку и т. д.

В последнее время в Германии появились воронки, повидимому, очень удобные и для фильтраций обычных водных вытяжек и вообще для изучения действия воды и растворов на почву, особенно если такое действие должно быть продолжительным. Имею в виду недавно выпущенные фирмой Jena-er Glaswerk, Schott u. Gen, Jena, различные стеклянные аппараты для фильтрации (Jena-er Glasfiltergeräte) и в том числе воронки, вроде бюхнеровских, из иенского стекла с фильтрующими пластинками из массы раздробленного стекла различной крупности зерна; имеются

воронки с пластинками различной плотности для фильтрации осадков различной крупности. Воронки не требуют кружков фильтровальной бумаги. Особый интерес представляют также воронки с вкладными фильтрующими пластинками.

Примечание. Как указывалось выше, анализ водной вытяжки должен производиться по возможности непосредственно по ее приготовлении, во избежание загнивания; чем почва богаче водорастворимыми органическими веществами, тем резче и скорее стояние водной вытяжки отражается на величине получаемых результатов (количестве водорастворимого гумуса, потере от прокаливания сухого остатка, содержании аммиака, азотной и азотистой кислот, хлора). Так как не всегда есть возможность проанализировать вытяжку непосредственно после ее приготовления, то вопрос о способах *консервирования* водных вытяжек является очень существенным в практике почвенного анализа. К сожалению, сколько-нибудь систематических исследований в этом направлении, кажется, не имеется. Вопрос этот изучался в отношении сточных вод, и полученными выводами можно воспользоваться и для водных вытяжек. Общим же выводом из этих исследований является следующий: *прибавлением к 1 литру сточных вод от 1 до 3 куб. см хлороформа удается сохранить пробу воды неизмененной в отношении вышеуказанных определений в течение 2—3 недель* [1]).

Анализ водной вытяжки.

При анализе водных вытяжек прежде всего нужно иметь в виду, что для большинства определений необходимы свежеприготовленные вытяжки; вытяжки же, простоявшие большее или меньшее время, могут дать неверные результаты, так как водная вытяжка вообще легко загнивает и размножающиеся в ней низшие организмы (появление мути в водных вытяжках при стоянии) разлагают и поглощают часть

[1]) *H. Grosse-Bohle.* Ztschr. f. Untersuchung d. Nahrungs- u. Genussmittel. T. 6. 1903. стр. 969.

растворенных веществ и увеличивают количество органических веществ вытяжки; при определении реакции вытяжки (а также при определении кремнекислоты и щелочей) к этим обстоятельствам присоединяется еще другое, а именно растворяющее действие вытяжки на стекло сосуда, влияющее несомненно на эту реакцию, поэтому определение щелочности или кислотности в водной вытяжке необходимо производить непосредственно после приготовления самой вытяжки.

Общая сумма водорастворимых веществ (сухой остаток водной вытяжки).

250 *куб. см* водной вытяжки (соответствуют 50 *г* почвы) выпариваются на водяной бане досуха во взвешенной платиновой чашечке. Сухой остаток просушивается в сушильном шкапу при 105° в течение 3 часов и взвешивается. Указанного количества вытяжки вполне достаточно для большинства почв и только в очень редких случаях, при исследовании, например, нижних горизонтов чернозема, иногда приходится увеличивать количество взятой вытяжки; с другой стороны, для некоторых почв, например, содержащих заметные количества углекислых, хлористых и сернокислых щелочей и гипса, оно может быть велико; вообще большого количества сухого остатка надо избегать, так как следующая операция — его прокаливание для удаления органических веществ—при большом количестве сухого остатка очень затруднительна.

Примечание. В том случае, когда аналитик совершенно не может предугадать возможное количество в исследуемой почве воднорастворимых веществ, можно приливать в чашку вытяжку по порциям пипеткою, объем коей будет зависеть от объема чашечки.

Сумма воднорастворимых минеральных веществ (прокаленный остаток водной вытяжки).

Высушенный и взвешенный сухой остаток водной вытяжки прокаливается в той же платиновой чашечке на горелке (с грибовидной насадкой) до полного удаления органических веществ. Для достижения последнего необходимо соблюдение следующих условий: сравнительно небольшой сухой остаток и нагревание чашки первое время на очень слабом пламени; по мере обугливания органических веществ пламя усиливают. Если органические вещества не удается сжечь, то к остатку

следует прибавить воды для растворения минеральных веществ, снова выпарить и прокалить; иногда приходится по растворении отфильтровать через маленький беззольный фильтр, который затем вместе с содержимым озолить в той же чашке, выпарить здесь же отфильтрованный раствор и все прокалить.

Когда вытяжка содержит углесоли (раз почва не кисла, эти соли всегда содержатся в вытяжке) или хлористые соединения (см. об этом подробнее при определении потери от прокаливания, стр. 26), то здесь могут быть два случая.

1) Вытяжка содержит хлористые соли и только углекислый кальций (вместе или в отдельности). Тогда вполне удовлетворительные результаты дает, как и при определении потери от прокаливания такой почвы, прокаливание сухого остатка при t° не выше 600° (если при этом остается еще уголь, прокаленный остаток выщелачивается водой, нерастворившееся сжигается в той же чашке вместе с фильтром и т. д.); менее удовлетворительные и малонадежные результаты получаются в этом случае при прокаливании сухого остатка на сильном пламени до постоянного веса. Если при t° в 600° удалить органическое вещество не удается, то сухой остаток можно прокалить сильно и определить в нем после взвешивания количество хлора; узнав, по сравнению с содержанием хлора в первоначальной вытяжке, потерю хлора сухим остатком его при прокаливании, вносят поправку в величину прокаленного остатка, прибавив к нему потерянное количество хлора, перечисленное на хлористый натрий.

2) Водная вытяжка содержит еще и углекислый магний. В этом случае удовлетворительные результаты прокаливанием получить нельзя. Здесь можно рекомендовать более сложный прием: на основании общей щелочности и содержания хлора в вытяжке вычисляют количество H_2SO_4, как раз необходимое для полного замещения хлора и угольной кислоты во взятом количестве вытяжки; выпаривают вытяжку с этим количеством серной кислоты и прокаливают; в полученный вес прокаленного остатка вносят соответственную поправку.

Для регулирования t° при прокаливании можно пользоваться теперь имеющимися в продаже недорогими термо-

метрами до 575°, при помощи которых можно установить необходимое для данной температуры расстояние чашки от гриба горелки, при полной силе последней. Еще лучше прокаливание сухих остатков производить на (но не в) электрической тигельной печи с реостатом, установив заранее, при каком сопротивлении в прокаливаемой чашке получается необходимая температура.

Определение хлор-иона. 5 — 50 *куб. см* (в зависимости от показания качественной пробы) водной вытяжки помещают в стаканчик, а еще лучше в небольшую фарфоровую чашку; если вытяжка кисла или щелочна, то, на основании ранее произведенного определения кислотности или щелочности, ее точно нейтрализуют; прибавляют затем 1 *куб. см* 10%-го раствора среднего хромовокислого калия (K_2CrO_4) и титруют 0,01 или 0,02 норм. раствором $AgNO_3$ до появления красноватой окраски. Для более точного определения конца титрования рядом с чашечкой (или стаканом), в которой производится титрование, помещают вторую такую же чашечку (или стакан), по возможности, с таким же оттенком стенок; в эту чашку вносят такое же количество вытяжки, нейтрализуют последнюю, прибавляют столько же хромовокислого калия; оттенок жидкости при титровании сравнивается с оттенком ее во второй чашке; если выпадающий осадок хлористого серебра (при большом содержании хлора в вытяжке) мешает сравнению, то перед концом титрования во вторую чашку прибавляют азотнокислого серебра в том количестве, какое было уже израсходовано на первую чашку, и продолжают титровать. Помножая (при титровании 0,01 норм. $AgNO_3$) израсходованный объем $AgNO_3$ на 0,000355, получаем содержание хлора во взятом количестве вытяжки. Если почва содержит меньше 0,004% хлора, а желательно точное его определение, то вытяжку необходимо сгустить выпариванием. В применяющейся дестиллированной воде должен быть также определен хлор.

Примечание 1. Определение хлора можно вести в порции вытяжки после определения в ней общей щелочности; присутствие метил-оранжа в вытяжке не мешает определению.

Примечание 2. Исследования *Winkler*'а [1]) и *Tillmans*'а и *Heublein*'а [2]) показывают, что при малых количествах хлор-иона в жидкости описанный выше способ определения его не точен. Точность значительно повышается в том случае, если прибавлять больше хромовокислого калия, а именно, рекомендуется прибавка на 100 *куб. см* исследуемой жидкости 1 *куб. см* 10%-го раствора хромовокислого калия. Но в том случае, когда содержание хлора достигает всего лишь 7,5 *мг* и ниже на литр жидкости, вышеуказанный прием оказывается недостаточным. *Winkler* рекомендует в этом случае поступать таким образом.

К 100 *куб. см* раствора прибавляют 1 *куб. см* 10%-го раствора хромовокислого калия и титруют раствором азотнокислого серебра, один *куб. см* которого соответствует 1 *мг* хлор-иона; титрование необходимо продолжать до тех пор, пока появляющаяся красноватая окраска не будет сохраняться в течение пятиминутного стояния. В полученный результат вносится поправка на основании нижеследующей таблицы:

Пошло на титрование раствора азотнокислого серебра.	Поправка.	Пошло на титрование раствора азотнокислого серебра.	Поправка.
куб. см	*куб. см*	*куб см*	*куб. см*
0,2	— 0,13	1,0	— 0,16
0,3	— 0,13	2,0	— 0,17
0,4	— 0,14	3,0	— 0,18
0,5	— 0,15	4,0	— 0,18
0,6	— 0,15	5,0	— 0,19
0,7	— 0,15	10,0	— 0,20
0,8	— 0,16	15,0	— 0,21
0,9	— 0,16	20,0	— 0,22

[1]) Ztschr. f. anal. Chem. T. 40, 1901, стр. 596; т. 43, 1914, стр. 359.

[2]) Chem.-Zeit. T. 90, 1913, стр. 901.

Определение в водных вытяжках кремнекислоты, полуторных окислов, кальция, магния и щелочей.

Весовое (и объемное) определение означенных веществ в почвенных водных вытяжках, за исключением кальция, магния и серной кислоты, требует, как правило, больших количеств вытяжки; но встречаются и такие почвы, из которых и водные вытяжки извлекают сравнительно так много этих веществ, что их определение достаточно точно можно производить в небольших порциях водной вытяжки; так, напр., из бескарбонатных солонцов при значительной их солонцеватости вода извлекает много кремнекислоты, полуторных окислов и натрия; из натриевых солончаков вода извлекает много натрия. Что касается кальция и магния (особенно кальция), то водные вытяжки обычно содержат их в таких количествах, что для определения их берется небольшой объем жидкости. Дать более или менее точные указания, какие, именно, количества вытяжки надо брать при определении тех или других веществ, нет возможности. Здесь аналитик должен руководствоваться возможными качественными пробами, величиной прокаленного остатка водной вытяжки, происхождением и свойствами исследуемой почвы. Можно дать лишь некоторые общие указания для облегчения работы аналитика.

Если, напр., в почве необходимо определить кальций, серную кислоту и щелочи, а почва такова, что содержит сравнительно с другими почвами мало кальция и серной кислоты и сравнительно много щелочей (бескарбонатные солонцовые почвы), то все эти три определения целесообразнее все делать в одной порции водной вытяжки: 500 — 1000 *куб. см* вытяжки (100 — 200 *г* почвы) в фарфоровой чашке выпаривают досуха на водяной бане, сжигают органическое вещество обработкой остатка царской водкой, вытесняют азотную кислоту выпариванием с соляной кислотой, просушивают на песчаной бане для перевода кремнекислоты в нерастворимое состояние, растворяют в слабой соляной кислоте при нагревании и отфильтровывают в стакан. Фильтр сжигают и взвешивают SiO_2; в фильтрате последовательно определяют известь, серную кислоту и щелочи.

Если в водных вытяжках нужно определить кремнекислоту, полуторные окислы, кальций и магний, то эти определения лучше всего соединить с определением сухого остатка: 200 — 250 — 500 *куб. см* выпарить во взвешенной платиновой чашке; определить сухой остаток, а затем прокаленный остаток. Прокаленный остаток после взвешивания смочить несколькими каплями 10%-ой соляной кислоты для разрушения углесолей, выпарить и просушить затем при 125 — 150° для перевода кремнекислоты в нерастворимое состояние, растворить при нагревании просушенный остаток водой, подкисленной соляной кислотой, отфильтровать кремнекислоту через маленький беззольный фильтр (5 *см* в диаметре) и промыть горячей водой, подкисленной соляной кислотой.

Фильтр с кремнекислотой в этом случае надо сжигать не в тигле, а в той же платиновой чашке, в которой производилось определение сухого остатка, так как кремнекислота прочно пристает ко дну и стенкам чашки и перенести ее целиком на фильтр очень трудно; а при небольших ее количествах в водной вытяжке то, что останется в чашке, может очень сильно понизить определяемое ее количество.

В полученном фильтрате определяют сначала сумму полуторных окислов, затем в фильтрате от них кальций и, наконец, в фильтрате от кальция — магний.

Определение полуторных окислов.

Фильтрат от кремнекислоты усредняется аммиаком и слабо подкисляется уксусной кислотой. Прибавляют к ним 5 *куб. см* 10%-го раствора уксуснокислого аммония или натрия, доводят до кипения и отфильтровывают выпавшие основные уксуснокислые соли железа и алюминия через быстро фильтрующую воронку с беззольным фильтром (7 *см* в диаметре). Так как осадок бывает обычно очень небольшой, то вторичного осаждения полуторных окислов аммиаком и разделения их мы не производим, а промываем осадок уксуснокислых солей железа и алюминия до удаления хлора, осторожно озаливаем и прокаливаем во взвешенном платиновом тигле.

1. Определение кальция щавелевокислым методом.

Если определяется только CaO, то очень удобно делать это в прокаленном сухом остатке водной вытяжки (остаток смачивается соляной кислотой, выпаривается, просуши-

вается для перевода SiO_2 в нерастворимое состояние, растворяется разведенной HCl и фильтруется).

Производится ли определение кальция в фильтрате от полуторных окислов, или в фильтрате от кремнекислоты, или, наконец, непосредственно в водной вытяжке, во всех этих случаях в дальнейшем поступают одинаково. Жидкость нейтрализуют, если она кисла, аммиаком, подкисляют несколькими каплями уксусной кислоты, доводят до кипения и осаждают кипящим раствором щавелевокислого аммония. После четырехчасового стояния в теплом месте отфильтровывают, промывают горячей водой, содержащей немного щавелевокислого аммония до удаления иона-хлора и т. д., как описано при валовом анализе (стр. 127); если же предполагается объемное осаждение, то осадок после удаления хлор-иона промывается чистой горячей водой для удаления щавелевокислого аммония (проба азотнокислым серебром без подкисленья азотной кислотой). Осадок щавелевокислого кальция смывают водой с фильтра в стакан, фильтр промывают несколько раз горячей разведенной серной кислотой, собирая промывные воды в тот же стакан, или прямо растворяют весь осадок на фильтре этой же кислотою в стакан, в котором производилось осаждение, прибавляют 5 *куб. см* концентрированной серной кислоты, добавляют, если нужно, воды (так, чтобы объем всей жидкости составлял около 100 *куб. см*), нагревают до 70° и титруют анион щавелевой кислоты 0,02 норм. раствором марганцевокислого калия до появления неисчезающего краснего окрашивания. 1 *куб. см* 0,02 норм. $KMnO_4$ соответствует 0,00056 *г* CaO, или 0,00040 *г* Ca.

Примечание. Когда водные вытяжки богаты кальцием, титровать лучше 0,05 норм. раствором марганцевокислого калия. Один *куб. см* этого раствора соответствует 0,00140 *г* CaO, или 0,00100 *г* Ca.

2. Сульфатно-оксалатный метод определения кальция.

В лаборатории проф. П. А. Кашинского разработан Е. М. Губаревой[1]), сульфатно-оксалатный метод определения кальция в концентрированной озерной рапе, в маточных

[1]) Е. М. Губарева. К вопросу об определении небольших содержаний кальция в присутствии больших количеств солей магния (применительно к анализу крепкой озерной рапы). Гидрохим. Мат. Т. IV, 1928, вып. 2, стр. 33.

рассолах соляных промыслов и вообще в растворах, содержащих небольшие количества кальция при большом количестве магния [1]), когда оксалатный метод дает ненадежные результаты. Так как такие случаи возможны и при почвенном анализе (магнезиальные солончаки, почвы, содержащие много поглощенного магния и мало поглощенного кальция), а также при анализе грунтовых вод, то мы опишем здесь этот метод.

Принцип метода. Кальций осаждается сначала в присутствии большого количества спирта в виде сульфата; осадок отфильтровывается, растворяется, и кальций вторично осаждается щавелевокислым аммонием.

Ход определения. К 100 *куб. см* исследуемого раствора прибавляют полуторный объем чистого винного спирта (97°) или с примесью 1%-го метилового спирта; если в исследуемой жидкости мало сульфатов, то перед прибавлением спирта к ней прибавляют раствор сульфата. Оставляют жидкость для осаждения стоять в течение двух дней.

После этого фильтруют осадок сернокислого кальция, без промывания переносят вместе с фильтром в стакан, в котором производилось осаждение, и растворяют в горячей воде, подкисленной соляной кислотой. К раствору прибавляют 50 *куб. см* 2,0 норм. хлористого аммония и аммиак до появления запаха и осаждают кальций 25-ью *куб. см* щавелевокислого аммония.

Спиртовый фильтрат от сернокислого кальция, фильтрат от щавелевокислого кальция и промывные воды сгущаются выпариванием, и из полученной жидкости берется та или другая часть для определения магния.

Иногда водные вытяжки содержат заметные количества полуторных окислов (напр., вытяжки из солонцов), тогда вести определение извести непосредственно в водной вытяжке без предварительного отделения полуторных окислов невозможно. В таких случаях, если само определение по-

---

[1]) См. о таком случае у *W. T. Hall'я*, The Oxalate Method for Separating Calcium and Magnesium J. Amer. Chem. Soc. V. 50, 1928, № 10, стр. 2704.

луторных окислов не представляет интереса, можно рекомендовать следующий способ определения извести, при котором не требуется предварительного отделения алюминия и железа: к вытяжке прибавляют аммиака до слабощелочной реакции, доводят жидкость до кипения и прибавляют кипящего насыщенного раствора щавелевой кислоты до полного растворения выпавшего железа (жидкость окрашивается в зеленый цвет), а затем прибавляют кипящего раствора щавелевокислого аммония и т. д.

Примечание. Известь очень часто определяется непосредственно в определенном объеме водной вытяжки без выделения SiO_2 и окисления органических веществ; в этом случае надо иметь в виду при объемном методе возможную ошибку вследствие засорения осадка органическим веществом.

Определение серной кислоты.

Если водная вытяжка содержит, с одной стороны, много растворенного органического вещества, а, с другой стороны, мало серной кислоты (резко выраженный такой случай мы имеем в чистых солонцах, очень бедных хлоридами и сульфатами), то во взятом количестве вытяжки перед определением необходимо разрушить органические вещества, так как в противном случае органическое вещество, осаждаясь осадителями вместе с серной кислотой и оставляя после сжигания зольные элементы, может очень сильно повлиять (повысить) на точность определения.

1. Весовое определение серной кислоты в виде сернокислого бария.

Взятый для определения серной кислоты объем вытяжки или фильтрата от кремпекислоты или от щавелевокислого кальция подкисляется соляной кислотой, если он не содержит уже ее; жидкость доводят до кипения и в кипящем состоянии осаждают в ней серную кислоту кипящим 10%-ым раствором хлористого бария. Дальнейшее как описано при валовом анализе (см. стр. 135).

Помножая полученный вес сернокислого бария на 0,343, получим содержание во взятом объеме жидкости SO_3 в *г*, а помножая на 0,411, получим SO_4 в *г*.

2. Объемный метод определения серной кислоты хлористым бензидином. Модификация Raschig'a.

Принцип метода. В растворах сернокислых солей хлористый бензидин осаждает очень мало растворимый сернокислый бензидин согласно уравнению:

$$Na_2SO_4 + \underbrace{C_{12}H_8(NH_2)_2 \cdot 2HCl}_{\text{хл. бензидин}} = 2NaCl + \underbrace{C_{12}H_8(NH_2)_2 \cdot H_2SO_4}_{\text{нерастворимый сернокислый бензидин}}$$

Как хлористый бензидин, так и сернокислый бензидин, как соли слабого основания и сильных кислот, гидролитически распадаются на свободную кислоту и основание, бензидингидрат $[C_{12}H_8(NH_2)_2 2H_2O]$, который дает воду и бензидин, соединение нейтральное в отношении фенол-фталеина. Поэтому и в сернокислом бензидине и в хлористом бензидине титрованием щелочью в присутствии фенол-фталеина можно определить полностью связанную с бензидином серную или соляную кислоту.

Ход определения. К нейтральной или слабокислой водной вытяжке прибавляют 10 *куб. см* 1%-го раствора хлористо-водородного гидроксиламина для восстановления солей окиси железа в закисные, так как окисные соли железа вредят определению (если вытяжка очень богата железом, указанного реактива прибавляют больше), а затем раствора хлоргидрата бензидина (на каждые 0,1 *г* серной кислоты берется около 40 *куб. см* реактива). Сильно перемешивают, дают осадку осесть и отфильтровывают сернокислый бензидин через гучевский тигель с кружком фильтровальной бумаги (Schl. и Sch. № 589_1) и с сетчатой пластинкой Witt'a; промывают два раза холодной водой; при фильтрации и промывании применяют отсасывание. Переносят осадок сернокислого бензидина в стакан, в котором осаждали, приливают воды, нагревают до кипения и титруют установленным раствором NaOH (0,1 — 0,05 норм.) в присутствии фенолфталеина; при этом оттитровывается целиком вся серная кислота сернокислого бензидина, как соли слабого основания.

1 *куб. см* 0,1 н. NaOH соответствует 0,0040 *г* SO_3 или 0,0048 *г* SO_4
1 „ „ 0,05 „ NaOH „ 0,0020 „ SO_3 „ 0,0024 „ SO_4

Можно определение вести по разности — титрованием раствора хлоргидрата бензидина до осаждения и определенного объема фильтрата после осаждения (по Müller'у).

1 *куб. см* раствора хлоргидрата бензидина, приготовленного по вышеописанному, соответствует 0,002167 *г* SO_3, или 0,0025 *г* SO_4.

Приготовление реактива. Раствор хлористого бензидина готовится следующим образом: 8 *г* бензидина растирают в агатовой ступке вместе с небольшим количеством воды; смывают затем водой в литровую колбу, приливают 10 *куб. см* концентрированной соляной кислоты (уд. в. 1,19) и дополняют до черты водой. Если нужно, отфильтровывают.

Примечание. На основании своих исследований Б. Г. Запрометов [1]) пришел к выводу, что „наиболее практичным методом для массовых определений SO_3 в природной воде и в водных вытяжках из почв является бензидинный упрощенный метод Raschig'a". Он рекомендует предварительно устанавливать количество бензидинного реактива, необходимое для полного осаждения серной кислоты, приливанием этого реактива из бюретки к 5 *куб. см* испытуемой жидкости, пока не прекратится появление мути; к испытуемой жидкости прибавляют небольшими порциями при взбалтывании вычисленное на основании такой пробы количество бензидинного реактива плюс еще 2—5 *куб. см* его. Фильтрация производится через бумажный фильтр (обыкновенная русская бумага, достаточно редкая и без лигнина; не должна давать цветных пятен при действии на нее хлористого бензидина); промывание водой продолжается, пока капля фильтрата перестанет окрашивать лакмусовую бумагу в красный цвет.

3. Объемный метод определения серной кислоты хромовобариевой солью в модификации Комаровского [2]).

Принцип метода. В растворе, содержащем SO_4'', осаждают серную кислоту избытком солянокислого раствора хромовокислого бария; выпадает сернокислый барий, а в растворе получается свободная хромовая кислота в количестве, эквивалентном

[1]) *Б. Г. Запрометов.* О методах определения SO_3 в природных водах и в почвенных вытяжках. Бюл. Ср.-Аз. Гос. Ун-та, № 15, 1926 г. и частное сообщение автора.

[2]) *Тредвелл.* Курс аналитической химии. Т. 2, книга 2, Госиздат. 1927, стр. 199.

осадившейся серной кислоте. Если удалить взятый избыток хромовокислого бария (усреднением кислой жидкости), то количество хромовой кислоты, освободившейся при выпадении сернокислого бария и не выпавшей при усреднении жидкости, можно определить иодометрическим путем.

Для этого метода необходимы следующие реактивы.

1. Чистая *хромовобариевая соль*, $BaCrO_4$. Готовят растворы 19,44 *г* K_2CrO_4 в 1 литре воды и 24,44 $BaCl_2 \cdot 2H_2O$ в 1 литре воды; растворы нагреваются до кипения и количественно соединяются. По оседании хромовобариевой соли, жидкость сливают, приливают воды и взбалтывают, сливают и т. д. — три раза; затем приливают столько воды, чтобы общий объем (с осадком) составился в 500 *куб. см*. Для определения серной кислоты берется 5 *куб. см* взмученного реактива. В 5 *куб. см* содержится около 0,5 *г* $BaCrO_4$.

2. *Раствор серноватистокислого натрия.* Растворяют 9,4 *г* соли в 1 литре воды; устанавливают его титр (см. стр. 116). Один *куб. см* его соответствует 0,001 *г* SO_3 или 0,0012 *г* SO_4.

3. *Раствор двухромовокислого калия.* Приготовляют раствор 1,839 *г* K_2CrO_7 (трижды перекристаллизованная соль) в литре воды. По этому раствору устанавливают титр серноватистокислого натрия; если титр последнего верен, то 1 *куб. см* его соответствует 1 *куб. см* раствора двухромовокислого калия.

4. 10 — 15%-я *соляная кислота.*

5. *Разбавленный аммиак.*

Ход определения. Помещают взятое количество исследуемой жидкости в колбу емкостью в 400 — 500 *куб. см*, разбавляют водой до 200 *куб. см*, прибавляют 1 *куб. см* соляной кислоты (4) и 5 *куб. см* реактива (1), нагревают и кипятят 15 — 20 мин. По охлаждении нейтрализуют аммиаком до очень слабой щелочной реакции; при этом оранжевая окраска бихромата переходит в лимонно-желтую хромата (проба лакмусовой бумажкой, бледно-синяя ее окраска). Проба на лакмусовую бумажку должна быть произведена с предосторожностью: прежде чем брать каплю жидкости для пробы, необходимо удалить пары аммиака из колбы.

После нейтрализации переносят содержимое колбы в мерную колбу емкостью в 200 *куб. см*, ополаскивают несколько

раз небольшими количествами воды, доводят водой до черты и фильтруют; первые 10 — 15 *куб. см* фильтрата отбрасывают прочь. 100 *куб. см* совершенно прозрачного фильтрата помещают в эрленмейеровскую колбу с пришлифованной стеклянной пробкой, прибавляют 1 *г* иодистого калия и 5 *куб. см* концентрированной соляной кислоты и оставляют на 20 мин. Выделяется иод, количество которого эквивалентно количеству осажденной серной кислоты. Выделившийся иод оттитровывают раствором серноватистокислого натрия (2), применяя под конец титрования крахмальный раствор в качестве индикатора (см. стр. 116).

По Комаровскому, метод по своей точности не уступает весовому определению.

Определение щелочей.

В нормальных почвах (т.-е. незасоленных и несолонцеватых) воднорастворимых щелочей содержатся самые ничтожные количества — максимум несколько миллиграммов на килограмм почвы; поэтому, чтобы весовым методом получить действительное содержание воднорастворимых щелочей в почве, а не фиктивные числа, то для определения даже без последующего разделения щелочей, а в виде лишь суммы хлористых щелочей, необходимо брать колоссальные объемы водной вытяжки (соответствующие 5 — 10 *кг* почвы). Ясно, что определение щелочей в водных вытяжках из нормальных почв весовыми методами—операция почти невозможная. Но определение их в почвах засоленных и солонцовых вполне возможно и часто представляет большой интерес. В виду разной степени засоленности почв и разной степени солонцеватости нет возможности дать норму количества водной вытяжки, наиболее подходящего для определения в нем щелочей; величина щелочности от щелочных карбонатов и качественные пробы на хлор, серную кислоту и кальций в водной вытяжке дают аналитику возможность решить этот вопрос более или менее целесообразно. Здесь же можно лишь указать, что для этого может потребоваться от нескольких кубических сантиметров до 1000 *куб. см* вытяжки.

Во всяком случае в исследуемой вытяжке предварительно должно быть сожжено органическое вещество, выделена кремнекислота и осаждена серная кислота.

Фильтрат от сернокислого бария выпаривается досуха в небольшой чашке (диаметр около 12 *см*); к сухому остатку прибавляют около 50—100 *куб. см* воды и известкового молока до ясно-щелочной реакции и т. д., как при валовом анализе (см. стр. 138); но так как осадок от известкового молока при водной вытяжке незначителен, то фильтруют через небольшую воронку и промывных вод собирают значительно меньше (около 300 *куб. см*); далее, так как в водных вытяжках обычно количество натрия значительно превышает количество калия, то при расчете количества хлорной платины для разделения щелочей общее количество хлористых щелочей помножают на 5, а не на 4,1.

Качественное испытание на калий. По исследованию O. Lutz'a [1]), одной из наиболее чувствительных качественных реакций на ион калия является реакция Koninck'a в модификации Bray и Bowser'a: к 5 *куб. см* испытуемого раствора, подкисленного уксусной кислотой, прибавляют 5 *куб. см* свежеприготовленного раствора $Na_3Co(NO_2)_6$, содержащего 0,5 *г* этой соли, и столько же—95%-го алкоголя; при содержании в жидкости 1 части калия в 25 000 ч. воды почти моментально выпадает желтый осадок $NaK_2[Co(NO_2)_6] + 6H_2O$; реакция уловима еще при содержании 1 части K в 50 000 ч. воды (0,002 *г* K в 100 *куб. см*). Присутствие Na, Mg, Ba, Ca, Sr, Zn, Al и Fe не мешает реакции.

Определение растворимого гумуса. Определение производится в водных вытяжках по способу Kubel-Tiemann'a: к 50 *куб. см* водной вытяжки прибавляют 10 *куб. см* 10%-ой серной кислоты, а затем 0,05 нормального раствора марганцевокислого калия в количестве, находящемся в зависимости от степени окрашенности вытяжки (для почв несолонцовых мы всегда прибавляем по 10 *куб. см*); кипятят 10 минут; по окончании кипячения жидкость должна оставаться ясно окрашенной марганцевокислым калием; противное покажет, что хамелеона было прибавлено мало; тогда прибавляют еще строго отмеренное количество и снова кипятят 10 минут. К горячей окрашенной жидкости прибавляют 0,05 нормального раствора щавелевой кислоты в количестве большем, чем нужно до полного обесцвечения

[1]) *O. Lutz.* Ueber die Empfindlichkeit und Verwendbarkeit der qualitätiven Reaktionen. I. Das K—Ion. Ztschr. f. Anal. Chem. 1920, стр. 53.

хамелеона, и горячий раствор обратно титруют 0,05 нормальным раствором хамелеона; вычисленное отсюда количество 0,05 нормального раствора марганцевокислого калия, употребленное на окисление органического вещества водной вытяжки, будет соответствовать растворимости гумуса. Перевод этого числа на гумус, помножением вычисленного по кислороду марганцевокислого калия количества CO_2 [1]) на коэффициент 0,471, по соображениям, указанным при описании определения в почвах гумуса (см. стр. 57), не имеет никакого смысла. Довольно часто случается, что при кипячении с перманганатом выпадет бурый осадок перекиси марганца (иногда вследствие недостатка серной кислоты); его необходимо растворить в избытке щавелевой кислоты.

Примечание. Серная кислота сама по себе при кипячении с марганцевокислым калием способна раскислять последний. По исследованиям Ролова [2]), Ищерекова [3]), Антипова-Каратаева [4]), раскисляющее действие серной кислоты находится в зависимости от применяющегося ее количества; по нашим наблюдениям, оно находится в зависимости также от качества серной кислоты: серная кислота одной покупки дает в этом отношении один результат, а другой покупки — другой, хотя и в том и другом случае она называется химически чистой; тут возможно влияние присутствия в кислоте ничтожных следов органических веществ, сернистой кислоты и др. восстановителей. Для учета этого действия серной кислоты и всегда возможного некоторого загрязнения дестиллированной воды мы всегда для данной серии определения воднорастворимого гумуса ставим холостое определение: берем

[1]) Для вычисления количества CO_2 помножают число кубических сантиметров 0,05 норм. раствора марганцевокислого калия, употребленного на окисление гумуса, на 0,00055, а для вычисления количества воднорастворимого гумуса — на 0,000259.

[2]) *Е. Ролов.* О применимости метода определения гумуса в почве по способу окисления хамелеоном. Ж. Оп. Агр. Т. XV, 1914, стр. 451.

[3]) *В. П. Ищереков* и *Е. И. Тюрина.* О методах определения гумуса. Почвоведение; XXII, 1927, № 4, стр. 61.

[4]) *И. Н. Антипов-Каратаев.* Применение перманганатного метода для определения окисляемости орг. веществ, содержащихся в водах и почвенных вытяжках, в присутствии хлоридов.

50 *куб. см* дест. воды, которая служила для приготовления водной вытяжки, прибавляем 10 *куб. см* 10%-й серной кислоты и 10 *куб. см* 0,05 норм. раствора марганцевокислого калия (т.-е. столько, сколько прибавляется в данной серии определений), кипятим 10 мин. и прибавляем титрированную щавелевую кислоту в количестве, соответствующем 10 *куб. см* применяющегося раствора марганцевокислого калия; жидкость тогда обесцвечивается вполне, и для появления у нее розовой окраски всегда приходится прибавлять то или иное количество марганцевокислого калия; это количество приходится отнимать от каждого из результатов определения водорастворимого гумуса в данной серии исследования. Величина этой поправки зависит и от количества марганцевокислого калия, первоначально прибавляемого к испытуемым вытяжкам.

Когда водные вытяжки содержат заметные количества хлора, то описанный способ не дает удовлетворительных результатов; в этом случае можно рекомендовать видоизменение, предложенное A. Di Donna[1]): перед прибавлением серной кислоты к вытяжке прибавляют сернокислого серебра, в количестве, точно соответствующем содержанию в вытяжке хлора (количество хлора помножают на 4,3985).

Примечание. Исследования Антипова-Каратаева[2]) показывают, что сернокислое серебро следует прибавлять (в сухом виде) после прибавления серной кислоты и в количестве большем, чем соответствует содержанию хлора (содержание хлора в граммах во взятом количестве вытяжки помножают на 5 или 6); после прибавления сернокислого серебра в течение по крайней мере часа дают ему прореагировать с хлором, помешивая время от времени содержимое стакана.

Несмотря на то, что метод определения (в различных модификациях) в водах и в почвенных водных вытяжках органических веществ помощью окисления марганцевокислым калием очень широко применяется в практике анализа воды и почвы, а в последнее время специально изу-

[1]) Ztschr. f. anal. Chem. 1907, стр. 516

[2]) l. c.

чался, он очень часто, даже при соблюдении, по видимости, совершенно одинаковых условий работы, дает при параллельных определениях сильно колеблющиеся результаты (в некоторых случаях, напр., при сильно солонцеватых почвах, этим способом не удается окислить всего водорастворимого гумуса). Повидимому, такая неустойчивость этого метода находится в связи со свойством марганцевокислого калия давать различные продукты раскисления в зависимости от трудно уловимых внешних условий. Следовало бы для окисления воднорастворимого гумуса попытаться применить другие окислители, реакция раскисления которых протекает всегда единообразно, напр., четыреххвалентную сернокислую соль церия (см. об этом выше, стр. 63, 111, 130).

Определение нитратов и аммиака в почвах.

Определение количества в почвах азота нитратного и аммиачного при современной разработанности колориметрических методов лучше производить помощью этих методов в виду малого содержания в почве этих соединений. Но так как, насколько нам известно, колориметрия применяется еще не во всех наших опытных учреждениях, то мы считаем не лишним дать здесь описание и неколориметрических способов определения этих соединений.

Определение нитратов. Метод основан на измерении объема выделившейся окиси азота при кипячении нитратов с солью закиси железа в присутствии соляной кислоты; реакция протекает по уравнению:

$$2NaNO_3 + 6FeCl_2 + 8HCl = 6FeCl_3 + NaCl + 4H_2O + 2NO.$$

Определение производится в приборе, состоящем из колбы, имеющей вместимость 200 — 300 *куб. см* и закрывающейся каучуковой пробкой с двумя отверстиями; в одно из них вставляется разделительная воронка емкостью в 15 — 20 *куб. см* с отводящей узкой трубкой, доходящей почти до дна колбы; во второе отверстие вставляется стеклянная трубка, служащая для отвода газа в газоизмерительную трубку (эвдиометр); внутри колбы она оканчивается почти у самой пробки, наружная же часть ее изги-

бается под острым углом и соединяется каучуковой трубкой со 2-ой стеклянной трубкой, нижний конец которой изогнут вверх и подводится под газоизмерительную трубку. Колба укрепляется на штативе так, чтобы под нее можно было подвести горелку.

Ход анализа следующий: в колбу наливают 50 *куб. см* насыщенного раствора хлористоводородной соли закиси железа (соль можно употреблять или покупную, или самому приготовить, растворив металлическое железо в соляной кислоте при нагревании) и 50 *куб. см* 10%-й соляной кислоты; колбу закрывают вышеназванной пробкой и содержимое кипятят для удаления из колбы воздуха; когда это будет достигнуто (удален ли весь воздух из колбы, легко узнать, опустив газоотводную трубку в воду: отсутствие пузырьков укажет на полное отсутствие воздуха в колбе), подводят газоотводную трубку под газоизмерительную, наполненную сполна водой и опущенную в сосуд с водою, и постепенно, не прекращая нагревания, вливают в колбу через разделительную воронку исследуемую жидкость, после чего воронку ополаскивают три раза 10%-й соляной кислотой, вливая последнюю также каждый раз в колбу; во избежание прохода воздуха в колбу чрез воронку, последняя никогда не должна быть совсем опоражниваема; образующаяся в колбе окись азота вместе с парами соляной кислоты проходит через газоотводную трубку в газоизмерительную; когда выделение пузырьков и увеличение объема газа в газометрической трубке прекратится, то определение закончено; под газометрическую трубку подводят щипцами тигель и таким образом переносят ее в большой сосуд с дестиллированной водой, а газоотводную трубку подводят под вторую газометрическую трубку и приступают к следующему определению; таких определений, не прибавляя в колбу нового количества хлористого железа, можно сделать такое количество, чтобы общая сумма всей выделившейся окиси азота не превышала 700 *куб. см*, после чего уже колбу приходится заряжать снова.

При описанном способе нельзя узнать количества азотной кислоты прямым определением объема выделившейся окиси азота, так как последняя, хотя и слабо, но все-таки растворима в воде; поэтому каждый раз необходимо рядом с опре-

делениями азотной кислоты в испытуемых веществах определить ее тем же способом и при возможно тех же условиях в известном объеме вполне определенного раствора селитры (обычно в 10 *куб. см* „нормального раствора“: 2,5 *г* $NaNO_3$ в 100 *куб. см жидкости*); *газометрическая трубка* с *окисью* азота, полученной из этого раствора, переносится в тот же сосуд с водой, куда помещены газометрические трубки с окисью азота из испытуемых веществ; когда все они примут температуру воды этого сосуда, измеряют объем окиси азота в каждой из них (при этом необходимо газометрическую трубку установить так, чтобы уровень воды в сосуде и в этой трубке был на одной и той же высоте) и вычисляют содержание азота в исследуемом веществе на основании пропорции:

$$x : N = v : V,$$

где x — искомое содержание азота во всякой навеске исследуемого вещества, N — известное содержание азота во взятой для анализа селитре, v и V — объемы окиси азота, выделенной исследуемым веществом и селитрой.

Способ Schloesing-Wagner'a отличается от вышеописанного тем, что газоизмерительные трубки и ванна, куда они при определении погружаются, наполнены не водой, а 40%-м раствором едкой щелочи; в этом случае, вследствие нерастворимости окиси азота в этом растворе, можно непосредственно объем выделенной исследуемым веществом окиси азота, по приведению его к 0° и к нормальному барометрическому (760 *мм*) давлению (поэтому при этом способе необходимо измерить при отсчете объема температуру и давление), перечислить на весовое количество азота или азотной кислоты (1 *куб. см* окиси азота при этих условиях соответствует 0,000627 *г* азота, или 0,002417 *г* N_2O_5, или 0,003805 *г* $NaNO_3$). Приведение к 0° температуры и нормальному давлению делается по формуле:

$$V_0 = \frac{V(B-f)}{(1+0{,}00367t)\,760},$$

где V_0 — искомый объем, V — измеренный объем, B — высота барометра во время измерения объема, t — температура воды в сосуде, где производится измерение объема окиси азота в газометрических трубках, f — упругость паров воды в воздухе при этой температуре.

При определении величины навески почвы, необходимой для одиночного определения нитратного азота, можно руководствоваться следующими соображениями: в среднем можно считать, что в одном килограмме почвы содержится около 10 *мг* нитратного азота; один миллиграмм азота дает около 1,5 *куб. см* (по приведению к 0° и нормальному давлению) окиси азота; при объеме выделившейся окиси азота около 10 *куб. см*, что соответствует около 6 *мг* нитратного азота, определение можно провести с совершенно достаточной точностью. Таким образом, в среднем на одно определение нитратного азота нужна навеска почвы около 500 *г*; поэтому, считая два параллельных определения, вытяжку следует готовить из 1000 — 1500 *г* почвы. В этом случае, конечно, количество воды при приготовлении вытяжки должно быть не пятерное, а значительно меньше; вполне достаточно брать двойное количество воды. Отфильтрованная определенная часть вытяжки сгущается выпариванием до небольшого объема с прибавлением нескольких кубических сантиметров концентрированного едкого натра или кали (во избежание улетучивания азотной кислоты), переносится в мерную колбу емкостью в 100 или 50 *куб. см*, колба дополняется до черты водою, и отсюда берут части для анализа.

Примечание. Наполнение обычных газоизмерительных трубок едкою щелочью — операция довольно неприятная (удобнее всего это производить таким образом: трубка наполняется щелочью так, чтобы на открытом конце ее получился выпуклый мениск; отверстие прикрывается кусочком фильтровальной бумаги, и трубка быстро переворачивается и опускается в ванну со щелочью); В. Сазанов рекомендует для собирания окиси азота эвдиометры с краном наверху, что позволяет при помощи каучуковой трубки прямо втягивать в них щелочь из ванны (Журн. Оп. Агр. 1906, стр. 381).

Определение аммиака

1. Способ Schloesing'a. Приготовляют из почвы слабосолянокислую вытяжку; Schloesing рекомендует для этого соляную кислоту около 6%; но так как в такой кислоте легко растворимы не только аммонийные соединения почвы, но и амидные, то лучше брать кислоту не выше 1%. На 100 *г* почвы берут 400 *куб. см* такой кислоты, взбалтывают и отфильтровывают.

В соответствующей части фильтрата определяют аммиак отгонкой его в приемник с титрованной кислотой кипячением с прокаленной магнезией ($1^1/_2$ — 2 *г* на 25 *г* почвы). Если в почве содержатся карбонаты, то они предварительно разрушаются соляной кислотою.

2. Метод W. McLean'a и G. W. Robinson'a [1]). 25 *г* почвы помещают в стакан емкостью в 400 *куб. см*. Приливают около 100 *куб. см* 1,0 норм. раствора хлористого натрия, перемешивают и отставляют на полчаса. Прозрачную жидкость сливают через большой фильтр (18,5 *см*) в литровую колбу. Почва снова промывается раствором хлористого натра декантацией, и жидкость сливается через фильтр. Обработка хлористым натром продолжается, пока в колбе не наберется около полулитра жидкости.

Фильтрат перегоняется с избытком окиси магния, и аммиак собирается в приемник с 10 — 15 *куб. см* 0,02 норм. серной кислоты. Перегонка продолжается около получаса (около 150 *куб. см* дестиллата). Свободная серная кислота в приемнике оттитровывается 0,02 норм. раствором едкого натра в присутствии метил-красного, как индикатора.

Приводимые авторами данные показывают, что их метод дает результаты, совершенно сходные с результатами аэрационного метода Matthews'a, и что промыванием 25 *г* почвы 500 *куб. см* 1,0 норм. раствора хлористого натра практически извлекается весь аммиак из почвы. Вот, напр., некоторые из приводимых ими результатов.

Количество аммиачного азота в частях на милл. частей почвы.

Почва	Аэрационный метод	Метод авторов	
		В 1-х 500 *куб. см* фильтрата	Во 2-х 500 *куб. см* фильтрата
1	31,7	31,7 31,7	4,4 4,4
2	10,1	10,1 10,1	1,1 2,1
3	28,3	29,4 28,3	3,3 4,4
4	35,0	38,5 39,1	1,1 1,1
5	159,0	154,0	6.8
6	229,0	223,0	5,6

[1]) *W. McLean* and *G. W. Robinson.* A New Method for the Determination of Ammoniacal Nitrogen in Soils. Journ. of Agric. Sc. V. XIV, 1924, P. IV, стр. 548.

Качественно-количественное определение в водных вытяжках кальция, хлора и серной кислоты.

По большей части в водных вытяжках приходится определять только сухой остаток, щелочность или кислотность (актуальные и титровальные), растворимый гумус, хлор, серную кислоту и кальций. Последние три вещества часто определяются лишь качественно, так как в большинстве почв количества этих веществ очень небольшие. Но качественное обозначение результатов испытания (много, мало, следы и т. п.) очень субъективно и потому сравнивать данные одного аналитика с результатами другого нет никакой возможности.

Для того, чтобы возможно было более полное использование при сравнении различных почв качественных проб, а в месте с тем чтобы не усложнять анализ водных вытяжек количественными определениями, мы производим качественные пробы так, что они дают довольно полное представление о количестве и вместе с тем в значительной степени устраняется элемент субъективности. Предлагаемый способ особенно удобен при массовых водных вытяжках. Состоит он и в следующем.

Для качественно-количественного определения (упрощенное нефелометрическое определение) каждого вещества имеется набор пробирок, по возможности одинакового диаметра, на штативе; для испытания берется в пробирку всегда одно и то же количество вытяжки (5 или 10 *куб. см*), и в каждую пробирку с водной вытяжкой прибавляется реактив, необходимый для качественного испытания, всегда в одном и том же количестве (1 *куб. см*).

Затем, для каждого вещества имеются приготовленные образцовые растворы различной известной концентрации, одновременно с качественной пробой исследуемых водных вытяжек производится качественная проба на то же вещество в образцовых растворах этого вещества, при чем количества этих растворов и количество прибавляемого к ним реактива берутся те же, что и для испытуемых водных вытяжек.

В этом испытании водной вытяжки мы исходим из такой градации содержания в почве воднорастворимых кальция, серной кислоты и хлора:

0,001%; 0,0025%; 0,005%; 0,01%; 0,025%; 0,05%;

Соответственно с этим приготовляется для каждого вещества пять образцовых растворов различных концентраций, соответствующих этому процентному содержанию веществ в почве; если вытяжка готовится при отношении между почвой и водой, как 1 : 5, то в литре образцовых растворов должно содержаться 2 *мг*, 5 *мг*, 10 *мг*, 20 *мг*, 50 *мг* и 100 *мг* исследуемого вещества. Для пробы на хлор приготовляются образцовые растворы хлористого натра; для пробы на серную кислоту — образцовые растворы серной кислоты или гипса, а для пробы на кальций — растворы гипса или хлористого кальция. Количества этих солей на литр раствора даем в нижеследующей таблице.

Процентное содержание в почве	Образцовые растворы для пробы на хлор		Образцовые растворы для пробы на серную кислоту		
	нормальность	количество NaCl в г на литр	нормальность	количество H_2SO_4 в г на литр	количество $CaSO_4$ в г на литр
0,0010	0,000056	0,00328	0,000050	0,00245	0,00366
0,0025	0,000140	0,00819	0,000125	0,00613	0,00850
0,0050	0,000280	0,01638	0,000250	0 001225	0,01700
0,0100	0,000560	0,03276	0,000500	0,02450	0,03660
0,0250	0,001400	0,08190	0 001250	0,06125	0,08500
0,0500	0,002800	0,16380	0,002500	0,12250	0.17000

№№ по порядку	Процентное содержание в почве	Образцовые растворы для пробы на кальций		
		нормальность	количество $CaSO_4$ в г на литр	количество $CaCl_2$ в г на литр
1	0,0010	0,00010	0,0068	0,0055
2	0,0025	0,00025	0,0170	0,0138
3	0,0050	0,00050	0,0340	0,0277
4	0,0100	0,00100	0,0680	0,0555
5	0,0250	0,00250	0,1700	0,1382
6	0,0500	0,00500	0,340)	0,2775

Этим способом можно, таким образом, установить, что содержание в почве исследуемого вещества находится в пределах от 0,05% до 0,025% или от 0,025% и до 0,01% и т. д. Для многих целей этого совершенно достаточно и во всяком случае получаем гораздо больше, чем дают обычные качественные пробы.

Определение реакции почвенных водных вытяжек.

Водные почвенные вытяжки в зависимости от характера почвы могут быть нейтральными, щелочными и кислыми. Щелочность водных вытяжек обусловливается присутствием в них солей сильных оснований и слабых кислот (см. стр. 307); кислотность же — присутствием в них свободных кислот, кислых солей и солей слабых оснований и сильных кислот (напр., хлоридов и сульфатов железа и алюминия, см. стр. 308).

Различают „титровальную" щелочность и „титровальную" кислотность и „актуальвую" щелочность и „актуальную" кислотность.

Под *титровальной щелочностью* водной вытяжки понимается та щелочность вытяжки, которая определяется в ней титрованием кислотой; метод определения титровальной щелочности водных вытяжек, как мы увидим ниже, дает возможность определить всю совокупность солей, вызывающих щелочность вытяжки, а также расчленить эту совокупность на главные составляющие ее соли; а именно, этот метод дает возможность определить, имеются ли в вытяжке и в каком количестве Na_2CO_3, $NaHCO_3$ и $Ca(HCO_3)_2$.

Под *титровальной кислотностью* вытяжки понимают всю совокупность в ней свободных кислот, кислых солей и солей слабых оснований и сильных кислот, выраженную в количестве щелочи, потребном для нейтрализации вытяжки; для разделения этой совокупности на отдельные составляющие ее кислые соединения нет методов; можно только выделить из нее кислотность, вызываемую летучими кислыми соединениями, и дать ей числовое выражение.

Как известно, щелочная реакция растворов вызывается тем, что соединения, дающие эту реакцию в водных раство-

рах, диссоциируя, освобождают гидроксильный ион OH, а кислая реакция вызывается соединениями, освобождающими в водных растворах, также вследствие их электролитической диссоциации, водородный ион. Активно действующими веществами в смысле щелочности являются, именно, гидроксильный ион, а в смысле кислотности — водородный ион. Поэтому концентрация их в водной вытяжке носит название *актуальной щелочности* и *актуальной кислотности* [1]).

В дальнейшем мы изложим сначала методы определения титровальной щелочности и титровальной кислотности, а затем методику определения актуальной реакции вообще так как она одна и та же и для определения концентрации OH′ и для определения концентрации H′.

1. Определение титровальной щелочности водной вытяжки.

Щелочность водных вытяжек из почвы обусловливается присутствием в них карбонатов щелочных и щелочно-земельных металлов и щелочных солей кремневой и органических кислот; для определения щелочности, вызываемой в отдельности каждой из этих групп солей, не существует методов; можно определять только общую щелочность, вызываемую совокупностью этих соединений; вообще говоря, в большинстве почв эта общая щелочность вызывается главным образом карбонатами. Но общую щелочность почвы можно расчленить, с одной стороны, на щелочность, вызываемую нормальными карбонатами (углекислыми щелочами, преимущественно Na_2CO_3; сюда же входит, по всей вероятности, щелочность, вызываемая щелочными солями органических и кремневои кислот), и на щелочность, вызываемую всеми двууглесолями; а с другой стороны, на щелочность, вызываемую углесолями щелочных металлов (сюда же войдет, по всей вероятности, щелочность, вызываемая щелочными

[1]) В проблеме почвенного раствора приходится придавать очень существенное значение знанию концентрации в нем водородного и гидроксильного ионов, так как эти два иона среди всех остальных ионов занимают особое положение как в отношении химических реакций, так и по физиологическому их действию на почвенную флору и по физическому действию на почву.

солями кремневой и органических кислот), и на щелочность, вызываемую щелочно-земельными карбонатами.

По ходу анализа удобнее начинать с определения щелочности, вызываемой нормальными карбонатами.

1. Определение щелочности, вызываемой нормальными карбонатами, или количества иона CO_3

К 25 — 50 *куб. см* водной вытяжки в небольшом стаканчике прибавляют 1—2 капли фенол-фталеина[1]). Если жидкость окрасилась в красный цвет, то это признак присутствия в ней нормальных карбонатов; в этом случае жидкость титруют 0,01 или 0,02 нормальной серной или соляной кислотой до исчезновения окраски. Для большей точности определения конца титрования следует рядом со стаканчиком, в котором производится титрование, поставить такой же величины другой стаканчик с таким же количеством той же вытяжки; оба стаканчика должны стоять на листе белой бумаги; в стаканчик, в который прибавлен фенол-фталеин, приливают по каплям титрованную кислоту до тех пор, пока окраска жидкости в нем не сравняется с окраской жидкости в стаканчике, не содержащем фенол-фталеина.

Так как розовая окраска от фенол-фталеина исчезает тогда, когда весь нормальный карбонат перейдет в двууглекислый согласно уравнению:

$$2\,Na_2CO_3 + H_2SO_4 = 2\,NaHCO_3 + Na_2SO_4,$$

то число *куб. см* истраченной на титрование кислоты (m), умноженное на 2, т.-е. $2m$, будет соответствовать количеству нормального карбоната. Само собою разумеется, что если предполагается производить определение количества нор-

[1]) Приготовление фенол-фталеина: 1 *г* продажного фенол-фталеина растворяют в 100 *куб. см* 96%-го алкоголя.

Фенол-фталеин представляет очень слабо диссоциированную кислоту молекула которой бесцветна, а анион окрашен в интенсивно-красный цвет Поэтому в нейтральной и кислой среде фенол-фталеин бесцветен, а в щелочной, в которой он превращается в соль, а потому заметно диссоциирует, свободные его анионы окрашивают жидкость в красный цвет. По той же причине индикатор этот очень чувствителен даже к самым слабым кислотам; в присутствии следов этих кислот он не диссоциирует и дает бесцветные жидкости. Вследствие большой чувствительности к слабым кислотам двууглекислые соли для него нещелочны, и растворы таких солей он не окрашивает. Появление розовой окраски происходит в щелочных растворах с pH около 8

мальных карбонатов, то необходимо для приготовления вытяжки применять воду, лишенную углекислоты.

2. Определение общей щелочности. В тот же стаканчик с водной вытяжкой от предыдущего определения после прибавления к ней фенол-фталеина, если в вытяжке не оказалось нормального карбоната, или после окончания вышеописанного титрования, если в вытяжке таковой оказался, прибавляют одну-две капли метил-оранжа [1]) и продолжают титровать той же кислотой до появления розовой окраски.

Как и в предыдущем случае, титрование необходимо вести при наличности другого стаканчика, такого же диаметра, с таким же количеством вытяжки и таким же количеством метил-оранжа; оба стаканчика должны стоять на листе белой бумаги; оттенки в жидкостях обоих стаканов до титрования должны быть одинаковы; при титровании нужно сравнивать между собой цвет жидкости в обоих стаканах, и как только оттенок в стакане, в который приливается кислота, изменится по сравнению с оттенком в другом стакане, слегка порозовеет, титрование окончено; при некотором навыке легко улавливается малейшее изменение в оттенке [2]).

---

[1]) Приготовление метил-оранжа: 0.05 *г* индикатора растворяют в 100 *куб. см* воды.

Метил-оранж представляет органическую кислоту значительно более сильную, чем фенол-фталеин; недиссоциированная ее молекула красного цвета, а свободный анион — желтого. Поэтому в кислых растворах, в которых он не диссоциирован, он дает красную окраску, а в нейтральных и щелочных (при малом количестве индикатора) — желтую окраску. Так как метил-оранж довольно сильная кислота, то для уничтожения его диссоциации (т.-е. желтой окраски) к жидкости должно быть прибавлено довольно много водородного иона; поэтому индикатор этот мало чувствителен к слабым кислотам (в том числе к угольной кислоте); необходим большой избыток таких кислот в жидкости, чтобы она окрасилась метил-оранжем в красный цвет. К кислотам же сильным он очень чувствителен.

[2]) Метил-оранж мало чувствителен к углекислоте, но когда ее в водной вытяжке много (в свободном состоянии), то она все-таки оказывает влияние на результат титрования, что прежде всего сказывается на чрезвычайно медленной и постепенной, потому трудно уловимой перемене окраски из желтой в розовую. В этом случае мы прибегаем к удалению свободной углекислоты нагреванием жидкости (до кипения не доводим, чтобы не осел углекислый кальций, так как если это случится, то титрование крайне затягивается) перед концом титрования.

Все количество кислоты, пошедшее на титрование в присутствии фенол-фталеина и метил-оранжа, будет соответствовать общей щелочности взятого количества водной вытяжки: обозначим это количество кислоты через n.

Общая щелочность, как показывает само название, вызывается в почве всеми присутствующими в ней щелочными солями, т.-е. солями слабых кислот и сильных оснований, переходящих в водную вытяжку, и главным образом углекислыми и двууглесолями щелочных и щелочно-земельных металлов. Так как нормальные карбонаты не всегда имеются в щелочных водных вытяжках, а если они и имеются, то количество их тогда во всяком случае значительно меньше, чем двууглекислых карбонатов, и так как, далее, общая щелочность вызывается двууглесолями и щелочных и щелочно-земельных металлов, то эту щелочность правильнее всего выражать в ионе HCO_3', а не в ионе CO_3'' и не в солях.

3. Определение щелочности, вызываемой углекислыми щелочами.

Для этого определения необходимо выделить из водной вытяжки углекислый кальций. По нашим данным, наилучший результат дает следующий способ.

50 *куб. см* вытяжки выпаривается досуха на водяной бане в небольшой платиновой чашечке; не давая чашке остыть, обрабатывают содержимое возможно меньшими порциями горячей воды, не содержащей углекислоты, при помощи стеклянной палочки с каучуковым наконечником, и фильтруют каждый раз раствор через маленький фильтр (7 *см* в диаметре) в стаканчик; для полного растворения щелочных карбонатов и промывания чашки вполне достаточно 10—12 порций воды; кроме того еще ополаскивают два раза фильтр. Чем меньше будет употреблено воды и чем быстрее будет окончено растворение (быстро фильтрующая воронка и хорошо прилаженный фильтр), тем полнее будет отделение щелочных карбонатов от щелочно-земельных. Если вытяжка содержит сравнительно много последних, что будет видно по осадку на фильтре, то собранный фильтрат следует вторично выпарить и т. д.

Иногда при фильтрации получается мутный фильтрат; в таких случаях приходится выпаривать новое количество вытяжки и фильтровать через плотный фильтр; титровать

с мутью же ни в каком случае не следует, так как в ней будут содержаться щелочно-земельные карбонаты.

Полученный фильтрат, содержащий щелочные углесоли, как нормальные, так и двууглекислые, по охлаждении титруется в присутствии метил-оранжа 0,01 или 0,02 норм. кислотой совершенно так же, как при предыдущем определении, до появления розового оттенка. Пусть при этом титровании пойдет *p куб. см* 0,01 или 0,02 нормальной кислоты.

Вычисление различных видов щелочности. На основании трех полученных данных ($2m$, n, p) производят расчет различных видов щелочности для взятого количества вытяжки по следующей схеме:

$$\underbrace{\underbrace{\mathbf{2m}\quad \mathbf{n}}_{n-2m}\quad \underbrace{\quad p}_{\mathbf{n-p}}}_{(n-2m)-(n-p)=\mathbf{p-2m}}$$

Числа $\mathbf{n}$, $\mathbf{2m}$, $\mathbf{p-2m}$, $\mathbf{n-p}$ будут выражать число *куб. см* 0,01 или 0,02 норм. H_2SO_4, отвечающих соответственно: 1) *общей* щелочности, 2) щелочности, вызываемой *нормальными* щелочными карбонатами, 3) щелочности, вызываемой *двууглекислыми щелочными* карбонатами, и 4) щелочности, вызываемой *двууглекислыми кальциями*, — все для взятого количества водной вытяжки. Для перевода этих чисел в соответствующие ионы помножают n, $p-2m$, $n-p$, если применялась 0,01 нормальная кислота, на 0,00061 (ион HCO_3), а $2m$ — на 0,0003 (ион CO_3); для перевода же в соответствующие соли, $2m$ помножают на 0,00053 (Na_2CO_3), $p-2m$ на 0,00084 ($NaHCO_3$) и $n-p$ на 0,00081 [$Ca(HCO_3)_2$].

Пример. Пусть при титровании 50 *куб см* водной вытяжки пошло кислоты 0,02 нормальной:

1) с фенол-фталеином (m) — 2,5 *куб. см*;

2) с фенол-фталеином и с метил-оранжем вместе (n) — 19,0 *куб. см*;

3) с метил-оранжем после выпаривания (p) — 15,0 *куб. см*.

Тогда:

а) общая щелочность (n) будет равна 19,0 *куб. см*, 0,02 н. H_2SO_4 или $0{,}00122 \times 19$ *г* HCO_3',

b) щелочность от нормальных карбонатов ($2m$) будет равна $2{,}5 \times 2$ *куб. см* 0,02 н. H_2SO_4 или $0{,}00060 \times 5$ *г* CO_3'';

c) щелочность от двууглекислых щелочных карбонатов ($p - 2m$) будет равна $15{,}0 - 5 = 10$ *куб. см* 0,02 н. H_2SO_4, или $0{,}00122 \times 10$ *г* HCO_3';

d) и щелочность от двууглекислых щелочно-земельных карбонатов ($n - p$) будет равна $19 - 15 = 4$ *куб. см* 0,02 н. H_2SO_4, или $0{,}00122 \times 4$ *г* HCO_3'.

Примечание 1. Определение щелочности представляет особый интерес в солонцах и вообще солонцеватых почвах (т.-е. в почвах или в горизонтах почвы, содержащих в поглощающем комплексе натрий). Но здесь особенно необходимо иметь в виду условность получаемых результатов, их зависимость от продолжительности и способа хранения образцов в лаборатории, от соотношения между почвой и водой при приготовлении водных вытяжек, от времени взаимодействия между почвою и водою (вытяжки из солонцов фильтруются очень медленно и неодинаково медленно у различных солонцов, а этот промежуток времени может отразиться на щелочности). Особенно сильно все это сказывается в тех солонцах, в которых содержатся щелочно-земельные карбонаты и где поэтому при взаимодействии между почвою и водою идет усиленный обмен поглощенного натрия на щелочно-земельные металлы карбонатов с образованием соды; здесь, напр., более продолжительная фильтрация вытяжки легко может отразиться повышением содержания соды, так как, вследствие доступа углекислоты воздуха, вместо прореагировавшего с почвою двууглекислого кальция получается в растворе новое его количество, а значит и новое количество соды и т. д.

Примечание 2. Вытяжки из солонцеватых почв очень часто бывают интенсивно окрашены гуматами; для определения щелочности приходится тогда брать малые количества и разбавлять их водою для титрования. Щелочность, обусловливаемую нормальными карбонатами, в этом случае можно определить достаточно точно; общую же щелочность определить с большей или меньшей точностью не удается. Общую щелоч-

ность, $Ca(HCO_3)$ и $NaHCO_3$, можно в этом случае определять, выпарив вытяжку и прокалив (при возможно низкой t°) остаток; при этом только необходимо иметь в виду, что при таком ходе анализа определяется и вся та сода, которая должна возникнуть из натрия, связанного с гуматами и кремнекислотой, находящимися в вытяжке. Такое определение во всяком случае может представлять интерес и помимо вышеописанного.

2. Определение титровальной кислотности водной вытяжки.

Необходимо строго различать понятия „кислотность почвы“ и „кислотность водной вытяжки“ из почвы. Кислотность вытяжки вызывается присутствием в почве водорастворимых кислых солей и кислот; но почва может и не содержать таковых (тогда вытяжка ее будет или нейтральной, или щелочной) и быть вместе с тем кислой, вследствие присутствия в ней нерастворимых в воде кислых солей и кислот в коллоидальном распылении, что обусловливает возможность реакции между этими соединениями и индикаторами; о качественном и количественном испытании почвы на такую кислотность или, как мы ее называем, на степень ненасыщенности почвы основаниями, см. стр 250.

Кислотность водной вытяжки обусловливается содержанием в ней, во-1-х, свободной углекислоты, а во-2-х, свободных или не вполне насыщенных органических кислот. Пока нет более или менее точного химического способа определения кислотности вследствие обычно ничтожной ее величины и влияния на результат титрования других растворенных в вытяжке соединений.

1. Определение общей кислотности. К 50 — 100 *куб. см* вытяжки прибавляют каплю фенол-фталеина и титруют 0,01 норм. раствором едкого барита до появления красной неисчезающей окраски. Общая кислотность водной вытяжки выражается в *куб. см* соответствующей щелочи, потраченных на титрование, по перечислению на 100 *г* почвы, или в эквивалентном количестве кислоты.

2. Определение кислотности, вызываемой присутствием в водной вытяжке нелетучих свободных органических кислот и ненасыщенных соединений.

50 — 100 *куб. см* водной вытяжки кипятят для удаления свободной углекислоты и других летучих кислот, пока в стаканчике не останется около $^3/_4$ прежнего объема жидкости; прибавляют каплю фенол-фталеина и титруют горячую жидкость 0,01 норм. раствором $Ba(OH)_2$ до появления неисчезающей красной окраски. Израсходованный объем $Ba(OH)_2$ переводят на 100 *г* почвы и кислотность выражают в *куб. см* 0,01 норм. щелочи (или кислоты), соответствующей 100 *г* почвы.

Примечание. Имеются в литературе указания, что в некоторых случаях кислотность вытяжки после кипячения увеличивается.

3. Определение кислотности, вызываемой CO_2.

Для получения кислотности, вызываемой свободной CO_2, из объема $Ba(OH)_2$, потраченного при первом определении, вычитают объем его, потраченный при втором определении; умножив полученный объем на 0,00022 [1 *куб. см* 0,01 норм. $(BaOH)_2$ соответствует 0,00022 *г* CO_2], получим содержание в водной вытяжке CO_2.

Примечание. Вместо едкого барита можно применять для титрования едкий калий или едкий натр, но *непременно содержащие хлористый барий во избежание* содержания в этих растворах углекислых солей калия или натра, так как в противном случае титрованием будут получаться преуменьшенные данные: фенол-фталеин окрасит титруемую жидкость не тогда, когда весь углекислый калий перейдет в соли имеющихся в вытяжке кислот, а когда половина его даст еще только двууглекислый калий.

Иногда при титровании водных вытяжек наблюдается такое явление, которое приводит в смущение аналитика: водная вытяжка титруется и кислотою (в присутствии метилоранжа) и щелочью (в присутствии фенол-фталеина), и в обоих случаях количества потраченной кислоты и щелочи больше тех величин, какие отвечают пределам точности методов, так что выходит, что вытяжка одновременно и кисла и щелочна. Явление объясняется свойствами применяющихся индикаторов и не только не создает какой-

либо неопределенности, как это может казаться с первого взгляда, но, наоборот, позволяет глубже проникнуть в природу соединений, обусловливающих это явление.

Пусть исследуемая вытяжка будет в отношении фенолфталеина кисла (не окрашивается при его прибавлении и требует для появления окраски некоторого количества щелочи); тогда в отношении к метил-оранжу могут наблюдаться три случая.

1) Вытяжка по отношению метил-оранжа нейтральна, т.-е. для перевода желтой окраски в розоватую требуется 1 — 2 капли серной кислоты; из таковых показаний фенолфталеина и метил-оранжа следует, что вытяжка кисла вследствие присутствия в ней каких-либо слабых кислот (свободной углекислоты, слабых органических кислот) или кислых солей слабых многоосновных кислот (напр., NaH_2PO_4).

2) Вытяжка по отношению метил-оранжа кисла, т.-е. окрашивается им в розоватый цвет; тогда нужно заключить, что в вытяжке могут присутствовать какие-либо более сильные кислоты (минеральные или органические, или кислые соли их). Титрование с тем и с другим индикатором дает возможность в этом случае получить представление о сравнительном количестве той и другой групп кислот в общей кислотности вытяжки.

3) Вытяжка по отношению к метил-оранжу щелочна (для перехода желтой окраски в розоватую требуется некоторое количество кислоты); в этом случае в вытяжке мы имеем, кроме слабой свободной кислоты (на что указывает кислотность с фенол-фталеином), еще кислые соли слабой кислоты и щелочных или щелочно-земельных оснований; такая вытяжка будет в сущности нейтральна к метил-оранжу, как индикатору, нечувствительному к слабым кислотам, а тем более к кислым солям слабых кислот (что и обнаружилось бы, если бы метил-оранж сообщал жидкости нейтральной иной цвет, нежели щелочной жидкости), но прибавление к ней серной кислоты до тех пор не вызовет порозовения метил-оранжа, пока все количество щелочных или щелочно-земельных металлов, находящихся там в виде кислых солей слабой кислоты, не перейдет в сернокислые соли, так как освобождающаяся при этом слабая кислота не действует на метил-оранж; только после этого

прибавленные еще 1—2 капли серной кислоты вызовут порозовение; таким образом в этом случае титрование щелочью с фенол-фталеином даст нам количество свободной слабой кислоты, а титрование кислотой с метил-оранжем — количество щелочных или щелочно-земельных металлов, связанных в вытяжке со слабой кислотой. Титрование в этом случае достаточно прокипяченной вытяжки с фенол-фталеином даст возможность решить вопрос, имеем ли мы тут дело с летучими слабыми кислотами, или с нелетучими, или с теми и другими вместе. Поясню этот случай на следующем наиболее простом примере: очень часто водные вытяжки из образцов почв, содержащих щелочно-земельные карбонаты и богатых вместе с тем органическими веществами, без предварительного кипячения показывают с фенол-фталеином и метил-оранжем только-что описанное явление: они кислы в отношении первого и щелочны в отношении второго; с фенол-фталеином здесь титруется свободная углекислота вытяжки, а с метил-оранжем — двууглесоли щелочно-земельных металлов с переводом их в соли той кислоты, которой вытяжка титруется. Ясно, что такое же отношение к этим индикаторам вытяжка будет проявлять и тогда, когда она будет содержать иные, нежели CO_2, слабые кислоты.

3. Определение актуальной реанции водной вытяжки, или определение концентрации в вытяжке водородного и гидроксильного ионов.

Иначе это определение называется определением величины pH. И вот почему.

Чистая вода нейтральна, а вместе с тем она, хотя и очень слабо, диссоциирована на ионы H' и OH', но концентрация того и другого одинакова.

Если через $[H']$ обозначить концентрацию водородного иона в воде (число грамм-ионов его в 1 литре воды), через $[OH']$ — концентрацию гидроксильного иона в воде и через $[H_2O]$ число грамм-молекул недиссоциированной воды, то, на основании закона действия масс, в состоянии равновесия в воде будет иметь место следующая зависимость:

$$\frac{[H'] \cdot [OH']}{[H_2O]} = \text{постоянной величине.}$$

Так как электролитическая диссоциация воды крайне ничтожна, и потому число диссоциированных молекул в воде крайне мало, то будет ли их несколько больше, или несколько меньше,—число недиссоциированных молекул воды, количество которых несоизмеримо больше количества распавшихся молекул, может считаться постоянным. Поэтому можно написать:

$$[H^{\cdot}] \cdot [OH'] = \text{постоянная величина } k_в \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (1).$$

Постоянная величина $k_в$ носит название константы диссоциации воды.

Это уравнение справедливо не только для чистой, нейтральной воды; оно остается в силе и для всех водных растворов как нейтральных, так и кислых и щелочных, если только t° остается постоянной, так как константа меняется только с изменением температуры. Вот ее величина для различных температур [1]):

t°	$k_в$	t°	$k_в$
16	$0{,}63 \times 10^{-14}$	23	$1{,}10 \times 10^{-14}$
17	$0{,}68 \times 10^{-14}$	24	$1{,}19 \times 10^{-14}$
18	$0{,}74 \times 10^{-14}$	25	$1{,}27 \times 10^{-14}$
19	$0{,}79 \times 10^{-14}$	26	$1{,}38 \times 10^{-14}$
20	$0{,}86 \times 10^{-14}$	27	$1{,}50 \times 10^{-14}$
21	$0{,}93 \times 10^{-14}$	28	$1{,}62 \times 10^{-14}$
22	$1{,}01 \times 10^{-14}$	29	$1{,}76 \times 10^{-14}$

Если к нейтральной воде, в которой концентрация водородного иона всегда равна концентрации гидроксильного иона, приливать постепенно кислоты или щелочи, то в первом случае концентрация водородного иона будет постепенно возрастать, а концентрация гидроксильного иона соответственно понижаться так, что все время будет сохраняться соотношение (1), т.-е. произведение концентраций этих ионов будет оставаться постоянным (если только при этом t° не изменяется); во втором случае будет повышаться постепенно концентрация гидроксильного иона, а концентрация водородного иона будет падать, но опять таким

[1]) *L. Michaelis.* Die Wasserstoffionenkonzentration. T. I, стр. 33. Berlin, 1922.

образом, что произведение этих концентраций будет постоянно.

Из приведенной таблицы величин $k_в$ при различных t° видно, что около 22° константа диссоциации воды равна 10^{-14} и уравнение равновесия для этой t° принимает следующий вид:

$$[H^{\cdot}] \cdot [OH'] = 10^{-14} \quad \ldots\ldots\ldots \quad (2).$$

А так как в нейтральной воде $[H^{\cdot}] = [OH']$, то это уравнение может быть написано еще такими способами:

$$[H^{\cdot}]^2 = 10^{-14}, \text{ или } [H^{\cdot}] = 10^{-7}, \text{ или } \log [H^{\cdot}] = -7,$$

$$\text{или } -\log [H^{\cdot}] = 7$$

$$\text{и } [OH']^2 = 10^{-14}, \text{ или } [OH'] = 10^{-7},$$

$$\text{или } \log [OH'] = -7, \text{ или } -\log [OH'] = 7.$$

Величины $-\log [H^{\cdot}]$ и $-\log [OH']$ S. Sörensen назвал *водородным* и *гидроксильным показателями* и обозначил их символами $P_н$ и $P_{он}$.

Clark вместо них ввел более удобные в типографском отношении символы pH и pOH; ими мы в дальнейшем и будем пользоваться.

Таким образом:

$$pH = -\log [H^{\cdot}] = \log \frac{1}{[H^{\cdot}]},$$

т.-е. pH *есть логарифм концентрации водородного иона с обратным знаком,* или *логарифм единицы, деленной на эту концентрацию.*

$$pOH = -\log [OH'] = \log \frac{1}{[OH']},$$

а pOH *есть логарифм концентрации гидроксильного иона с обратным знаком,* или *логарифм единицы, деленной на эту концентрацию.*

Из уравнения (2) имеем:

$\log [H^{\cdot}] + \log [OH'] = -14$ или $-\log [H^{\cdot}] + (-\log [OH']) = 14$;

вводя в последнее уравнение выше приведенные символы, получим:

$$pH + pOH = 14 \quad \ldots\ldots\ldots \quad (3),$$

т.-е. *в жидкости всегда при t° около 22° сумма водородного и гидроксильного показателей равна 14.*

Водородный и гидроксильный показатели так же хорошо характеризуют кислотные и щелочные свойства, как и самые величины концентраций водородного и гидроксильного ионов, а вместе с тем, во-первых, с ними легче оперировать, а, во-вторых, методы определения концентрации водородного иона дают непосредственно величины водородного показателя, а не концентрации, поэтому вместо величины концентрации водородного иона дается обычно величина pH; и именно она, а не pOH: во-первых, потому, что, зная величину pH, легко найти и величину pOH — на основании зависимости (3) $pOH = 14 - pH$; а, во-вторых, потому, что, как уже указано, методы определения дают эту, именно, величину. Поэтому, когда хотят охарактеризовать актуальную реакцию раствора, приводят величину pH.

Из вышеизложенного видно, что:

при нейтральной реакции $pH = 7$;
„ кислой „ $pH < 7$;
„ щелочной „ $pH > 7$.

Зная pH, легко найти и $[H^{\cdot}]$, так как

$$[H^{\cdot}] = 10^{-pH}.$$

В нижеследующей таблице приводим величины pH в целых числах и им соответствующие величины pOH, $[H^{\cdot}]$ и $[OH']$. Последние две величины в грамм-эквивалентах на литр:

pH	0	1	2	3	4	5
pOH	14	13	12	11	10	9
$[H^{\cdot}]$	10^{-0}	10^{-1}	10^{-2}	10^{-3}	10^{-4}	10^{-5}
$[OH']$	10^{-14}	10^{-13}	10^{-12}	10^{-11}	10^{-10}	10^{-9}
	кислая реакция					

Зная величину pH, нетрудно найти соответствующую ей концентрацию водородного иона в грамм-ионах его на один литр жидкости, т.-е. $[H^{\cdot}]$.

Пусть, напр., $pH = 8{,}3$; это значит, что $\log [H^{\cdot}] = -8{,}3$; т.-е. $[H^{\cdot}] = 10^{-8{,}3}$. Чтобы избавиться от дробного показателя, поступают так:

$$\log [H^{\cdot}] = -8{,}3 = -8{,}3 + 1 - 1 = -9 + 0{,}7 = \log x + \log y = \log (x \cdot y);$$

откуда $[H^{\cdot}] = x \cdot y$. Так как $\log x = -9$, то $x = 10^{-9}$, а $\log y = 0{,}7$, то $y = 5$ (по таблицам). Таким образом имеем $[H^{\cdot}] = 5\ 10^{-9}$, т.-е. в литре жидкости содержится $\frac{5}{10^9} = 0{,}000000005$ г $H^{\cdot}$.

Если жидкость неитральна, то при t° около 22° pH = 7, значит $[H^{\cdot}] = 10^{-7}$, т.-е. один литр чистой воды при этой температуре содержит $\frac{1}{10^7} = 0{,}0000001$ г $H^{\cdot}$.

При 18° в нейтральной жидкости pH = 7,07, отсюда $\log [H^{\cdot}] = -7{,}07 = -8 + 0{,}93$, а так как -8 есть $\log (10^{-8})$, а $0.93 = \log (8{,}5)$, то, значит, концентрация водородного иона в нейтральной воде равна $8{,}5\ 10^{-8}$, или 0,000000085 г на один литр.

Обратная задача Пусть $[H^{\cdot}] = 6\ 10^{-3}$, тогда pH = $= -\log (6\ 10^{-3}) = -\log 6 - \log 10^{-3} = -0{,}78 + 3 = 2{,}22$.

Кислотность и щелочность почвенных растворов во многих почвах обусловливается содержанием в них соответственно углекислоты или углекислого кальция. Мы приведем здесь две таблицы, заимствованные нами из книги

7	8	9	10	11	12	13	14
7	6	5	4	3	2	1	0
10^{-7}	10^{-8}	10^{-9}	10^{-10}	10^{-11}	10^{-12}	10^{-13}	10^{-14}
10^{-7}	10^{-6}	10^{-5}	10^{-4}	10^{-3}	10^{-2}	10^{-1}	10^{-0}
нейтральн	щелочная реакция						

P. Wiegner'a „Anteilung zum quantitativen agrikulturchemischen Praktikum“ (Berlin, 1926, стр. 152 и 154), дающие содержание CO_2 и $CaCO_3$ в воде в зависимости от содержания CO_2 в воздухе, а также соответствующие величины pH. Эти данные могут быть полезны при различных почвенных исследованиях.

Растворимость CO_2 в воде и pH этих растворов.

Содержание CO_2 в воздухе		Содержание CO_2 в 1000 *куб. см* воды в *г*	pH	Примечания
объемн. % 18°	выраж. в атм. 18°	18°		
0,03	0,0003	0,00054	5,72	Нормальное содержание CO_2 в атмосферном воздухе
0,30	0,0030	0,00540	5,22	Среднее содержание CO_2 в почвенном воздухе
1,00	0,0100	0,01790	4,95	Высокое содержание CO_2 в почвенном воздухе
10,00	0,1000	0,1787	4,45	
100,00	1,0000	1,7870	3,95	Вода, насыщенная CO_2 при давлении ее, равном 1 атм.

При 16° зависимость между pH и давлением P углекислоты, вычисленным в атмосферах, выражается уравнением

$$pH = 3{,}939 - {}^1/_2 \log P.$$

Растворимость $CaCO_3$ и pH его растворов в присутствии CO_2

Содержан. CO_2 воздуха, выраженное в		Грамм $CaCO_3$ в литре по		pH	Примечания
объемн. %%	атмосф.	Шлезингу	Вигнеру		
0,00	0,0000	0,0131	0,0131	10,23	Растворим. в чистой воде
0,03	0,0003	0,0634	0,0627	8,48	В воде со средним содержанием CO_2
0,30	0,0030	0,1334	0,1380	7,81	В воде со средним содержанием CO_2
1,10	0,0100	0,2029	0,2106	7,47	В воде с высоким содержанием CO_2
10,00	0,1000	0,4700	0,4689	6,80	
100,00	1,0000	1,0986	1,0577	6,13	В водных растворах, насыщенных CO_2 при атмосф. давлении ее

В растворах углекислого кальция зависимость между pH и давлением P углекислоты, вычисленным в атмосферах выражается следующим уравнением:

$$pH = 7{,}47 - {}^2/_3 \log P.$$

Колориметрическое определение pH помощью штандартных растворов.

Мы здесь опишем два метода колориметрического определения pH, а именно, метод Sörensen'a - Clark'a — определение помощью буферных штандартных растворов—и метод L. Michaelis'a — определение с помощью штандартных небуферных растворов.

Основной принцип обоих методов—один и тот же. Приготовляется штандартная шкала растворов с постепенно возрастающей величиной pH и с возможно меньшими интервалами между pH двух соседних звеньев шкалы [1]), окрашенная соответствующими индикаторами в цвета, зависящие от величины pH; в испытуемом растворе, возможно в тех же условиях, вызывается соответствующим индикатором окраска, обусловливаемая величиной pH этого раствора, и сравнивается с окраской штандартных растворов. Величина pH испытуемого раствора будет находиться между величинами pH тех двух соседних штандартных растворов, между которыми по окраске можно будет поместить испытуемый раствор.

A. Метод буферных штандартных растворов Sörensen'a - Clark'a.

Метод был разработан Sörensen'ом [2]) и получил широкое практическое применение, благодаря применению к нему Clark'ом сравнительно простых буферных смесей и синтезированию им совместно с Lubs'ом ряда индикаторов сульфофталеиновой группы, оказавшихся по своим свойствам очень пригодными для колориметрического определения pH.

Для колориметрического определения pH необходимы штандартные смеси и соответствующие индикаторы. Начнем с последних.

---

[1]) Общеприняты интервалы в 0,2 pH.

[2]) Указатель литературы можно найти в книге *W. Clark'a*. „The Determination of Hydrogen Ions", 2 изд., Baltimore, 1923.

Индикаторы для колориметрического определения pH по Sörensen'y-Clark'y.

Известен целый ряд индикаторов на кислотность и щелочность, изменяющих свою окраску при переходе жидкости из кислой в щелочную и обратно. Вообще говоря, изменение окраски таких индикаторов происходит не точно в нейтральном пункте жидкости, не тогда, когда pH жидкости равно при 22°—семи, а уже в несколько кислой (при pH меньше 7) или несколько щелочной среде (при pH больше 7). В этом отношении все известные индикаторы могут быть расположены в ряд, начиная с индикатора, цвет которого изменяется при наименьшем pH, и кончая таким, цвет которого меняется при наибольшем pH. Так, по таблице индикаторов у Kolthoff'a [1]), такими крайними членами являются метил-виолет (перемена цвета при pH около 1,0) и нитрамин (перемена цвета при pH около 12,0); остальные индикаторы в этом отношении занимают промежуточные места; метил-оранж, напр., меняет окраски при pH около 4, а фенол-фталеин при pH около 9.

Затем переход цвета индикатора от цвета, характерного кислой среде, в цвет, характерный щелочной среде, происходит не сразу, а постепенно; то же самое при изменении щелочной реакции в кислую; в том и другом случае необходим некоторый избыток щелочи (иона OH) или кислоты (иона H) в жидкости, чтобы она окрасилась индикатором в характерный цвет. Иначе говоря, величина pH в жидкости, при которой жидкость эта окрашивается данным индикатором в характерный для кислоты цвет, вообще не совпадает с величиной pH, при которой данный индикатор вызывает в жидкости характерный для щелочи цвет; между двумя этими величинами pH существует некоторый промежуток, интервал, носящий название *области перехода данного индикатора*; величина этого интервала у различных индикаторов различная: у одних меньше, у других больше; так, напр., для метил-оранжа (при 3 — 5 каплях 1%-го индикатора на 10 *куб. см* жидкости) область перехода лежит между pH 3,1 — 4,4, т.-е. при указанных условиях харак-

[1]) *J. M. Kolthoff.* Der Gebrauch von Farbindicatoren, 3 изд. Berlin, 926, стр. 274.

Область перехода и область применимости (pT) главнейших индикаторов, применяющихся в методах нейтрализации. Схема Kolthoff'a.

pT												
3	Красный	Желтый	Тропеолин	1,3	3,2	Красный	Желтый	Тимол синий	1,2	2,8		
3—4	Бесцветн.	Желтый	β - динитрофенол	2,4	4,0	Красный	Желтый	Диметил желтый	2,9	4,0	Красный	Оранжевый
											Метил оранжевый	3,1	4,4
	Желтый	Пурпуровый	Бромфенол синий	3,0	4,6							
4—5 } 5—6 }	Желтый	Фиолетов.	Ализарин — Na	3,7	5,2	Желтый	Синий	Бромкрезол синий	4,0	5,6	Красный	Желтый
											Метил красный	4,4	6,2
	Красный	Синий	Лакмонд	4,4	6,4							
5—6	Желтый	Пурпуров.	Бромкрезол пурпуров.	5,2	6,8	Желтый	Красный	Хлорфенол красный	5,4	6,8	Желтый	Синий
											Бромтимол синий	6,2	7,6
	Бесцветн	Желтый	p - нитрофенол	5,0	7,0	Красный	Синий	Азолитмин	5,0	8,0		
7—8	Желтый	Красный	Фенол красный	6,8	8,0	Красный	Желтый	Нейтрал красный	6,8	8,0	Желтый	Красный
											Розоловая кислота	6,8	8,0
	Желтый	Красный	Крезол красный	7,2	8,8	Розовый	Зеленый	α- нафтол-фталеин	7,3	8,7		
8—9	Бесцветн	Красный	Фенол-фталеин	8,0	10,0	Желтый	Синий	Тимол синий	8,0	9,6	Желтый	Роз.-красный
											Тропеолин 000	7,6	8,9
9—10	Желтый	Синий	α- нафтол бензеин	9,0	11,0	Бесцветн.	Синий	Тимол-фталеин	9,4	10,6		
10—11	Желтый	Лиловый	Ализарин желтый	10,0	12,0	Желтый	Оранж.-коричн.	Салицил желтый	10,0	12,0		
11	Желтый	Оранж.-коричн.	Тропеолин 0	11,0	13,0	Бесцветн.	Оранж.-коричн.	Нитрамин	11,0	13,0		

терная для кислоты окраска жидкости (красная) полностью развивается в жидкости тогда, когда в ней водородный ион содержится в количестве, соответствующем pH, начиная с 3,1 и ниже; характерная же окраска для щелочной жидкости полностью развивается лишь тогда, когда величина pH достигнет 4,4 (т.-е. когда жидкость еще кислая). Область перехода фенол-фталеина еще больше: между pH 8,2 и 10,0.

На стр. 363 мы приводим схему Kolthoff'a [1]), очень удобную для общего обзора главнейших индикаторов, применяющихся в методах нейтрализации. В ней даются: цвет кислой и щелочной формы индикатора, область перехода и „область применения" pT (или „показатель титрования"), выраженная в pH, под которой понимается следующее. Когда имеют дело с такими веществами (слабые кислоты или слабые основания), которые трудно точно оттитровывать, то определяют их количество приливанием такого количества титровального раствора, при которой pH достигает величины, теоретически соответствующей нейтральному пункту; эта величина pH обозначается через pT и представляет наиболее подходящую для каждого данного индикатора область применения.

В то время как для ацидиметрического и алкалиметрического объемного анализа необходимо применять индикаторы, изменение цвета которых совершается вблизи точки, pH которой равен 7, а область перехода возможно узкая, для колориметрического определения pH наиболее пригодны, наоборот, индикаторы с возможно широкой областью перехода; далее, так как область перехода даже у индикаторов с наиболее широкой такой областью занимает лишь небольшую часть всей гаммы возможной величивы pH (от 0 до 14), то, очевидно, для колориметрии pH необходима целая серия индикаторов. Наконец, очень существенным условием хорошего индикатора для определения pH является красочность даваемых им тонов в пределах области его перехода.

Индикаторы Clark'a более, чем остальные, удовлетворяют этим условиям.

В нижеследующей таблице мы приводим эти индикаторы с указанием их химического названия, их обиходного

[1]) *J. Kolthoff.* Die Massanalyse. Teil 1, 1927, стр. 91.

названия по-немецки (в скобках — по-английски), области их величин pH, для которой каждый из них применим, окраски при переходе от низшего предела pH к высшему и концентрацию каждого из этих индикаторов, при которой они употреблялись.

Индикаторы Clark'a и Lubs'a для колориметрического определения pH.

Химическое название	Обиходное название	Концентрация применяющ. раствора в %	Окраска при переходе кислоты в щелочь	Область pH, для которой применим индикатор
Thymolsulfophtalein [1]) . .	Thymolblau (-blue)	0,04	Красная — желтая	1,2—2,8
Tetrabromphenolsulfophtalein	Bromphenol blau (-blue)	0,04	Желтая — синяя	3,0—4,6
o-Carboxybenzol-azo-dimethylanilin	Methylrot (-red)	0,02	Красная — желтая	4,4—6,0
Dibrom-o-kresolsulfophtalein	Bromkresol-purpur (-purple)	0,04	Желтая — пурпуровая	5,2—6,8
Dibromtrymolsulfophtalein	Bromthymol-blau (blue)	0,04	Желтая — синяя	6,0—7,6
Phenolsulfophtalein . . .	Phenolrot (-red)	0,02	Желтая — красная	6,8—8,4
o-Kresolsulfophtalein . .	Kresolrot (-red)	0,02	Желтая — красная	7,2—8,8
Thymolsulfophtalein [1]) . .	Thymolblau (-blue)	0,04	Желтая — синяя	8,0—9,6
o-Kresolphtalein	Kresolphtalein	0,02	Бесцветн. — красная	8,2—9,8

[1]) Этот индикатор применяется для двух областей pH: сильно кислой (1,2—2,8) и сильно щелочной (8,0—9,6); дело в том, что заголовок 4 столбца таблицы не вполне точен; перемена окраски имеется в виду в этом столбце при переходе жидкости от низшего предела pH до высшего; для индикаторов 2, 3, 4, 5, 6, 7 и 9 окраски при крайних пределах pH, данных в таблице, сохраняются и при дальнейшем увеличении или уменьшении pH; у тимолблау же желтая окраска при pH 2,8 не есть еще окончательная; она, начиная примерно с pH 8,4, постепенно переходит в синюю, которая при pH 9,8 достигает максимальной силы.

Приготовление индикаторов Clark'a и Lubs'a. Приготовляют сначала концентрированные растворы, для чего 0,1 *г* индикатора растирают в агатовой ступке со следующими количествами 0,05 норм. раствора едкого натрия:

Thymolblau	4,3 *куб. см*	0,05 н.	Na OH
Bromphenolblau	3,0 „ „	0,05 „	„
Methylrot	7,4 „ „	0,05 „	„
Bromkresolpurpur . . .	3,7 „ „	0,05 „	„
Bromthymolblau . . .	3,2 „ „	0,05 „	„
Phenolrot	5,7 „ „	0,05 „	„
Kresolrot	5,3 „ „	0,05 „	„

Когда наступит полное растворение, то разводят дестил. водой до 25 *куб. см.*

Эти концентрированные растворы (0,4%) индикаторов могут сохраняться неопределенное время (защита от света), а для непосредственного употребления из них готовятся более слабые водные растворы указанных в таблице концентраций (стр. 365). Их удобнее всего держать в стклянночках оранжевого стекла с притертыми пипетками и хранить в темном месте.

Буферные смеси.

Мы видели, что шкала растворов, окрашенных соответствующими индикаторами, для колориметрического определения pH должна состоять из ряда звеньев с постепенно возрастающей величиной pH и с интервалами между величинами pH в двух соседних звеньях в 0,2. Казалось бы, самым простым способом изготовления такой шкалы было бы приготовить растворы, напр., соляной кислоты, постепенно убывающей концентрации до нейтрального пункта, т.-е. до pH7, а затем отсюда — растворы, напр., едкого натра все возрастающей концентрации. Этого можно было бы достичь или постепенным разведением водою концентрированных растворов HCl и NaOH, или же постепенной частичной нейтрализацией соляной кислоты и едкого натра. Но на деле оба эти приема невозможны.

Возьмем, напр., соляную кислоту; 0,1 норм. раствор ее можно считать уже полностью диссоциированным на $H^{\cdot}$ и Cl'; поэтому концентрация водородного иона $[H^{\cdot}]$ и ве-

личина pH в таком растворе и в растворах, получаемых из него путем разведения, будут:

0,1 н.	HCl	$10^{-1}[H^{\cdot}]$	1 pH
0,01	„	10^{-2} „	2 „
0,001	„	10^{-3} „	3 „
0,0001	„	10^{-4} „	4 „
0,00001	„	10^{-5} „	5 „
0,000001	„	10^{-6} „	6 „
0,0000001	„	10^{-7} „	7 „

Мы видим, что концентрация водородного иона в растворах сильных кислот, начиная с того разведения, при котором имеется уже полная диссоциация и ниже, убывает пропорционально разведению. Очевидно, то же самое будем иметь, если понижение концентрации водородного иона в растворах соляной кислоты будет вызываться не разведением ее водой, а постепенной нейтрализацией едким натром; здесь также концентрация $H^{\cdot}$ будет падать пропорционально уменьшению в растворе количества свободной кислоты, так как образующийся при нейтрализации хлористый натрий не может в таких растворах соляной кислоты, в которых происходит полная диссоциация кислоты, понижать, в силу общности аниона, степени этой диссоциации, а значит он не будет влиять и на концентрацию $H^{\cdot}$ и на величину pH. Ясно, что при приготовлении штандартных растворов pH из сильных кислот или сильных щелочей в пределах величин pH, приближающихся к 7, потребовалось бы такое громадное разбавление, которое не может быть произведено с той точностью, какая потребна в данном случае. Смеси, состоящие из воды и сильной кислоты или щелочи, как в отсутствии их солей, так и в присутствии их, не обладают способностью понижать диссоциацию при разведении, не обладают способностью понижать концентрацию $H^{\cdot}$, а значит и величину pH, в большей мере, чем они понижаются от самого разведения; это, как говорят, небуферные смеси; это смеси, не содержащие буферных веществ.

То же самое получится, если брать для приготовления штандартных растворов слабую кислоту и слабую щелочь и разводить их водой; при этом падение концентрации $H^{\cdot}$, будет происходить лишь несколько медленнее, чем сте-

пень разведения (так как с каждым разведением у слабых кислот и слабых щелочеи повышается степень диссоциации), но не настолько, как это нужно для приготовления штандартных растворов.

Иное дело, когда вместе со слабой кислотой или со слабой щелочью присутствует в растворе их соль; напр., вместе с уксусной кислотои имеется уксуснокислый натрий, или вместе с аммиаком—хлористый аммонии. Такие смеси носят название „буферных" смесей (по Sorensen'y) или „регуляторов" (по Michaelis'y), или „амфолитов" (по Kolthoff'y), так как они замедляют падение величины pH; изменение этой величины в кислых растворах от 0 до 7 идет в них постепенно, без резких скачков; то же самое в щелочных растворах pH изменяется плавно.

Чтобы понимать причину буферности подобных смесеи, надо вспомнить два положения теории электролитическои диссоциации

1. Слабые кислоты и слабые щелочи в водных растворах имеют малую степень диссоциации, значительно меньшую, чем сильные кислоты и сильные основания, между тем как все соли их обладают высокои степенью диссоциации, в этом отношении соли эти сравнительно мало отличаются от солей сильных кислот и сильных оснований, так, напр, при 18° в растворе 0,01 норм. уксусной кислоты степень диссоциации в процентах (процент распавшихся на ионы молекул) — 4,7, а в 0,01 норм растворе уксуснокислого натрия — 91,2.

2. Если в растворе имеются сильно и слабо диссоциированные соединения и если они имеют одинаковый ион, то на основании законов химического равновесия диссоциация слабо диссоциированного соединения чрезвычаино сильно понижается; напр., в водном растворе 0,125 норм. уксусной кислоты концентрация $H^{\cdot}$ равна 0,0015, а в том же растворе, но содержащем, кроме того, эквивалентное количество уксуснокислого натра, концентрация $H^{\cdot}$ понизится до 0,00018

Уже при разведении раствора уксуснои кислоты постепенной нейтрализацией едким натром совершенно ясно выступает буферное деиствие в этой смеси образующегося уксуснокислого натра. Для иллюстрации приведу данные

из J. Kolthoff'a [1]) хода нейтрализации 0,1 норм. соляной кислоты и 0,1 норм. уксусной кислоты 0,1 норм. раствором ёдкого натра.

1. *Нейтрализация 0,1 норм. соляной кислоты.*

100 *куб. см* 0,1 н.	HCl		
0 „ „	NaOH	$[H^{\cdot}] = 10^{-1}$,	pH = 1,0
100 „ „	HCl		
90 „ „	NaOH	$[H^{\cdot}] = 10^{-2}$,	pH = 2,0
100 „ „	HCl		
99 „ „	NaOH	$[H^{\cdot}] = 10^{-3}$,	pH = 3,0
100 „ „	HCl		
99,9 „ „	NaOH	$[H^{\cdot}] = 10^{-4}$,	pH = 4,0
100 „ „	HCl		
100 „ „	NaOH	$[H^{\cdot}] = 10^{-7}$,	pH = 7,0

2. *Нейтрализация 0,1 норм. уксусной кислоты.*

100 *куб. см* 0,1 н	укс. к.		
0 „ „	NaOH	$[H^{\cdot}] = 10^{-2,87}$,	pH = 2,87
100 „ „	укс. к.		
10 „ „	NaOH	$[H^{\cdot}] = 10^{-3,8}$,	pH = 3,80
100 „ „	укс к.		
50 „ „	NaOH	$[H^{\cdot}] = 10^{-4,75}$,	pH = 4,75
100 „ „	укс. к.		
90 „ „	NaOH	$[H^{\cdot}] = 10^{-5,70}$,	pH = 5,70
100 „ „	укс. к.		
95 „ „	NaOH	$[H^{\cdot}] = 10^{-6,02}$,	pH = 6,02
100 „ „	укс. к.		
100 „ „	NaOH	$[H^{\cdot}] = 10^{-8,87}$,	pH = 8,8

Смешивая слабые кислоты с их солями в различных отношениях, можно приготовить растворы различной величины pH.

Далее, смесь сильной кислоты с любой солью слабой кислоты также представляет буферную смесь, так как вследствие малой диссоциации всякой слабой кислоты количество свободного водородного иона, которое было бы в растворе сильной кислоты той же концентрации, но без соли слабой кислоты, будет понижено вследствие соединения того или другого количества $H^{\cdot}$ с анионом этой соли в недиссоциированные молекулы.

[1]) *J. Kolthoff.* Der Gebrauch von Farbindicatoren, 3 изд. Berlin, 1926, стр. 33 и 34.

Буферные смеси для колориметрического определения pH по Sörensen'y.

Из предложенных буферных смесей мы здесь приведем только смеси Clark'a и McIlvaine[1]), по нашему мнению, наиболее удобные и практичные.

Смеси *Clark'a.* Для этих смесей необходимы следующие реактивы: 0,2 н. раствор хлористого калия; 0,2 н. раствор двуфосфорнокислого калия; 0,2 н. раствор однокалиевого фталата; 0,2 н. раствор борной кислоты с 0,2 н. раствором хлористого калия; 0,2 н. раствор едкого натра; 0,2 н. раствор соляной кислоты.

Приготовление этих растворов. На приготовление этих растворов должно быть обращено серьезное внимание. Поэтому мы приведем подробное описание, даваемое Clark'ом[1]).

1. 0,2 н. раствор хлористого калия. KCl должен быть три или четыре раза перекристаллизован и высушен около 120° C в течение двух дней. В одном литре растворяют 14,912 *г* этой соли.

2. 0,2 мол. раствор однокалиевого фталата. Кислый фталевокислый калий ($KHC_8H_4O_4$) приготовляется по модифицированному методу Dodge. Растворяют 60 *г* возможно наиболее чистого KOH в 400 *куб. см* воды. К раствору прибавляют возогнанный продажный ангидрид орто-фталевой кислоты. Охладившийся раствор испытывают фенол-фталеином. Если раствор оказывается еще щелочным, прибавляют фталевого ангидрида, если кислым — едкого калия; окончательно раствор в разведенной пробе должен окрашиваться фенол-фталеином в слабо-красный цвет. Тогда прибавляют в раствор столько ангидрида фталевой кислоты, сколько в нем уже содержится, и нагревают до полного растворения. Горячий раствор фильтруют и оставляют для медленного выкристаллизирования. Кристаллы высушиваются отсасыванием и перекристаллизовываются по крайней мере два раза из раствора в дестиллированной воде. Продажный фталевый ангидрид часто бывает настолько загрязненным, что требует до 10 перекристаллизаций. Кристаллизация

[1]) Заимствую из книги *W. M. Clark'a* „The Determination of Hydrogen Ions". 2 изд., Baltimore, 1923, стр. 99 и далее.

должна производиться при t° не ниже 20°. Высушивают полученную соль при 110°—115° до постоянного веса.

Для приготовления 0,2 мол. раствора берут на литр 40,836 *г* этой соли.

3) 0,2 мол. раствор кислого фосфорнокислого калия. Возможно более чистый продажный KH_2PO_4 перекристаллизовывается по меньшей мере три раза из раствора в дестиллированной воде и просушивается до постоянного веса при 110°—115°.

Для приготовления 0,2 мол. раствора берут на один литр 27,232 *г* соли.

4) 0,2 мол. раствор борной кислоты, содержащий 0,2 норм. раствор хлористого калия. Борную кислоту перекристаллизовывают несколько раз из раствора в дестиллированной воде и просушивают сначала на воздухе тонким слоем между листами фильтровальной бумаги, а окончательно до постоянного веса тонким слоем в эксикаторе с хлористым кальцием (выше 50°C борная кислота начинает терять конституционную воду). Очистка KCl производится, как указан в первом реактиве.

Один литр этого раствора должен содержать 12,3688 *г* H_3BO_3 и 14,912 *г* KCl.

5) 0,2 норм. раствор едкого натра. Раствор должен быть, насколько возможно, свободным от углекислоты [1]). Для его приготовления нужно брать самого высокого качества NaOH.

Растворяют в эрленмейеровской колбе иенского стекла или стекла „ругех“ [2]) 100 *г* NaOH в 100 *куб. см* дестиллированной воды, покрывают горло колбы оловянной фольгой и оставляют на ночь для осаждения карбоната; а затем фильтруют через бухнеровскую воронку, для которой предварительно приготовляют кружок фильтровальной бумаги обработкой его едким натром, абсолютным и разбавленным алкоголем и, наконец, дестиллированной водой. Проще раствор готовится по Sörensen'у: приготовляют в узком цилиндре раствор едкого натра из 100 *г* NaOH и такого

[1]) Реактив „Natrium hydroxyd aus Natrium“.

[2]) В настоящее время стекло „ругех“, американского происхождения вырабатывается только фирмой Jena-er Glaswerk, Schott u. Gen. Jena, под именем Duran-Glas.

количества воды (около 120 *куб. см*), чтобы осталось довольно много нерастворившегося вещества. В таких условиях сода нерастворима и осаждается вполне через несколько дней. Тогда из цилиндра осторожно берется пипеткой такое количество раствора, какое нужно для получения раствора требуемой концентрации, т.-е. около 0,2 нормального.

Этот раствор должен сохраняться в парафинированной стклянке, соединенной с бюреткой и предохранителем от проникновения углекислоты воздуха в бюретку (верхнее отверстие бюретки должно быть заткнуто трубочкой с натронной известью, имеющей выходную трубочку, которая должна быть открыта при работе прибора и закрыта, когда прибор не работает) и в стклянку с раствором (для этого атмосферный воздух должен проникать не прямо в стклянку через 2-е отверстие, а проходить сначала через колонку или трубку с натронной известью, наружное отверстие которой должно быть закрыто, когда прибор не работает). Титр раствора должен быть точно установлен или помощью очищенного, по вышесказанному, кислого фталевокислого калия по Dodge [1]), или же титрованной соляной кислотой; нет вовсе необходимости иметь точно 0,2 норм. раствор едкого натра; достаточно знать фактор перевода для перечисления количеств этого раствора при приготовлении окончательных смесей по ниже даваемым таблицам.

6) 0,2 норм. раствор соляной кислоты. Из возможно более чистой соляной кислоты приготовляют раствор около 20% и отгоняют хлористый водород. Дестиллят разбавляют приблизительно до 0,2 норм. и устанавливают титр раствором 5.

Из приведенных растворов только 5-й требует абсолютной защиты от углекислоты. Остальные могут сохраняться в обыкновенных стклянках хорошего стекла, снабженных бюреткой или точно калибрированной пипеткой, если раствор точно 0,2 мол.

---

[1]) Точно взвешивается несколько навесок очищенного однокалиевого фталата величиной около 1,6 *г* каждая. Растворяют каждую в 20 *куб. см* дестиллированной воды, прибавляют по 4 капли фенол-фталеина, пропускают через раствор ток воздуха, лишенного CO_2, и титруют устанавливаемым едким натром до появления ясной и постоянной красной окраски.

Вышеозначенные шесть растворов служат для приготовления пяти смесей Clark'a с различным соотношением компонентов в каждой смеси.

Всего таких окончательных образцовых растворов для определения pH в пределах от 1,2 до 10,0 и с интервалами между каждыми двумя растворами в 0,2 pH приготовляется 51. При исследовании почв обычно ограничиваются серией растворов с pH от 3 до 8,4; почв с pH меньше 3, кажется, не встречалось ещѐ, но с большим, чем 8,4, несомненно, имеются (солонцы).

Поэтому, мы в нижеследующих таблицах дадим состав всей серии растворов Clark'a. Приготовленные согласно этим таблицам образцовые растворы сохраняются в стклянках с особой для каждой пипеткой в 10 *куб. см*, проходящей через отверстие пробки; pH каждого раствора проверяется электрометрически.

Буферные смеси Clark'a.

(pH для 20°).

I. Смесь KCl — HCl.

pH	0,2 н. KCl	0,2 н. HCl	Воды [1])
1,2	50 *куб. см*	64,5 *куб. см*	88,5 *куб. см*
1,4	50 „	41,5 „	108,5 „
1,6	50 „	26,3 „	123,7 „
1,8	50 „	16,6 „	133,4 „
2,0	50 „	10,6 „	139,4 „
2,2	50 „	6,7 „	143,3 „

[1]) Все смеси разбавляются водой до 200 *куб. см*; в таблице мы даем на всякий случай количество воды, необходимое для доведения смеси берущихся растворов до этих 200 *куб. см*, имея в виду тех, кто почему-либо будет готовить смеси не в колбах емкостью в 200 *куб. см*, а помощью бюреток и мерных колб меньшей емкости.

Буферные смеси Clark'a.
(pH для 20°).

II. Смесь фталат — HCl.

pH	0,2 м. фталата	0,2 н. HCl	Воды [1])
2,2	50 *куб. см*	46,70 *куб. см*	103,30 *куб. см*
2,4	50 „	39,60 „	110,40 „
2,6	50 „	32,95 „	117,05 „
2,8	50 „	26,42 „	123,58 „
3,0	50 „	20,32 „	129,68 „
3,2	50 „	14,70 „	135,30 „
3,4	50 „	9,90 „	140,10 „
3,6	50 „	5,97 „	144,03 „
3,8	50 „	2,63 „	147,37 „

III. Смесь фталат — NaOH..

pH	0,2 м. фталата	0,2 н. NaOH	Воды [1])
4,0	50 *куб. см*	0,40 *куб. см*	149,60 *куб см*
4,2	50 „	3,70 „	146,30 „
4,4	50 „	7,50 „	142,50 „
4,6	50 „	12,15 „	137,85 „
4,8	50 „	17,70 „	132,30 „
5,0	50 „	23,85 „	126,15 „
5,2	50 „	29,95 „	120,05 „
5,4	50 „	35,45 „	114,55 „
5,6	50 „	39,85 „	110,15 „
5,8	50 „	43,00 „	107,00 „
6,0	50 „	45,45 „	104,55 „
6,2	50 „	47,00 „	103,00 „

[1]) Все смеси разбавляются водой до 200 *куб. см*; в таблице мы даем на всякий случай количество воды, необходимое для доведения смеси берущихся растворов до этих 200 *куб. см*, имея в виду тех, кто почему-либо будет готовить смеси не и колбах емкостью в 200 *куб. см*, а помощью бюреток и мерных колб меньшей емкости.

IV. Смесь KH_2PO_4 — NaOH.

pH	0,2 м. KH_2PO_4	0,2 н. NaOH	Воды [1])
5,8	50 *куб. см*	3,72 *куб. см*	146,28 *куб. см*
6,0	50 „	5,70 „	144,30 „
6,2	50 „	8,60 „	141,40 „
6,4	50 „	12,60 „	137,40 „
6,6	50 „	17,80 „	132,20 „
6,8	50 „	23,65 „	126,35 „
7,0	50 „	29,63 „	120,37 „
7,2	50 „	35,00 „	115,00 „
7,4	50 „	39,50 „	110,50 „
7,6	50 „	42,80 „	107,20 „
7,8	50 „	45,20 „	104,80 „
8,0	50 „	46,80 „	103,20 „

V. Смесь: борная кислота с KCl — NaOH.

pH	0,2 м. H_3BO_3 + KCl	0,2 н. NaOH	Воды [1])
7,8	50 *куб. см*	2,61 *куб. см*	147,39 *куб. см*
8,0	50 „	3,97 „	146,03 „
8,2	50 „	5,90 „	144,10 „
8,4	50 „	8,50 „	141,50 „
8,6	50 „	12,00 „	138,00 „
8,8	50 „	16,30 „	133,70 „
9,0	50 „	21,30 „	128,70 „
9,2	50 „	26,70 „	123,30 „
9,4	50 „	32,00 „	118 00 „
9,6	50 „	36,85 „	113,15 „
9,8	50 „	40,80 „	109,20 „
10.0	50 „	43,90 „	106,10 „

[1]) См. примечание на предшествующей странице.

Смеси McIlvaine'a. [1])

pH	0,2 мол. Na_2HPO_4	0,1 мол. лимóниой кислоты
2,2	0,40	19,60
2,4	1,24	18,76
2,6	2,18	17,82
2,8	3,17	16,83
3,0	4,11	15,89
3,2	4,94	15,06
3,4	5,70	14,30
3,6	6,44	13,56
3,8	7,10	12,90
4,0	7,71	12,29
4,2	8,28	11,72
4,4	8,82	11,18
4,6	9,35	10,65
4,8	9,86	10,14
5,0	10,30	9,70
5,2	10,72	9,28
5,4	11,15	8,85
5,6	11,60	8,40
5,8	12,09	7,91
6,0	12,63	7,37
6,2	13,22	6,78
6,4	13,85	6,15
6,6	14,55	5,45
6,8	15,45	4,55
7,0	16,47	3,53
7,2	17,39	2.61
7,4	18,17	1,83
7,6	18,73	1,27
7,8	19,15	0,85
8,0	19,45	0,55

[1]) *McIlvaine.* A Buffer Solution for Colorimetric Comparison. Journ. of Biol. Chem. T. 49, 1921, стр. 183,

Для приготовления цветовой шкалы pH в пробирки с возможно одинаковым диаметром и хорошего бесцветного стекла помещают в каждую 10 *куб. см* одного из образцовых растворов; таким образом полная шкала цветов должна бы состоять из 51 пробирки, но так как в шкале для большей точности определения крайние пробирки с данным индикатором повторяются снова с другим индикатором, соседним в отношении области pH, то полная шкала цветов состоит из 72 пробирок [1]).

В пробирки с этими смесями прибавляют по пяти капель соответствующего индикатора указанной в таблице на стр. 365 концентрации, и пробирки затыкаются герметически пробками или запаиваются. В таком виде и при защите от света шкала Clark'a сохраняется в течение 1—1½ месяца, но иногда и раньше этого времени индикаторы выцветают, и окраска изменяется. Это существенный недостаток описываемого метода определения pH, особенно, если принять во внимание, что недостаточно опытный аналитик может не сразу заметить, что шкала стала негодной к употреблению.

На каждой пробирке должна быть этикетка, на которой указывается величина pH и номер прибавленного индикатора.

Для облегчения распределения пробирок с налитыми в них образцовыми растворами по сериям для каждого из 8 индикаторов, мы приводим нижеследующую табличку, где для каждого индикатора указаны номерами смесей и

---

[1]) Совпадение окраски испытуемого раствора с окраской крайних пробирок шкалы данного индикатора не может считаться вообще вполне надежным; в этих случаях желательно иметь возможность проверять результат сравнением со шкалой соседнего по pH индикатора; поэтому очень желательно, чтобы шкала одного индикатора находила бы на шкалу соседнего. Так это и имеет место для большинства индикаторов *Clark'a*; но между индикаторами 1, 2 и 3 условие это не выполняется; в шкалах 1 и 2 не существует вовсе пробирок с одинаковым pH, а в шкалах 2 и 3 имеются всего по две общих пробирки. Недавно *Barnett* и *Cohen* (Some new sulphoftaleinindicators, Abstr. Bact. 1923, Vol. VII. Цитирую по *O. Arrhenius*, Kalkfrage, Bodenreaktion und Pflanzenwachstum, Leipzig, 1926, стр. 86) получили два новых индикатора, дибромдихлор фенолсульфофталеин и тетрабром-m-крезол-сульфофталеин, являющихся показателями pH в области, недостаточно характеризуемой бромфенол-блау и метил-рот.

величиной pH те пробирки с растворами, куда этот индикатор должен быть прибавлен.

Схема распределения пробирок шкалы Clark'a по индикаторам.

1. Тимол-блау (кислая зона) .	pH :	1,2; 1,4; 1,6; 1,8; 2,0; 2,2;	2,4; 2,6; 2,8
		Смесь I	Смесь II
2 Бромфенол-блау	pH :	3,0; 3,2; 3,4; 3,6; 3,8;	4,0; 4,2; 4,4; 4,6
		Смесь II	Смесь III
3. Метил рот	pH :	4,4; 4,6; 4,8; 5,0; 5,2; 5,4; 5,6; 5,8; 6,0	
		Смесь III	
4. Бром-крезол пурпуровый .	pH :	5,4; 5,6; 5,8; 6,0; 6,2;	6,4; 6,6; 6,8; 7,0
		Смесь III	
		Смесь IV	
5. Фенол-рот	pH :	6,0; 6,2;	6,4; 6,6; 6,8; 7,0; 7,2; 7,4; 7,6
		Смесь III	
		Смесь IV	
6. Крезол-рот	pH :	6,6; 6,8; 7,0; 7,2; 7,4; 7,6; 7,8; 8,0;	8,2
		Смесь IV	Смесь V
7. Тимол-блау (щелочная зона)	pH :	7,2; 7,4; 7,6; 7,8; 8,0;	8,2; 8,4; 8,6; 8,8
		Смесь IV	
		Смесь V	
8. Крезол-фталеин . . .	pH :	8,2; 8,4; 8,6; 8,8; 9,0; 9,2; 9,4; 9,6; 9,8	
		Смесь V	

При почвенных исследованиях можно в большинстве случаев ограничиться индикаторной шкалой с четырьмя индикаторами: № 2 (бромфенол-блау), область p,H : 3,0—4,6; № 3 (метил-рот), область pH : 4,4—6,0; № 4 (бромкрезол пурпур), область pH : 5,4—7,0; № 6 (крезол-рот), область pH : 6,6—8,2.

1. Определение pH водных вытяжек по шкале Clark'a

Когда имеется приготовленная по выше описанному цветовая шкала образцовых растворов, окрашенных индикаторами, то определение pH в исследуемой жидкости производится следующим образом.

Если не имеется никаких данных, о возможной величине pH в данной вытяжке, то берут в четыре пробирки, одинаковых с пробирками шкалы, по 10 *куб. см* вытяжки, прибавляют в одну из них 5 капель индикатора № 2, в другую 5 капель индикатора № 3, в третью — 5 капель индикатора № 4 и в четвертую такое же количество индикатора № 6 (существенно, чтобы каждый раз объем прибавляемых капель был тот же, каков он был при прибавлении индикатора в цветовой шкале pH; поэтому следует применять для каждого индикатора одну и ту же стекляночку-капельницу) и затем, сравнением окраски жидкости в этих пробирках с цветами шкалы, находят пробирку шкалы с тождественным или наиболее подходящим цветом и интенсивностью окраски.

Конечно, аналитик всегда может знать приблизительно, хотя бы пробой лакмусовой бумажкой, величину pH в анализируемой вытяжке; ниже мы опишем быстрые способы приблизительного определения pH. Если определение титровальной реакции водной вытяжки предшествует определению pH, то тогда у аналитика уже имеется придержка для величины pH.

Для сравнения окраски испытуемого раствора с окраской растворов шкалы очень удобно помещать пробирки в штатив Sörensen'a. Этот штатив служит для одного ряда пробирок, и его боковые стойки устроены так, что пробирки могут в нем стоять вертикально и наклонно под углом в 35—40° к горизонту.

Для правильного определения pH водная вытяжка должна быть совершенно прозрачной и бесцветной. Прозрачности почти всегда можно добиться, руководствуясь описанием фильтрации вытяжки (см. стр. 319); бесцветными же вытяжки очень редко бывают. При работе с мутными и окрашенными вытяжками приходится прибегать к сравнению окраски в приборе Walpole'я, в так наз. компараторе. Самая простая модель его состоит из куска дерева в форме прямоугольного параллелепипеда для двух или трех пар пробирок (см. рис. 12 и 14) и с боковыми сквозными отверстиями для наблюдения окраски пробирок. В отверстия 2 и 6 помещаются две пробирки из нтандартной шкалы, между которыми по цвету предполагается про-

бирка с испытуемым раствором и индикатором; в отверстие 4 помещают эту пробирку; в отверстия 1 и 5 против пробирок шкалы (сзади них) помещают пробирки с испытуемой вытяжкой, но без прибавки индикатора, а в отверстие 3-е, против пробирки с испытуемой вытяжкой и с индикатором, помещают пробирку с дестиллированной водой. Затем наблюдают через боковые отверстия [1]).

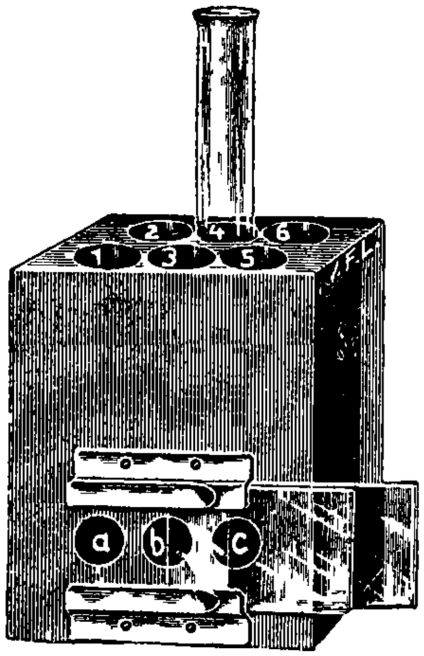

Рис. 12. Компаратор Walpol'я.

Нужно иметь в виду, что окрашенность водных вытяжек может вредить точности определения не только вследствие самой окраски, изменяющей тон и интенсивность окраски индикатора; весьма возможно, что органические вещества, вызывающие окраску водных вытяжек, поглощают самый индикатор; тогда, конечно, никакой компаратор не в состоянии помочь делу.

B. Метод Michaelis'a определения pH без буферных смесей при помощи одноцветных индикаторов.

Michaelis ввел в практику колориметрического определения pH одноцветные индикаторы нитрофенолового ряда, позволяющие изготовлять штандартные колориметрические растворы без буферных смесей. Введенные им индикаторы отличаются большим постоянством, и приготовленная цветовая шкала этих индикаторов может сохраниться очень долго. В этом большое удобство метода Michaelis'a.

Принцип метода. Индикаторы Michaelis'a представляют слабые кислоты, недиссоциированная молекула которых *бесцветна, а свободный анион окрашен в желтый цвет.* Поэтому очевидно, что степень окраски, вызываемой в жидкости такими индикаторами, зависит от количества свобод-

[1]) Другие, более сложные компараторы описаны О. А. Вальтеро в его работе „О значении и методах определения концентрации водородных ионов". Успехи биол. химии. Вып. 1.

ного их аниона, т.-е. от степени электролитической диссоциации этих индикаторов в испытуемых растворах; последняя же зависит от концентрации водородного иона испытуемых растворов, т.-е. от величины pH: по мере того, как величина pH будет повышаться, диссоциация индикатора будет также увеличиваться, а вместе с нею будет увеличиваться и степень окраски жидкости, пока, при некоторой величине щелочности жидкости, диссоциация индикатора не станет полной и не получится максимальная интенсивность окраски, возможная при данном количестве индикатора.

Зависимость между концентрацией водородного иона в жидкости и электролитической диссоциацией кислотного индикатора выражается уравнением:

$$[H'] \cdot [A'] = k \cdot [HA],$$

где

[H'] — концентрация водородного иона в жидкости,

[A'] — концентрация свободного аниона индикатора,

[HA] — концентрация недиссоциированной части индикатора,

k — константа диссоциации индикатора.

Логарифмируя это уравнение, получаем:

$$\log [H'] = \log k + \log [HA] - \log [A'], \text{ или}$$
$$-\log [H'] = -\log k + \log [A'] - \log [HA], \text{ или}$$
$$pH = -\log k + \log [A'] - \log [HA] \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (1)$$

Таким образом, чтобы знать pH испытуемой жидкости, надо знать:

1) константу k диссоциации индикатора; величина эта для индикаторов Michaelis'a известна (см. ниже, стр. 387);

2) концентрацию свободного аниона, [A'], индикатора в исследуемой жидкости; а зная величину [A'] и зная общую концентрацию индикатора в жидкости (т.-е. зная объем жидкости и количество растворенного в ней индикатора), будем знать и третью величину правой части уравнения, т.-е. [HA], вычтя из общей концентрации индикатора величину [A'] [1]).

[1]) Собственно говоря, для получения недиссоциированной части индикатора надо из общей его концентрации вычесть не [A'], а [A'] плюс соответствующее количество водорода; но эта последняя величина ничтожна по сравнению с величиной [A'].

Итак, с помощью индикаторов Michaelis'a и уравнения (1) мы можем узнать концентрацию водородного иона в жидкости, если будем знать концентрацию в испытуемой жидкости примененного индикатора и концентрацию в ней свободного аниона [A′] этого индикатора. Первая из этих величин всегда будет нам известна, если к измеренному объему испытуемой жидкости будем прибавлять определенный объем раствора индикатора известной концентрации.

Для того, чтобы узнать вторую нужную нам величину, т.-е. [A′], поступим следующим образом.

Возьмем две одинаковые пробирки. В 1-ю нальем определенный объем испытуемой жидкости и прибавим к ней определенное количество раствора подходящего индикатора Michaelis'a, известной нам концентрации. Жидкость окрасится в желтый цвет, интенсивность которого будет зависеть от концентрации освободившегося аниона индикатора, т.-е. от [A′]. Во 2-ю пробирку нальем слабого раствора щелочи (напр., 0,1 норм. раствора соды или 0,01 норм. раствора едкого натра) в таком количестве, чтобы, после прибавления к нему раствора того же индикатора [1]), получить такой же объем жидкости и такую же точно степень окраски, что и в первой пробирке. Тогда в этой 2-й пробирке, как содержащей щелочную жидкость, весь индикатор будет находиться в виде натриевой соли, которая, при ничтожной ее там концентрации, будет практически целиком диссоциирована на ионы; а потому, зная общую концентрацию индикатора в жидкости этой пробирки, будем вместе с тем знать и равную ей концентрацию [A′] свободного аниона индикатора. А так как в этой 2-й пробирке мы имеем такую же степень окраски, как и в испытуемом растворе (т.-е. в 1-й пробирке), то и в этом растворе концентрация свободного аниона индикатора (значит, и количество его, так как объемы жидкости в обеих пробирках одинаковы) будет та же, что и в жидкости второй пробирки, т.-е. концентрация эта станет нам известной.

Пример определения pH. В пробирку прилито 6 *куб. см* испытуемой жидкости и 1 *куб. см* 0,1%-го раствора

[1]) Объем прибавляемого раствора индикатора и его концентрация должны быть нам известны.

р-нитрофенола; допустим, что та же степень окраски получилась во 2-й пробирке, содержащей 5 *куб. см* 0,1 норм. раствора соды, когда сюда было прибавлено 2 *куб. см* 0,01% раствора того же индикатора. Таким образом в обеих пробирках мы имеем один и тот же объем жидкости и одну и ту же степень окраски; поэтому в них одно и то же содержание и одна и та же концентрация свободного аниона индикатора [A′]. Вычислим ее.

По вышеуказанному, во 2-й пробирке имеем полную электролитическую диссоциацию индикатора; поэтому можно принять, что содержание в ней аниона индикатора равно содержанию всего индикатора, и так как во 2-ю пробирку мы прилили 2 *куб. см* 0,01%-го раствора индикатора, то содержание его будет равно (0,01 : 100). 2 1000 *мг*, т.-е. 0,2 *мг* в 7 *куб. см*; концентрация же будет (0,2 : 7). 1000 *мг* на литр, т.-е. 28,6 *мг*. Таким образом *и в 1-й пробирке, с испытуемым раствором, как имеющей ту же степень окраски, концентрация свободного аниона индикатора* [A′] *будет тоже 28,6 мг на литр.*

Теперь вычислим концентрацию недиссоциированной части индикатора в 1-й пробирке, т.-е. величину [HA]. В этой пробирке в 7 *куб. см* жидкости содержится 1 *куб. см* 0,1%-го раствора индикатора, т.-е.

$$(0{,}1 : 100) \times 1 \times 1000 \text{ мг} = 1 \text{ мг индикатора},$$

а общая концентрация индикатора в этой жидкости будет

$$(1 : 7) \times 1000 \text{ мг},$$

т.-е. 142,8 *мг* на литр. Вычтя из вычисленной таким образом общей концентрации индикатора в жидкости 1-й пробирки концентрацию свободного аниона индикатора, получим: 142,8 — 28,6 = 114,2 *мг* на литр недиссоциированного индикатора [HA] в 1-й пробирке. Подставив полученные величины и величину константы р-нитрофенола (см. табл. на стр. 387) в уравнение (1), получаем:

$$\text{pH} = -\log(6{,}61 \cdot 10^{-8}) + \log 28{,}6 - \log 114{,}2 = 6{,}55.$$

Вычисление pH по данным сравнения окраски, получаемой от прибавления к испытуемому и штандартным растворам индикаторов Michaelis'a, можно значительно упростить,

введя количественное определение понятия „степень окраски" — F. Мы видели раньше, что степень окраски жидкости индикаторами Michaelis'a зависит от количества в жидкости свободного аниона индикатора, т.-е. от степени его диссоциации; степень окраски пропорциональна степени диссоциации индикатора, т.-е. величине α, равной $\frac{[A']}{[C]}$, где [A'], как и раньше, концентрация свободного аниона индикатора, а [C] — общая концентрация прибавленного к жидкости индикатора; поэтому величина F может быть приравнена величине α. Тогда уравнение (1) можно преобразовать таким образом:

$$pH = -\log k + \log \frac{[H'[}{[HA]}$$

$$pH = -\log k + \log \frac{[A']}{[C] - [A']},$$

так как ясно, что концентрация недиссоциированной части индикатора [HA] равна его общей концентрации [C] без концентрации свободного его аниона [A'].

Разделив числителя и знаменателя второго члена предшествующего уравнения на [C], получим:

$$pH = -\log k + \log \frac{\frac{[A']}{[C]}}{1 - \frac{[A']}{[C]}} \quad \text{или}$$

$$pH = -\log k + \log \frac{\alpha}{1 - \alpha},$$

а так как $F = \alpha$, то получаем:

$$pH = -\log k + \log \frac{F}{1 - F}.$$

Обозначив $-\log k$ через pK (показатель константы диссоциации), а $\log \frac{F}{1 - F}$ через φ, получим:

$$pH = pK + \varphi \quad \ldots\ldots\ldots\ldots (2)$$

С другой стороны, если мы обратимся опять к выше приведенному примеру с двумя пробирками, в которых 28,6 *мг* индикатора на литр при полной его диссоциации дали такую же степень окраски, как в испытуемой жидкости 142,8 *мг* индикатора на литр, то будет ясно, что степень

окраски в испытуемой жидкости равна 28,6 : 142,8 от той максимальной окраски, которая получилась бы в испытуемой жидкости, если бы прибавленный к ней индикатор полностью диссоциировал на ионы. Таким образом сравнение степени окраски испытуемого раствора и штандартного раствора по способу, описанному на стр. 382, дает возможность найти величину F, а значит и величину φ; зная же эту величину, будем знать и pH испытуемого раствора, так как pK можно получить из таблицы (см. стр. 387).

Для упрощения вычислений мы приведем таблицу величин функции φ, соответствующей различным значениям F.

Числовое значение функции φ в зависимости от величины F
(по Michaelis'y и Gyemant'y).

F	φ	F	φ	F	φ	F	φ
0,002	— 2,69	0,010	— 2,00	0,10	— 0,95	0,50	+ 0,00
0,004	— 2,40	0,015	— 1,80	0,14	— 0,79	0,60	+ 0,20
0,006	— 2,22	0,025	— 1,60	0,18	— 0,65	0,70	+ 0,38
0,008	— 2,07	0,040	— 1,38	0,20	— 0,59	0,80	+ 0,60
0,010	— 2,00	0,060	— 1,20	0,25	— 0,47	0,85	+ 0,75
		0,080	— 1,06	0,35	— 0,25		
		0,100	— 0,95	0,40	— 0,18		
				0,50	— 0,00		

Пример вычисления pH по F. В выше приведенном примере общая концентрация индикатора в штандартном растворе равнялась 28,6 *мг*, а общая концентрация его в испытуемом растворе, давшая такую же степень окраски, была 142,8; отсюда

$$F = 28{,}6 : 142{,}8 = 0{,}20;$$

из выше приведенной таблицы находим, что этой величине F соответствует $\varphi = -0{,}59$; подставив эту величину и величину $-\log pK$ из таблицы на стр. 387 (для 15° и индикатора p-нитрофенола) в уравнение (2), получаем:

$$pH = 7{,}22 - 0{,}59 = 6{,}63.$$

Индикаторы Michaelis'a. Для определения pH помощью небуферных штандартных растворов применяются 5 одноцветных индикаторов нитрофенолового ряда, а именно: p-нитрофенол, m-нитрофенол, α-динитрофенол, β-динитрофенол и γ-динитрофенол, и два одноцветных индикатора другого характера: фенол-фталеин и m-нитробензол-азо-салициловая кислота („салицил-желтый").

Определение pH можно вести сравнением окраски испытуемого раствора с окраской уже готовой штандартной цветовой шкалы; тогда для развития окраски в испытуемой жидкости индикаторы применяются в одной концентрации („основные" растворы индикаторов), а для приготовления штандартной шкалы в другой в десять раз слабее. Но определение pH можно вести и без цветовой шкалы, приготовляя каждый раз образцовый колориметрический раствор. Первый из указанных методов мы опишем по Michaelis'y, а второй по Kolthoff'y; а так как Kolthoff для развития окраски в испытуемом и образцовом растворах пользуется иногда индикаторами иной концентрации, нежели Michaelis, то в нижеследующем мы дадим концентрации их растворов по Michaelis'y и отдельно по Kolthoff'y (в тех случаях, если они различны). Далее, так как Michaelis дает рецептуру приготовления цветовой шкалы только для первых пяти из перечисленных индикаторов, то приготовление растворов фенол-фталеина и салицил-желтого мы дадим только по Kolthoff'y.

1) β-динитрофенол: по Michaelis'y 0,100 *г* на 300 *куб. см* дестиллированной воды; по Kolthoff'y 0,1%-й раствор в разбавленном алкоголе. Лучшая область применения по Michaelis'y между pH 1,7 до 4,4; а по Kolthoff'y между pH 2,4 до 4,0.

2) α-динитрофенол: по Michaelis'y 0,100 *г* на 200 *куб. см* воды и лучшая область применения между pH 2,0 до 4,7; по Kolthoff'y 0,1%-й раствор в разведенном алкоголе и лучшая область применения между pH 2,6 до 4,4.

3) γ-динитрофенол: по Michaelis'y 0,100 *г* на 400 *куб. см*; по Kolthoff'y 0,1%-й раствор в разведенном алкоголе; лучшая область применения между pH 4,0 до 5,8.

4) p-нитрофенол: по Michaelis'y 0,100 *г* на 100 *куб. см* воды и лучшая область применения между pH 4,7 до 7,9; по

Kolthoff'у 0,3%-й водный раствор и лучшая область применения между pH 5,6 до 7,6.

5) m-нитрофенол: по Michaelis'у 0,300 *г* на 100 *куб. см* воды и лучшая область применения между pH 6,3 до 9,0; по Kolthoff'у — та же концентрация, а лучшая область применения между pH 6,6 до 8,6.

6) Фенол-фталеин: 0,1%-й раствор в 50%-малкоголе; лучшая область применения между pH 8,2 до 9,8.

7) m-нитробензол-азо-салициловая кислота: 0,1%-й раствор в алкоголе для области между pH 10 до 11, и 0,025%-й раствор в 25%-м алкоголе для области между pH 11 до 12.

Так как для вычисления pH помощью индикаторов Michaelis'а по уравнению (1) необходимо знать логарифм константы диссоциации индикаторов (этот логарифм с обратным знаком, т.-е. — log k, носит название показателя константы диссоциации и может быть обозначен, аналогично pH символом pK), то в нижеследующей таблице мы приведем эти величины (по Michaelis'у) для индикаторов нитрофенолового ряда при различных температурах.

Показатель константы диссоциации pK индикаторов Michaelis'а при различных температурах

t°	α-динитрофеиол	β-динитрофенол	γ-динитрофенол	p-нитрофенол	m-нитрофенол
5	4,13	3,76	5,21	7,33	8,43
10	4,11	3,74	5,18	7,27	8,39
15	4,08	3,71	5,15	7,22	8,35
20	4,05	3,68	5,14	7,16	8,31
30	3,99	3,62	5,09	7,04	8,22
40	3,93	3,56	5,04	6,93	8,15
50	3,88	3,51	4,99	6,81	8,07
Температурный коэффициент на 1° между 10 и 25°	+ 0,006 (15 — t°)	+ 0,006 (15 — t°)	+ 0,004 (15 — t°)	+ 0,011 (15 — t°)	+ 0,008 (15 — t°)

Таковы принципы колориметрического определения pH без буферных смесей помощью индикаторов Michaelis'а.

Самое определение можно вести без цветовой шкалы и при помощи таковой. Ниже мы даем и тот и другой метод.

2 Определения pH индикаторами Michaelis'a без цветовой шкалы.

Мы дадим этот способ в том виде, как он описан Kolthoff'ом [1]). В пробирку помещают отмеренное количество испытуемого раствора, напр. 5 или 10 *куб. см*, и приливают пипеткой такое количество раствора подходящего индикатора, чтобы получилась очень слабая окраска. Количество раствора индикатора может доходить до 1 *куб. см*, но вообще лучше брать меньший объем, не больше 0,5 *куб. см*. Количество прибавленного индикатора должно быть точно известно.

Из пяти индикаторов Michaelis'a выбирается для этого такой из них, который в количестве от 0,2 *куб. см* до 1 *куб. см* вызывает в жидкости ясную, но не сильную окраску.

Kolthoff применяет всегда от 0,1 до 0,2 *куб. см* основных растворов индикаторов, приготовленных по его рецепту (см. стр. 386), на 10 *куб. см* испытуемого раствора.

Во вторую пробирку наливают 4 (если испытуемого раствора берется 5 *куб. см*) или 9 *куб. см* (если испытуемого раствора берется 10 *куб. см*) раствора едкого натра, приблизительно 0,01 нормального. Затем сюда же приливают из бюретки с делениями на 0,01 *куб. см* такое количество раствора того же индикатора, *но не основного, а разбавленного в 10 или 20 раз*, чтобы степень окраски жидкости приблизилась к степени окраски ее в первой пробирке (с испытуемым раствором); затем приливанием раствора едкого натра и того же раствора индикатора уравнивают точно и объем жидкости и степень ее окраски с объемом и степенью окраски испытуемого раствора в 1-й пробирке; отсчитывают точно количество раствора индикатора, прибавленного во 2-ю пробирку. Тогда отношение количества индикатора во второй пробирке к количеству его в первой пробирке даст степень окраски F, на основании которой по таблице на стр. 387 найдем величину функции φ, а по уравнению (2)

[1]) *I. M. Kolthoff.* Der Gebrauch von Farbindicatoren. 3 изд. Berlin, 1926, стр. 163.

на стр. 384 вычислим искомую величину pH исследуемого раствора.

3. Определение pH индикаторами Michaelis'a при помощи цветовой шкалы.

Для определения pH по этому методу надо иметь цветовую шкалу штандартных растворов, которую можно приобрести готовой или же изготовить самому.

Так как, по наблюдениям некоторых исследователей, шкала Michaelis'a, или, как она иногда называется, *ионоскоп*, не так уж долго сохраняется без изменения степени окраски, то следует уметь ее изготовлять самому, тем более что это очень просто.

Изготовление шкалы Michaelis'a. Для приготовления шкалы разводят основные растворы индикаторов Michaelis'a, при-

Основные растворы индикаторов.

раствор	m-нитрофенола . .	0,300 *г*	на 100 *куб. см*	воды
„	p- „ . .	0,100 „	„ 100 „	„ „
„	γ-диннитрофенола .	0,100 „	„ 400 „	„ „
„	α- „ .	0,100 „	„ 200 „	„ „
„	β- „ .	0,100 „	„ 300 „	„ „

готовленные по его рецепту, в 10 раз, наливают в ряд пробирок с оттянутыми концами нижеследующие количества этих разбавленных растворов, дополняют каждую пробирку 0,1 норм. раствором соды точно до 7 *куб. см*, запаивают отверстия пробирок и обозначают на каждой название индикатора и соответствующую величину pH (о ней будет сказано ниже), даваемые в нижеследующих рядах.

I. Цветовая шкала с m-нитрофенолом.

№ пробирки:	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Куб. см индикатора:	**5,2**	**4,2**	**3,0**	**2,3**	**1,5**	**1,0**	**0,66**	**0,43**	**0,27**
pH:	8,4	8,2	8,0	7,8	7,6	7,4	7,2	7,0	6,8

II. Цветовая шкала с p-нитрофенолом.

№ пробирки:	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Куб. см индикатора:	**4,05**	**3,0**	**2,0**	**1,4**	**0,94**	**0,63**	**0,40**	**0,25**	**0,16**
pH:	7,0	6,8	6,6	6,4	6,2	6,0	5,8	5,6	5,4

III. Цветовая шкала с γ-динитрофенолом.

№ пробирки:	1	2	3	4	5	6	7	8
Куб. см индикатора:	**6,6**	**5,5**	**4,5**	**3,4**	**2,4**	**1,65**	**1,1**	**0,74**
pH:	5,4	5,2	5,0	4,8	4,6	4,4	4,2	4,0

IV. Цветовая шкала с α-динитрофенолом.

№ пробирки:	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Куб. см индикатора:	**6,7**	**5,7**	**4,6**	**3,4**	**2,5**	**1,74**	**1,20**	**0,78**	**0,51**
pH:	4,4	4,2	4,0	3,8	3,6	3,4	3,2	3,0	2,8

Так как в последних пробирках IV ряда окраска очень слабая, то их можно заменить более интенсивно окрашенными пробирками V ряда с β-динитрофенолом:

V. Цветовая шкала с β-динитрофенолом.

№ пробирки:	1	2	3	4	5
Куб. см индикатора:	**2,44**	**1,68**	**1,15**	**0,76**	**0,49**
pH:	3,2	3,0	2,8	2, 6	2,4

Таким образом вся цветовая шкала Michaelis'a состоит из 35 пробирок (если взять только 4 индикатора) или из 40 (если взять все 5 индикаторов) и охватывает область pH от 8,4 и до 2,8 в первом случае и от 8,4 до 2,4 — во втором случае.

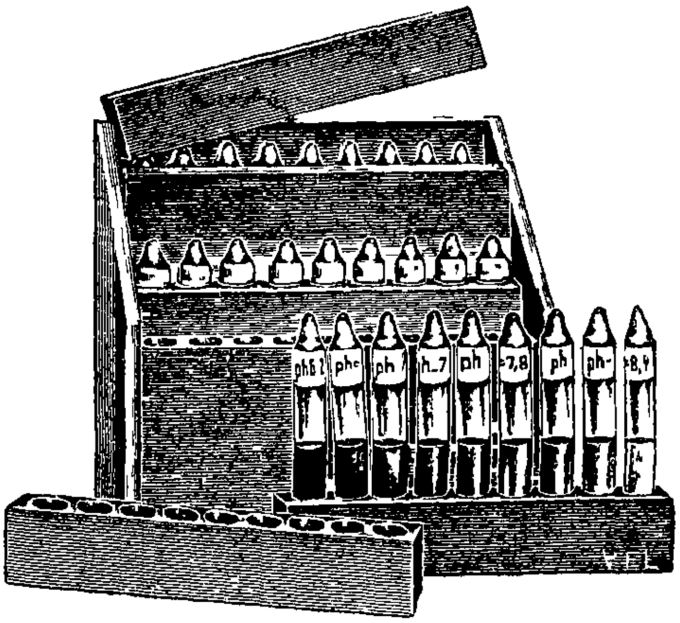

Рис. 13. Ящик со шкалой Michaelis'a.

Пробирки шкалы помещаются в ящике с особыми вынимающимися стойками для ряда каждого индикатора (см. рис. 13). Шкала должна сохраняться в темноте.

На каждой пробирке цветовой шкалы Michaelis'a, как указано выше, обозначена величина pH; но она вовсе не относится к жидкости той пробирки, на которой написана, а представляет величину pH того испытуемого раствора, окраска которого, вызванная обработкой его, по ниже описанному, тем же индикатором, совпадает с окраской жидкости в этой пробирке.

Определение pH в исследуемой жидкости. В пробирку, по возможности во всех отношениях идентичную с пробир-

ками шкалы, наливают 6 *куб. см* испытуемой жидкости и один *куб. см основного раствора* наиболее подходящего из индикаторов Michaelis'a. Полученную окраску сравнивают с окраской того ряда цветовой шкалы, в котором содержится тот же индикатор. Испытуемый раствор будет иметь ту величину pH, которая написана на пробирке шкалы с такой же окраской, какая получилась в пробирке с исследуемой жидкостью.

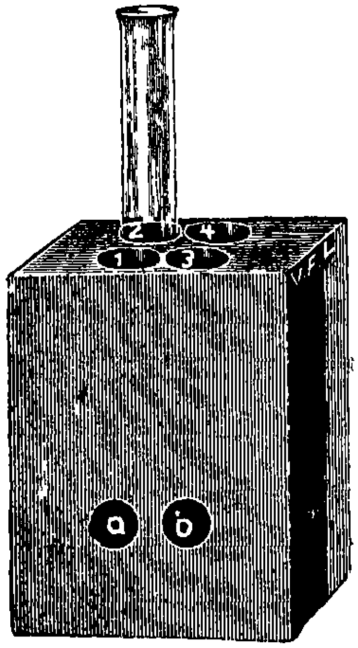

Рис. 14. Четырехгнездный компаратор.

Если испытуемая жидкость окрашена сама по себе, то необходимо прибегнуть к компенсации этой окраски, и сравнение производить в компараторе Michaelis'a (см. рис. 14) с четырьмя гнездами для пробирок и с двумя боковыми сквозными отверстиями a и b, которые с одной стороны могут быть закрыты матовой или синей стеклянной пластинкой. В гнездо 4 помещают пробирку с 6 *куб. см* испытуемого раствора плюс 1 *куб. см* основного раствора соответствующего индикатора; в гнездо 3 помещают пробирку с чистой водой; в гнездо 1—пробирку с 6 *куб. см* испытуемого раствора плюс 1 *куб. см* воды, а в гнездо 2 подбирают из ряда пробирок шкалы с тем же индикатором такую, чтобы при наблюдении через отверстия a и b на фоне матового и синего стекла получилась одинаковая степень окраски; pH, помеченное на подобранной таким образом пробирке шкалы, даст величину pH в исследуемой жидкости.

C. Методы определения pH без буферных смесей при помощи двуцветных индикаторов.

Методы эти в принципе аналогичны с методами одноцветных индикаторов. Сущность заключается в следующем

Двуцветные индикаторы, как известно, имеют одну окраску в кислой среде („кислотная форма" индикатора), а в щелочной среде („щелочная форма" индикатора)— другую. Но для каждого такого индикатора существует

переходная область, в которой окраска его не чисто кислотная и не чисто щелочная, а смешанная, переходная; в этой переходной области мы имеем смесь кислотной и щелочной форм индикатора. Кислотная форма получается для данного индикатора при некоторой определенной для него величине pH в растворе и ниже; щелочная — при другой, более высокой величине pH и выше; в промежутке же между этими двумя величинами pH имеем смешанную окраску, тон которой зависит от величины pH.

Вот, напр., индикатор конго, представляющий натриевую соль сложной слабой органической кислоты; его недиссоциированная молекула синего цвета, а свободный анион — красного; полное отсутствие диссоциации у этого индикатора имеет место тогда, когда в жидкости имеется заметный избыток свободной кислоты, а именно, начиная с pH 3,0 и ниже; тогда индикатор этот окрашивает жидкость в чистый синий цвет. Полная диссоциация конго получается, начиная с pH, равного 5,2 и выше; тогда жидкость окрашивается конго в чистый красный цвет. В области перехода конго, т.-е. между pH 3,0 и до 5,2, имеем все переходные оттенки от чисто синего к чисто красному, смеси того и другого цвета в разных пропорциях; очевидно, тон окраски будет зависеть от пропорции того и другого цвета в этой их смеси, т.-е. от степени диссоциации, какая имеет место при данной величине pH в жидкости между 3,0 и 5,2; поэтому между тоном окраски, даваемым конго в жидкостях с pH от 3 до 5,2, и величиной pH существует та же функциональная зависимость, как и между pH и степенью окраски, даваемой одноцветными индикаторами (см. стр. 386).

То же можно сказать и в отношении всякого другого двуцветного индикатора.

Таким образом, если буквой F обозначить тон окраски (т.-е. отношение кислотной формы индикатора к его общей концентрации), даваемый каким-либо двуцветным индикатором при величине pH, находящейся в области перехода этого индикатора, то будем иметь:

$$pH = pK + \log \frac{F}{1 - F}.$$

Мы опишем здесь два метода определения pH без буферных смесей помощью двуцветных индикаторов Clark'a, а именно, метод Gillespie и метод Bjerrum'a.

4. Метод Gillespie определения pH с помощью шкалы.

Принцип метода. Определение производится в возможно идентичных пробирках с диаметром в 1,5 *см* и длиной в 15 *см*, с плоским дном. Предположим, что в направлении стрелок (см. рис. 15, на котором изображены 4 пробирки сверху) смотрим через пробирки 1,2 и 3,4 и сравниваем окраску левой и правой половины; в пробирки правой половины налито: в переднюю (1) несколько капель (напр., *n*) одного из индикаторов Clark'a и до определенного объема (5 или 10 *куб. см*) сильно кислая жидкость; во 2-ую пробирку — 10—*n* капель того же индикатора и до того же объема — сильно щелочная жидкость; тогда в пробирке 1 будет кислотная форма индикатора и чистая кислотная его окраска, а в пробирке 2 — щелочная форма индикатора и чистая щелочная окраска; степень окраски будет, если число капель индикатора в пробирках неодинаково, различная, и отношение между ними будет равно $n : (10 - n)$; рассматривая одну пробирку за другой, мы увидим смешанную окраску, состоящую из $10 . n\%$-в кислотной окраски и $(10 - n) . 10\%$-в щелочной окраски. В пробирках левой половины рис. 15 налито: в третью 10 капель того же индикатора и до того же объема, как в пробирках 1 и 2, испытуемая на pH жидкость; в заднюю (4) пробирку — чистая вода до такого же объема (для уравнения оптических условий левой и правой стороны).

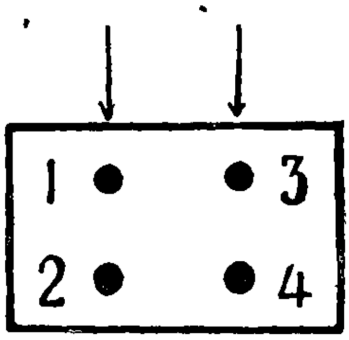

Рис. 15.

В пробирке (3) с испытуемой жидкостью получится смешанная окраска, тон которой соответствует величине ее pH; если наблюдение покажет, что тон окраски в правой половине как-раз тот же, что и в левой, то это будет означать, что и в испытуемой жидкости смешанная окраска, получившаяся от прибавления к ней индикатора, состоит из $10 . n\%$-в кислотной окраски и $10 . (10 - n)\%$-в щелочной окраски, и, значит, pH испытуемого раствора соответствует такому, именно, содержанию в индикаторе кислотной

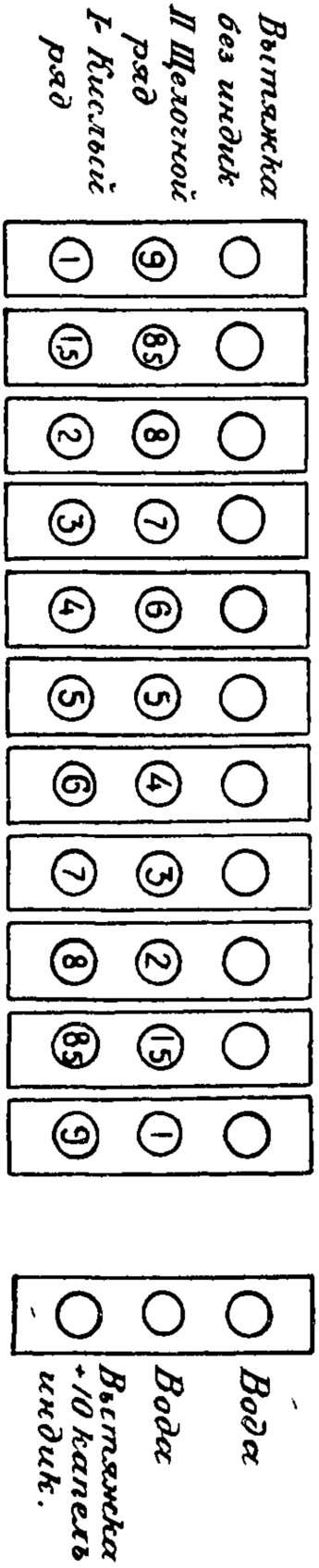

Рис. 16. Схема цветовой шкалы Gillespie для двухцветных индикаторов.

и щелочной его форм; тогда по таблице (см. стр. 396) или из уравнения:

$$pH = pK + \lg \frac{n}{10 - n},$$

которое получается, подставив $\frac{n}{10}$ (т.-е. тон окраски) вместо F в уравнение:

$$pH = pK + \lg \frac{F}{1 - F},$$

можно получить значение pH с точностью достаточной для многих случаев.

Если сравнение окрасок покажет, что тон окраски в пробирках 1, 2 не совпадает с тоном пробирок 3, 4, тогда вместо пробирок 1 и 2 надо взять для сравнения другую пару пробирок с тем же индикатором, но с иным отношением у них числа капель его.

Таким образом для определения pH по этому методу необходимо иметь для каждого индикатора цветовую шкалу, состоящую из ряда парных пробирок с различным отношением между n и $10 - n$ капель индикатора в каждом звене шкалы.

Приготовление шкалы. Gillespie применяет шкалу, состоящую из 11 пар пробирок (см. рис. 16). В первый ряд пробирок (I) приливают в каждую пробирку указанное на рисунке число капель подходящего индикатора, определенное количество 0,05 норм. соляной кислоты (а для шкал с индикаторами крезол-красный и тимол-синий—2%-го раствора KH_2PO_4), приведенное в табл. на

стр. 396, и доводят содержание жидкости до одного и того же объема жидкости (обычно 5 или 10 *куб. см*) водой. Во второй ряд пробирок (II) приливают в каждую указанное на рисунке число капель того же индикатора, определенное количество 0,1 норм. раствора едкого натра (см. табл. на стр. 396) и доводят объем жидкости водой до той же величины, что и в пробирках первого ряда.

Производство определения. В такую же по форме и величине пробирку, какие применены в шкале, приливают 10 капель подходящего для испытуемой жидкости одного из индикаторов Clark'a и доводят объем жидкости испытуемою жидкостью до 5 или 10 *куб. см* (соответственно объему жидкости в пробирках шкалы). Сравнение полученного тона окраски в этой пробирке с тоном окраски подходящих пар пробирок шкалы производится в компараторе (см. рис. 14 на стр. 391), в четвертое гнездо которого помещается пробирка с 5 или 10 *куб. см* чистой воды.

В нижеследующей таблице приводим величину pH для отдельных звеньев шкалы Gillespie при различных индикаторах (см. стр. 396).

5. Метод Gillespie определения pH с помощью колориметра.

Кроме вышеописанного способа определения pH помощью цветовой шкалы, Gillespie предложил другой способ, основанный на том же принципе, но без шкалы, а при помощи особого колориметра.

Колориметр Gillespie. Схематический разрез этого колориметра представлен на рис. 17, стр. 396.

В неподвижный сосуд C наливают жидкость, окрашенную щелочной формой индикатора; в подвижной сосуд B, могущий подниматься и опускаться вдоль шкалы с делениями, наливается жидкость с кислотной формой индикатора; концентрация индикатора в обоих сосудах одна и та же. В сосуд E наливается испытуемая жидкость, к которой прибавлен тот же индикатор, что и в сосуды B и C; концентрация его должна быть та же, что и в сосудах B и C.

Если испытуемый раствор сам по себе окрашен или мутен, то для уравнения оптических условий в левой и правой стороне колориметра служат пробирки A и D;

Отношение между числом капель в кислой среде к числу их в щелочной среде.	pH для каждой пары пробирок.						
	Бромфенол синий.	Метил красный.	Бромкрезол пурпурный.	Бромтимол синий.	Фенол красный.	Крезол красный.	Тимол синий.
1 : 9	3,1	4,05	5,3	6,15	6,75	7,15	7,85
1,5 : 8,5	3,3	4,25	5,5	6,35	6,95	7,35	8,05
2 : 8	3,5	4,4	5,7	6,5	7,1	7,5	8,2
3 : 7	3,7	4,6	5,9	6,7	7,3	7,7	8,4
4 : 6	3,9	4,8	6,1	6,9	7,5	7,9	8,6
5 : 5	4,1	5,0	6,3	7,1	7,7	8,1	8,8
6 . 4	4,3	5,2	6,5	7,3	7,9	8,3	9,0
7 : 3	4,5	5,4	6,7	7,5	8,1	8,5	9,2
8 : 2	4,7	5,6	6,9	7,7	8,3	8,7	9,4
8,5 : 1,5	4,8	5,75	7,0	7,85	8,45	8,85	9,55
9 : 1	5,0	5,95	7,2	8,05	8,65	9,05	9,75
Раствор индикатора, %	0,008	0,008	0,012	0,008	0,004	0,008	0,008
Куб. см 0,1 н. NaOH на 0,1 *г* индикатора . . .	1,64	—	2,78	1,77	3,10	2,88	2,38
Кислая окраска вызывается . . .	0,05 н. HCl	0,05 н. HCl	0,05 н. HCl	0,05 и. HCl	0,05 н. HCl	2% KH_2PO_4	2% KH_2PO_4
Количество кислоты или KH_2PO_4 на 10 *куб см* . .	1 *куб. см*	1 кап.	1 кап.	1 кап.	1 кап.	1 кап.	1 кап.

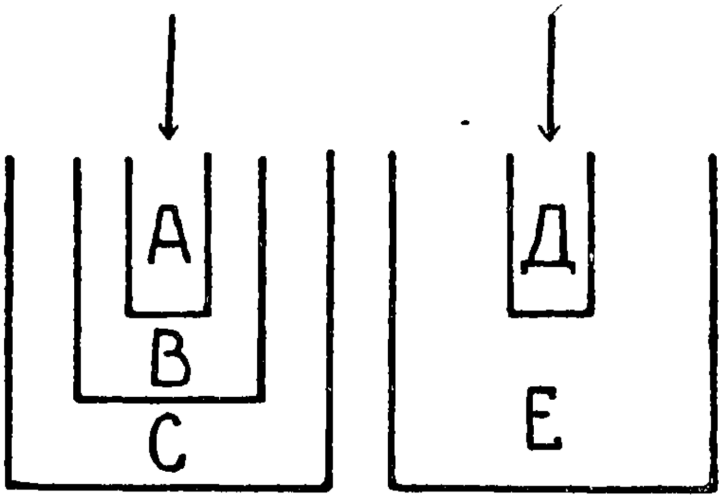

Рис. 17. Схема колориметра Gillespie.

в пробирку A наливают тогда испытуемую жидкость (без индикатора), а в пробирку D столько же чистой воды. Наблюдают сверху. Поднятием или опусканием сосуда B, т.-е. увеличением или уменьшением толщины слоя жидкости со щелочной формой окраски, достигают уравнения тона окраски в левой и правой части колориметра. Достигнув равенства окрасок, отсчитывают на шкале отношение между кислотной и щелочной окраской, на основании которого определяют pH.

6. Определение pH при помощи аппарата Bjerrum'a.

На том же принципе устроен и прибор Bjerrum'a; только здесь для изменения отношения толщины слоев жидкостп, окрашенных в кислотный и щелочной цвет индика-

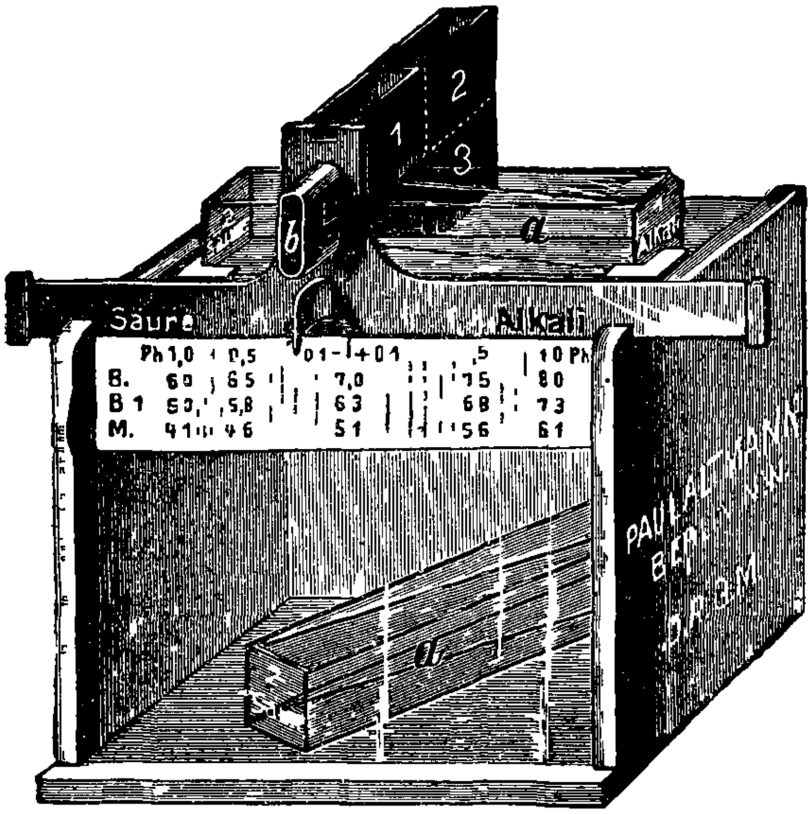

Рис. 18. Прибор Bjerrum'a для определения pH.

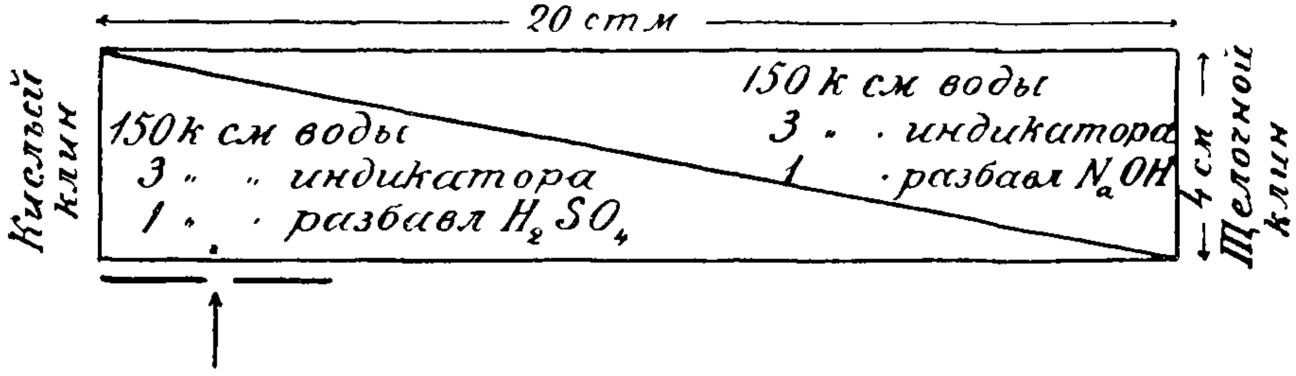

Рис. 19 Схема клинообразиого сосуда в приборе Bjerrum'a

тора, применяются два клинообразных сосуда, получающихся разделением диагональю прямоугольного сосуда.

На рис. 18 представлен общий вид аппарата Bjerrum'a в модификации Hiltner'a, а на рис. 19 схема принципа метода.

Длинный прямоугольный стеклянный сосуд (а) 20 *см* длины и 4 *см* ширины разделен по диагонали стеклянной пере-

городкой на две клинообразные части. В одну из них наливается жидкость, окрашенная кислотной формой подходящего индикатора серии Clark'a, в другую — жидкость, окрашенная щелочной формой его; концентрация индикатора в обеих частях сосуда одна и та же. Над этим сосудом помещается подвижной компаратор, состоящий из трех стеклянных гнезд (1, 2 и 3). В гнездо № 1 помещается испытуемая жидкость, окрашенная индикатором; в гнездо № 3 та же жидкость без индикатора, а в гнездо № 2 — чистая вода. В отверстие *b* производят наблюдение; благодаря призмам в компараторе получаются два поля: одно около другого, одно из них от штандартных растворов в клинообразном сосуде, а другое от испытуемого раствора. Для уравнения тона окраски обоих полей передвигают компаратор влево или вправо вдоль клинообразных сосудов. Тогда стрелка, двигающаяся вместе с компаратором, покажет на шкале, прикрепленной к прибору, величину pH.

Производство определения. К 300 *куб. см* воды прибавляют 6 *куб. см* подходящего индикатора (концентрацию раствора индикатора см. в таблице на стр. 399) и перемешивают. Половину этой жидкости наливают в кислотный клин прибора (передний), а другую — в щелочной (задний); к жидкости в кислотном клине прибавляют 1 *куб. см* разведенной серной кислоты, а в жидкость щелочного клина 1 *куб. см* разбавленного раствора едкого натра. В гнездо № 1 компаратора помещают 15 *куб. см* исследуемой жидкости + 0,3 *куб. см* раствора того же индикатора и той же концентрации, как и в клинообразных сосудах. В гнездо № 3 помещают 15 *куб. см* испытуемой жидкости без индикатора и в гнездо № 2 — чистую воду. Затем движением компаратора находят его положение, при котором оба наблюдаемые через *b* поля будут одинаково окрашены. Стрелка компаратора покажет величину pH.

Значение pH может быть также вычислено по данным толщины слоя жидкости в кислотной части и в щелочной части прибора в том пункте, где достигнуто уравнение окрасок, из уравнения:

$$pH = pK + \log \frac{F}{1 - F},$$

если в него вместо F подставить тон окраски, который измеряется, как указывалось ранее, отношением кислотной формы индикатора к общей концентрации индикатора; а это отношение в методе Bjerrum'a равно отношению между толщиной слоя кислой жидкости (m) и кислой плюс щелочная жидкость, т.-е. $m+n$, где n означает толщину слоя щелочной жидкости, соответствующую толщине m слоя кислой жидкости.

Тогда получим

$$pH = pK + \log \frac{\frac{m}{m+n}}{1-\frac{m}{m+n}} = pK + \log \frac{m}{n}.$$

Метод Bjerrum'a применяется для измерения pH в области между 4,4 и 7,6 с применением следующих индикаторов:

Индикатор	pK индикатора при 18°	Концентрация его раствора, прибавляемого к жидкостям	Измеряемая индикатором область pH
Метил красный	4,05	0,008% в 60% алкоголе	4,4 — 6,0
Бромкрезол пурпуровый	6,07	0,012% в воде	5,2 - 6,8
Бромтимол синий . . .	7,08	0,008% в воде	6,0 — 7,6

ГЛАВА СЕДЬМАЯ.

КОЛОРИМЕТРИЧЕСКИЙ И НЕФЕЛОМЕТРИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ.

A. Общая часть.

I. Колориметрия.

Сущность всякого колориметрического способа заключается в том, что определяемое вещество прибавлением при известных условиях соответствующего реактива переводят в соединение, раствор которого даже при сильном разбавлении в достаточной степени окрашен; совершенно таким же способом обрабатывают так называемый *„образцовый“* раствор того же вещества, строго известной концентрации; раствор этот носит тогда название *образцового колориметрического*; затем сравнивают между собою степень окраски испытуемого и образцового колориметрического растворов.

Для этого сравнения применяются методы, которые могут быть разбиты на две группы.

К первой группе относятся два следующие способа сравнения.

1-й способ. Самый простой и вместе с тем часто самый практичный, а в некоторых случаях совершенно достаточно точный способ сравнения состоит в следующем: приготовляют ряд растворов строго известной убывающей концентрации подходящего для данной цели соединения исследуемого вещества; концентрация исследуемого раствора должна заключаться между высшей и низшей из этих концентраций. Из прпготовленной серии растворов прибавлением соответствующего реактива приготовляют шкалу растворов различной интенсивности окраски; вызвав

окраску тем же реактивом в испытуемом растворе, находят те два раствора в шкале, из которых один сильнее, а другой слабее окрашен, нежели испытуемый. Тогда концентрация испытуемого раствора будет находиться между концентрациями этих двух растворов шкалы, а так как объемы жидкости одинаковы, то содержание исследуемого вещества во взятом объеме испытуемой жидкости будет находиться между известным нам содержанием его в двух этих цилиндрах шкалы.

Таким образом, при этом способе сравнения интенсивности испытуемого и образцовых колориметрических растворов объемы их остаются во время сравнения без изменений и равными между собой. Этот метод сравнения может быть назван методом цветовой шкалы.

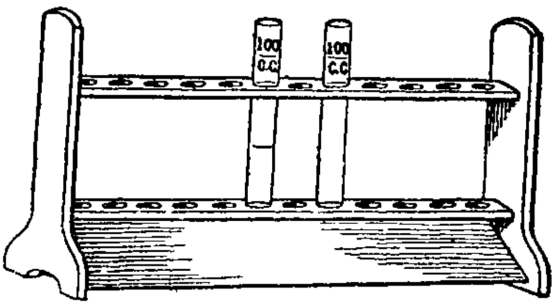

Рис. 20. Штатив с цилиидрами Несслера.

Преимущества этого метода сравнения следующие.

1) Не требуется специального вообще дорого стоящего колориметра; нужны лишь серия несслеровских цилиндров и штатив к ним с фарфоровой доской (рис. 20). В последнее время и для этого метода, для окончательной установки тождества окраски, предложен простой приборчик, колориметр Yoe (см. ниже стр. 413).

2) Не требуется существования строгой пропорциональности между интенсивностью окраски и содержанием вещества, что необходимо при применении колориметров.

3) Определения можно производить с желаемой точностью.

4) Когда сразу подготовлена для исследования целая серия испытуемых растворов и притом разнообразной концентрации, — определения производятся этим способом значительно быстрее, нежели при помощи колориметра.

К недостаткам способа надо прежде всего отнести то, что не для всех веществ, не для всяких концентраций и не для всякого аналитика возможно простым глазом уловить изменения в интенсивности окраски.

2-й способ. Этот способ может быть назван *методом дублирования*; состоит он в следующем. Берут два градуи-

рованных несслеровских цилиндра; цилиндры эти, как вообще колориметрические цилиндры, должны быть точно одинаковой величины: одинакового внутреннего диаметра, так чтобы одинаковые объемы занимали бы одинаковые высоты в цилиндрах, одинаковой толщины стенок и из совершенно бесцветного стекла. В один из них помещают определенный объем исследуемой жидкости, развивают прибавлением соответствующих реактивов окраску и доводят водой до известного объема (согласно выбранному методу колориметрического определения исследуемого вещества). Получается раствор, имеющий ту или другую окраску некоторой интенсивности.

В другом несслеровском цилиндре, в который прилита вода в количестве меньшем, чем окончательный объем жидкости в первом цилиндре (половина его и больше — в зависимости от метода определения), прибавляют тех же реактивов и в том же количестве, какие приливались в 1-й цилиндр для развития в испытуемом растворе окраски, а затем осторожным приливанием из бюретки концентрированного раствора исследуемого вещества, содержание которого в этом растворе точно известно, и дестиллированной воды точно дублируют интенсивность окраски первого цилиндра. Тогда, очевидно, содержание исследуемого вещества в испытуемой жидкости будет точно равно количеству этого вещества, прибавленного из бюретки во 2-й цилиндр.

Преимущества и недостатки этого способа сравнения те же, что и у первого способа, за исключением преимущества, приведенного в пункте 4-м; вообще этот способ кропотлив.

Ко второй группе методов сравнения интенсивности окраски относятся также два способа; в обоих этих способах уравнение интенсивности окрасок испытуемой жидкости и образцового раствора производится изменением объема жидкости при сравнении. Эти способы следующие.

3-й способ, *способ разбавления*. Берутся две градуированные трубки или два градуированных цилиндра Несслера; в один помещают испытуемый раствор, а в другой образцовый и развивают окраску там и здесь согласно методу определения исследуемого вещества. В тот из этих

двух сосудов, в котором интенсивность окраски оказалась выше, постепенно приливают воды, каждый раз тщательно перемешивая жидкость до тех пор, пока интенсивность окраски жидкостей в обоих сосудах не станет одинаковой при наблюдении в горизонтальном направлении через эти сосуды. Когда будет достигнута одинаковая интенсивность, то концентрация исследуемого вещества в обоих сосудах будет одинаковой. Зная концентрацию этого вещества в сосуде с образцовым колориметрическим раствором, будем знать концентрацию в сосуде с испытуемым раствором, а отсюда, зная объем этого раствора в сосуде, узнаем содержание исследуемого вещества во взятом количестве испытуемой жидкости.

Для более точного уравнения интенсивности окраски путем разбавления имеется небольшой приборчик („цветовая камера“, см. рис. 21), состоящий из зачерненной внутри деревянной камеры на штативе, открытой с двух противоположных малых граней. У переднего конца камеры имеется держатель для двух градуированных трубок; отверстие этого конца закрывается пришлифованной стеклянной ширмой, а противоположное отверстие плотно закрывается лицом наблюдателя [1]).

Для сравнения интенсивности окрасок по этому методу очень удобны градуированные трубки, верхние два дюйма которых (без делений) изогнуты под углом в 45° (см. рис. 22), изготовляемые специально для определения углерода в стали.

4-й способ, *способ уравновешивания*. В два градуированных цилиндра с кранами внизу (цилиндры Генера, см. рис. 23) или в два цилиндра из колориметра (см. ниже) наливают: в один — испытуемый раствор, уже полностью подготовленный, согласно описанию применяющегося метода, к наблюдению, а в другой — образцовый колориметрический раствор, также подготовленный к наблюдению, а затем сравнивают между собою интенсивность окраски находящихся в них жидкостей, наблюдая сверху, вертикально через цилиндры или непосредственно глазами (цилиндры Генера), или в особом приборе — колориметре, через особые приспособления. Если интенсивность окраски оказывается

[1]) *F. D. Snell.* Colorimetric analysis. New-York, 1921, стр. 58.

не одинаковой, то уравнивают ее, уменьшая высоту столба жидкости в цилиндре с более интенсивной окраской; уменьшение столба жидкости производится или выливанием части жидкости помощью крана (цилиндры Генера, колориметр Вольфа), или помощью других приспособлений.

Уравняв интенсивность окраски при наблюдении указанным способом (вертикально, через столб жидкости), отмечают высоту жидкости в цилиндре с испытуемым раствором и в цилиндре с образцовым раствором и отсюда,

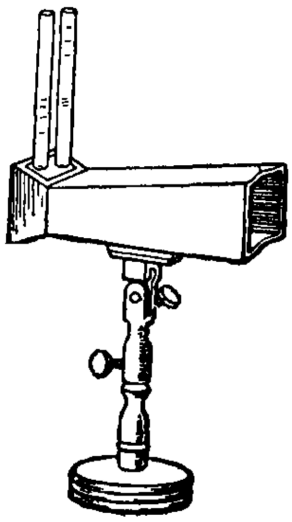

Рис. 21. Цветовая камера

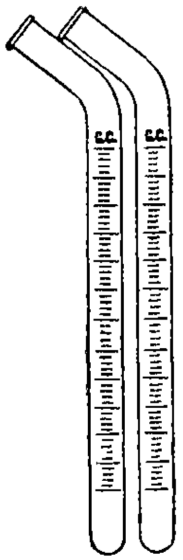

Рис. 22.

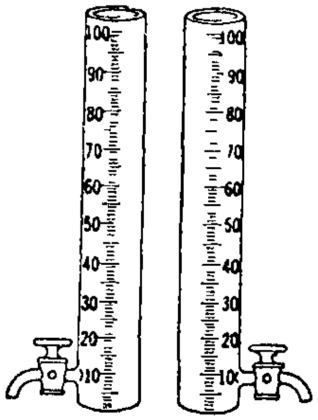

Рис. 23. Цилиндры Генера.

зная концентрацию исследуемого вещества в цилиндре с образцовым раствором, вычисляют концентрацию его в цилиндре с испытуемым раствором на основании следующего соображения: если интенсивность окраски в применяющемся методе колориметрического определения пропорциональна содержанию исследуемого вещества, то тогда, когда интенсивность окраски в обоих цилиндрах, при наблюдении жидкости сверху в вертикальном направлении, будет одинакова, концентрации исследуемого вещества в этих двух цилиндрах будут обратно пропорциональны высотам жидкости, или, иными словами, содержание исследуемого вещества в наблюдаемой толще обоих цилиндров будет одно и то же; а так как концентрация образцового раствора (а, значит, и содержание в нем исследуемого вещества) известна, то узнаем содержание исследуемого вещества в испытуемом растворе.

Напр., пусть концентрация исследуемого вещества в цилиндре с образцовым раствором будет C *мг*, в цилиндре с испытуемым раствором X *мг*; пусть, далее, интенсивность их окраски уравнялась, когда высота жидкости в 1-м цилиндре была 40 *мм*, а во 2-м 60 *мм*, тогда

$$X : C = 40 : 60,$$

откуда

$$X = C \cdot \frac{40}{60}$$ *мг* в 1 *куб. см* испытуемого раствора.

Или если цилиндры для колориметрического исследования градуированы по объему, то, зная величину C и объем жидкости в цилиндре с образцовым раствором (V), получим, что количество исследуемого вещества в объеме испытуемой жидкости, наблюдаемой в колориметре, равно $C \cdot V$.

Описание некоторых колориметров.

Колориметр Вольфа. В самом простом из колориметров, в колориметре Вольфа (см. рис. 24), уменьшение высоты столба более концентрированного раствора производится просто сливанием жидкости через кран. Ход лучей в этом колориметре и устройство призмы видны из рис. 25: лучи, отражаясь от зеркала C, проходят через цилиндры A и B с растворами, попадают в призму D, откуда, собираясь лупой E, идут в глаз наблюдателя; при неодинаковой концентрации растворов в цилиндрах и одинаковой высоте жидкости в обоих цилиндрах левая и правая половины поля зрения неодинаково светлы.

Колориметр Дюбоска (рис. 26 и 27) *и диафанометр Кенига* (рис. 28). В более совершенных колориметрах, напр., в колориметре Дюбоска и диафанометре Кенига, жидкость из цилиндра с более концентрированным раствором не сливается, а высота столба жидкости в цилиндрах может быть уменьшена опусканием сверху в цилиндр другого, более узкого и закрытого снизу стеклянного цилиндра. Колориметр Дюбоска отличается от колориметра Вольфа только вышеуказанным; диафанометр же Кенига устроен значи-

тельно сложнее: кроме колориметрических исследований он приспособлен для определения степени мутности жидкости и степени окрашенности в особых единицах; окуляр этого прибора дает в поле зрения овал с тремя полосами: средняя показывает светопрозрачность для лучей, проходящих

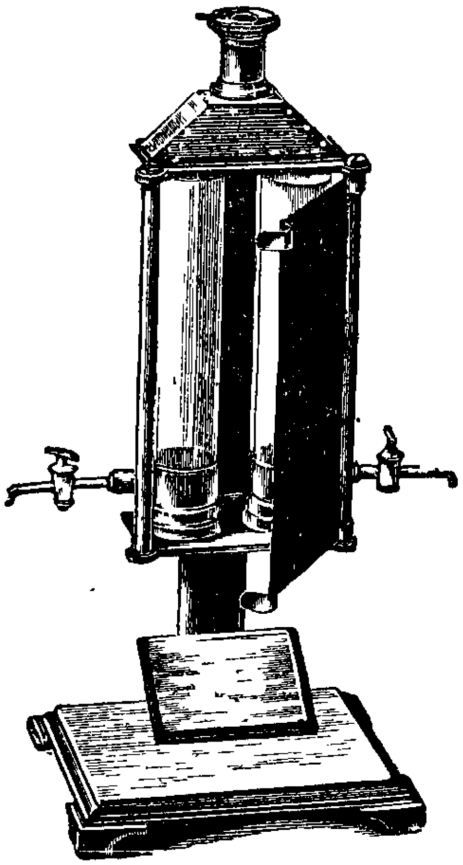

Рис. 24. Колориметр Вольфа.

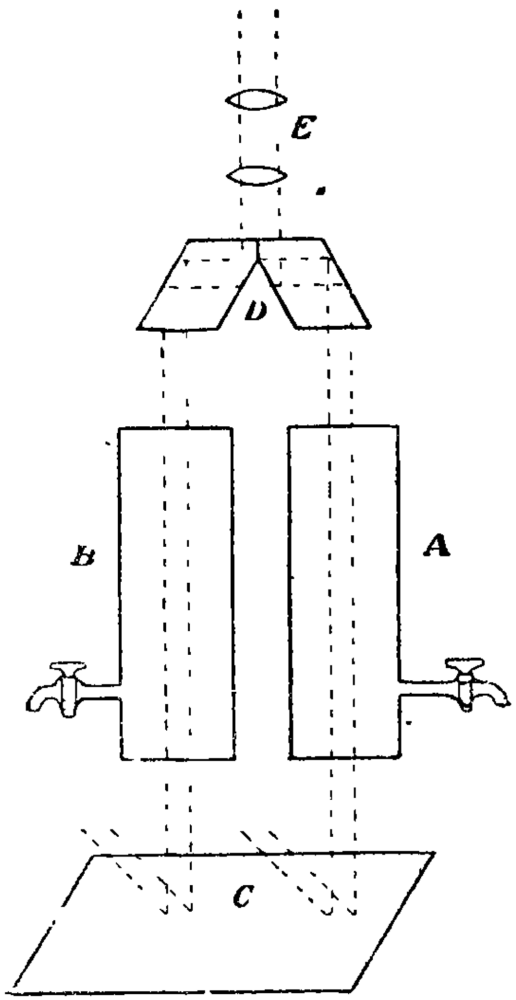

Рис. 25. Ход лучей в колориметре Вольфа.

через левый цилиндр, а две боковые — для лучей, проходящих через правый цилиндр.

Существует много различных моделей колориметра Дюбоска; описание и рисунки некоторых из них можно найти в недавно вышедшем обстоятельном руководстве по колориметрии J. H. Yoe, „Photometric Chemical Analysis“, Vol. I, Colorimetry. New-York, 1928, 771 стр.

Колориметр Доннана (рис. 29). На таком же принципе, как и вышеописанные колориметры, построен колориметр Доннана, но он значительно более простой конструкции. Лучи света, проходящие через цилиндры, попадают на зер-

кальные пластинки A и B, расположенные под углом в 45° к вертикали; отражаясь от них, идут к глазу наблюдателя; некоторая часть ближайшего к глазу зеркала A в виде эллиптического кольца незеркальна, так что лучи, отраженные от зеркала B, свободно проходят через стекло

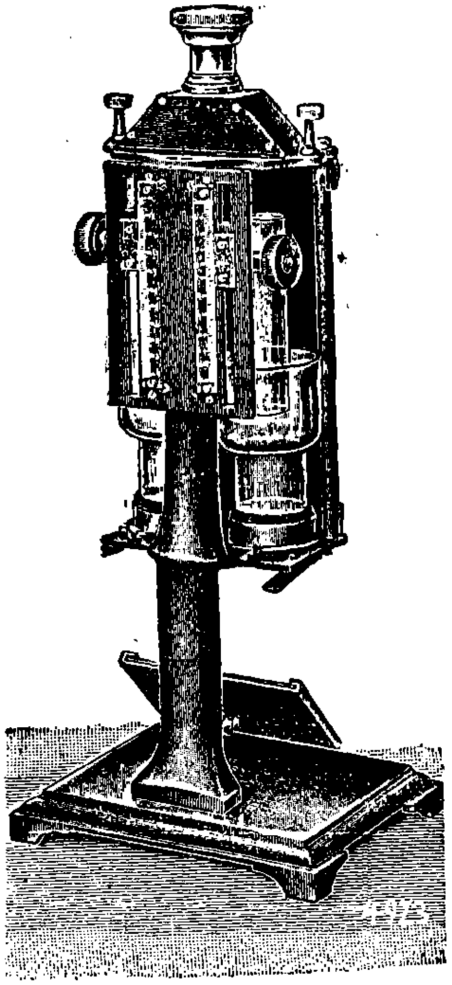

Рис. 26. Колориметр Дюбоска.

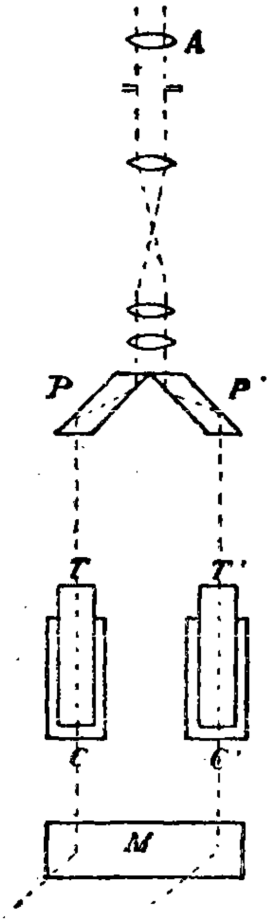

Рис. 27. Ход лучей в колориметре Дюбоска.

в глаз наблюдателя. Столб жидкости в правом цилиндре повышается или понижается помощью воронки C, соединенной с нижней частью одного из цилиндров каучуковой трубкой.

Колориметр Kennicott-Campbell-Hurley [1]). Этот колориметр (см. рис. 30 и 31) пользуется большим распространением в Соед. Штатах Сев. Америки. Состоит он из двух градуированных цилиндров A и B. В цилиндр A помещается испытуемый раствор, а в цилиндр B — образцовый. Высота

[1]) Journ. Amer. Chem. Soc. Vol. 33, 1909 г. стр. 1112; см. также *F. D. Snell*, Colorimetric Analysis. 1921, стр. 12, и *J. H. Yoe*, Photometric Chemical Analysis. Vol. I, Colorimetry. 1928, стр. 21.

жидкости меняется только у образцового раствора, для чего служит стеклянная трубка *C*, соединенная внизу стеклянной же трубочкой с цилиндром *B*. В трубке *C* двигается стеклянный сплошной поршень *D*, помощью которого изменяется высота жидкости в цилиндре *B*. Цилиндры освещаются снизу помощью зеркала *G*. Лучи света, идущие через цилиндры, встречают на своем пути зеркала *H* и *I*, находящиеся в деревянном ящике *J*; они приклеены к латунным пластинкам, расположенным под углом 45° к горизонтали. Зеркало *H* срезано вертикально (занимает только половину его латунной пластинки) и расположено таким образом, что оно отражает горизонтально только половину круглого поля света, проходящего через цилиндр *A*. Свет, проходящий через цилиндр *B*, отражается зеркалом *I* горизонтально; половина получающегося круглого освещенного поля задерживается задней стороной зеркала *H*, а другая половина проходит через отверстие в латунной пластинке зеркала *H*, и таким образом в глаз наблюдателя *L* попадает свет от половины освещенного поля из цилиндра *A* и от половины освещенного поля из ци-

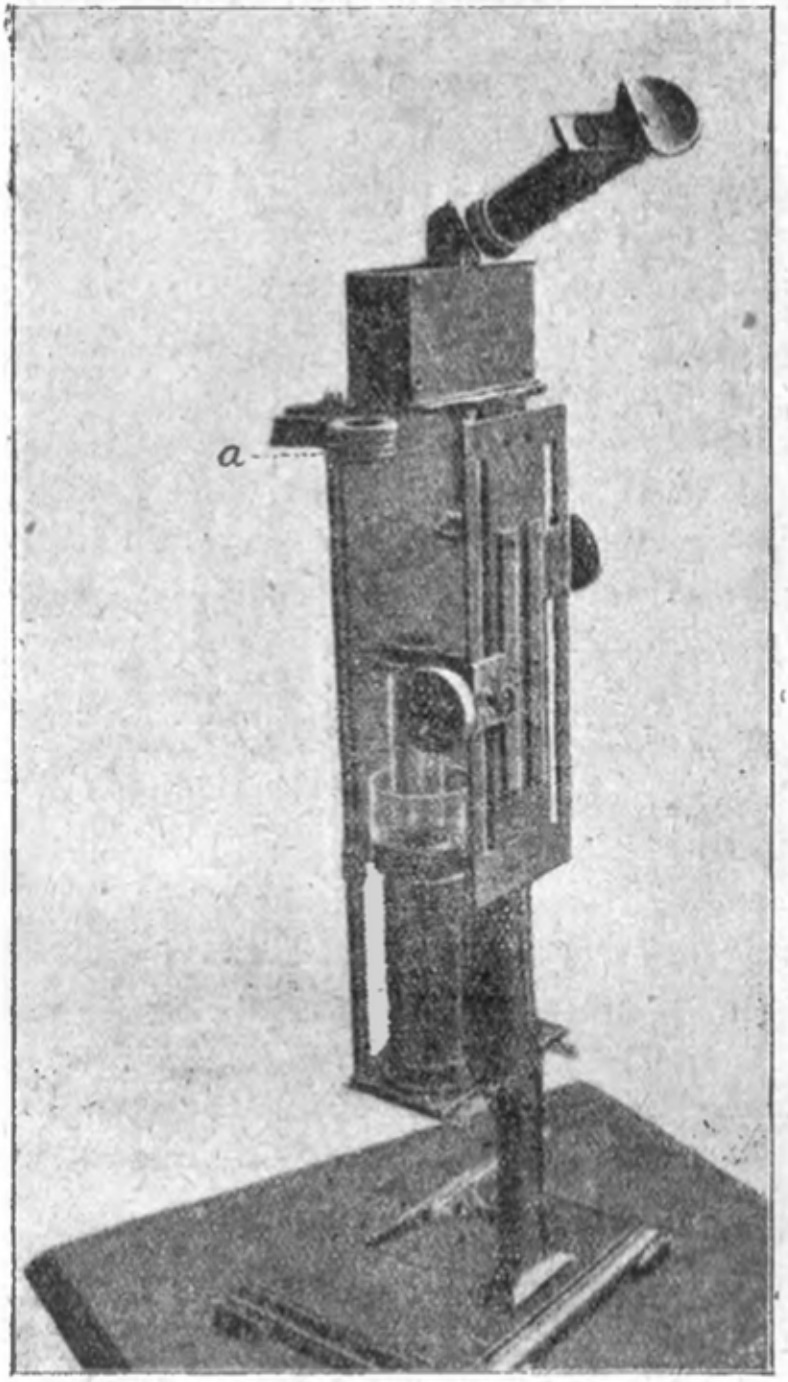

Рис. 28. Диафанометр Кенига.

линдра *B*, примыкающих друг к другу по вертикальному диаметру. Противоположно расположенные изображения наблюдаются через трубку *K*, имеющую 2,5 *см* в диаметре и 16 *см* длины. В точке *M* трубки *K* помещена диафрагма. Все части внутри ящика *J* кроме зеркал окрашены в черный цвет. Наблюдатель видит через отверстие *L* освещенный круг, разделенный вертикальным диаметром; если интенсивность выходящего из обоих цилиндров света одинакова, то обе половины круга будут одинаково освещены. Если этого нет, то, подымая или опуская поршень *D*, т. е.

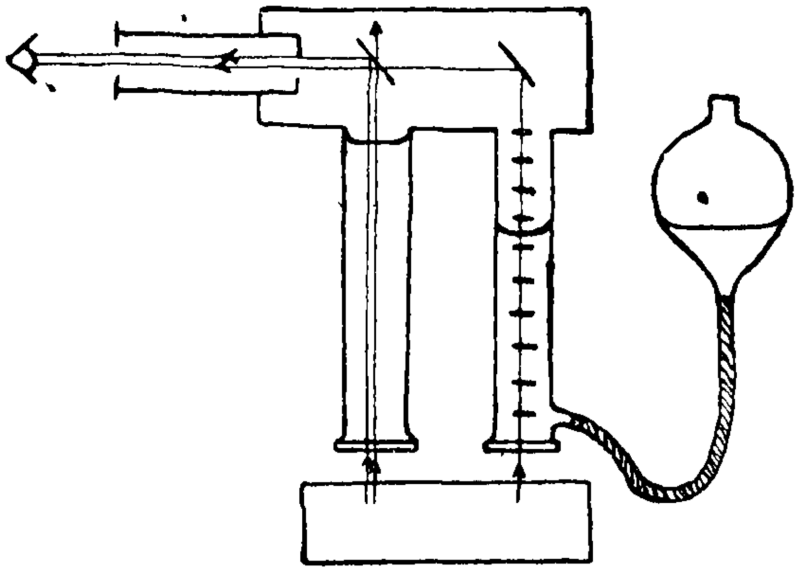

Рис. 29. Колориметр Доннана.

увеличивая или уменьшая светопрозрачность цилиндра *B*, достигают уравнения светопрозрачности обоих цилиндров.

По *Snell'ю* [1]), на основании многочисленных определений титана методом окисления перекисью водорода при всевозможных концентрациях, было найдено, что описанный колориметр дает в среднем ошибку около 1%.

Колориметр White [2]). Сравнение интенсивности окраски испытуемого и образцового растворов в этом колориметре (см. рис. 32) производится иным способом, чем во всех вышеописанных приборах. Главной частью этого прибора являются две клинообразные полые стеклянные призмы, со-

[1]) *F. D. Snell.* Colorimetric Analysis, 1921, стр. 15.

[2]) Journ. Amer. Chem. Soc. Vol. 34, 1910, стр. 659. См. также *F. D. Snell*, Colorimetric Analysis, 1921, стр. 23 и *J. H. Yoe*, Photometric Chem. Anal. Vol. I, стр. 48.

вершенно одинаковых размеров, открытые в своем верхнем широком основании для вливания раствора.

Призмы помещаются в вертикальном положении одна возле другой перед камерой, через которую производится

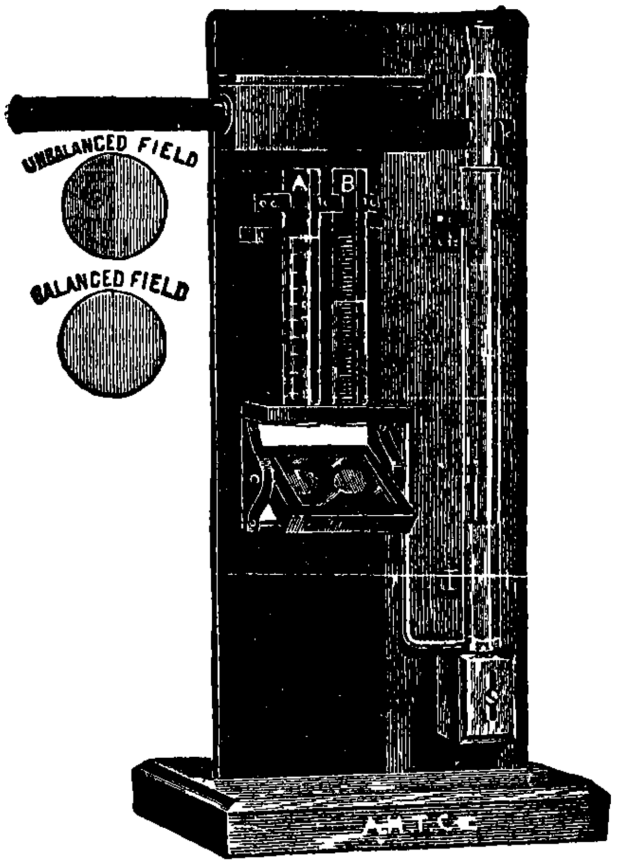

Рис. 30 Внешний вид колориметра Kennicott Campbell Hurley

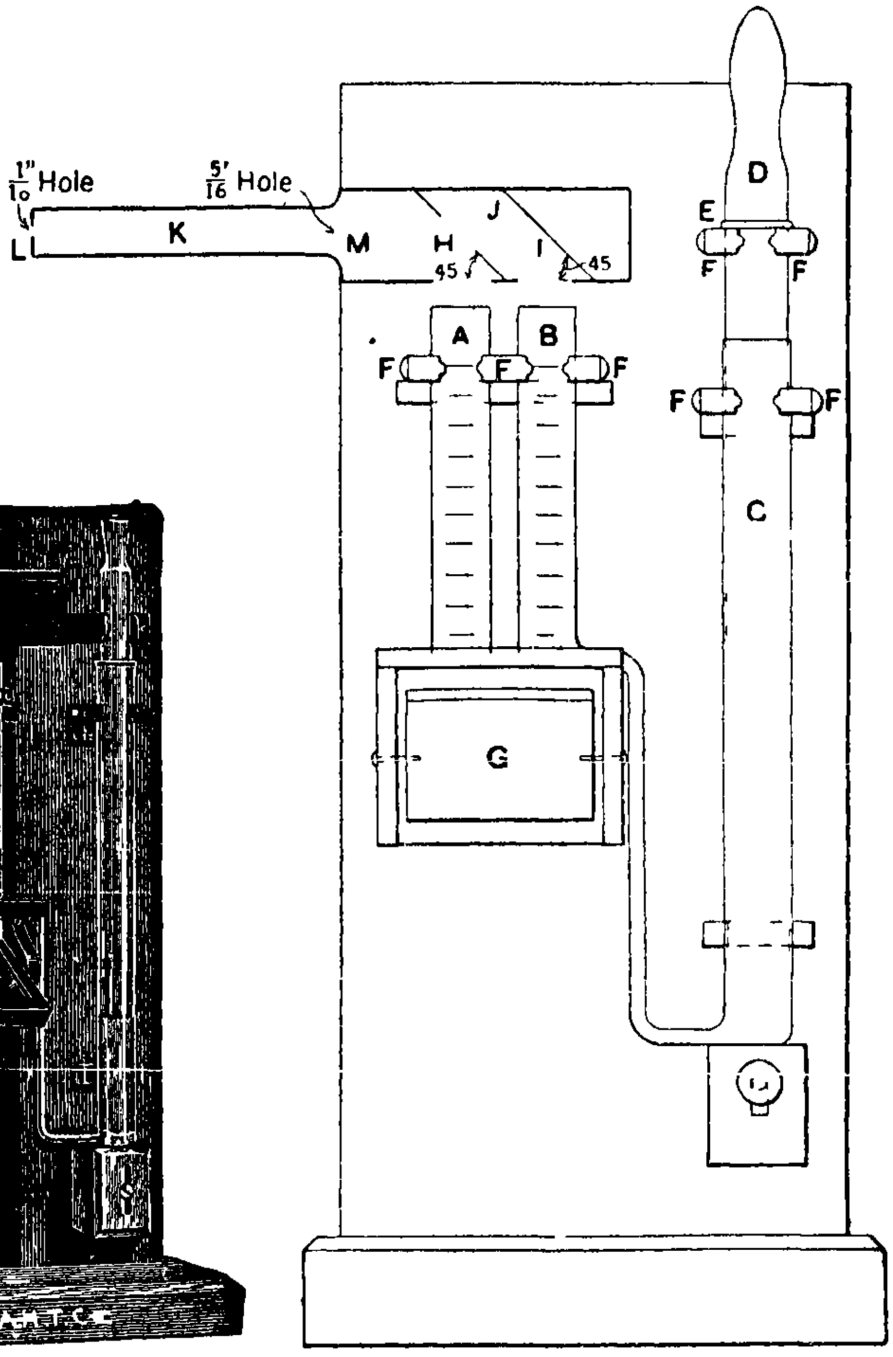

Рис 31. Устройство колориметра Kennicott-Kampbell-Hurley

наблюдение, и могут подыматься или опускаться. Стенка камеры, находящаяся за призмами, имеет посредине узкую горизонтальную щель, через которую наблюдают растворы в призмах. Каждая призма снабжена неподвижной шкалой с делениями, соответствующими толщине призм, и когда указатель стоит против нуля шкалы, тогда против гори-

зонтальной щели камеры приходится нижний острый конец призмы.

При работе с этим колориметром берут одинаковые количества испытуемого и образцового растворов, одинаково разбавляют и наполняют одним одну из призм, а другим — другую. Призма с испытуемым раствором устанавливается так, чтобы указатель ее приходился на делении, соответствующем проценту (или кратному ему) исследуемого вещества в образцовом растворе После этого призму с образцовым раствором подымают или опускают так, чтобы наблюдатель видел через камеру оба поля одинаково освещенными. Тогда отсчет, показываемый указателем призмы, содержащей образцовый колориметрический раствор, даст процент исследуемого вещества в испытуемом растворе.

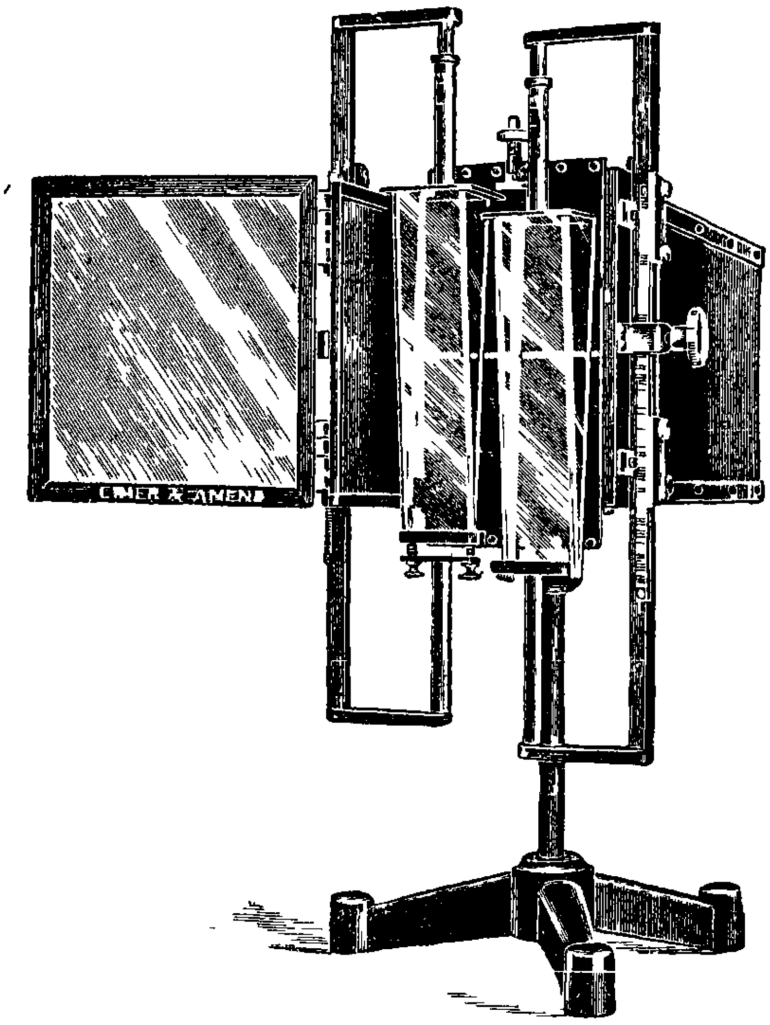

Рис 32 Колориметр White'a

По *Snell'ю*, максимальная ошибка, полученная при большом числе опрецелений помощью колориметра *White*, равнялась 0,6%.

Поляризационный колориметр Крюсса [1]) Устроиство его и ход лучей видны из рис. 33 и 34 Над правым цилиндром (*A*) помещается так называемая воздушная призма *D* Глана из известкового шпата, над левым — такая же полупризма *E*.

[1]) Теорию и применение этого колориметра см *G Kruss* и *H. Kruss*, Kolorimetrie und quantitative Spektralanalyse 1909, стр 40

Далее, над призмой *A* находится анализатор Николя; при определенном положении анализатора (0°) через него не проходят вовсе лучи α; если же повернуть его на 90°, то не проходят лучи β; при среднем положении анализатора (45°) он пропускает те и другие лучи в одинаковой мере. Если на пути лучей α и β поставить кварцевую

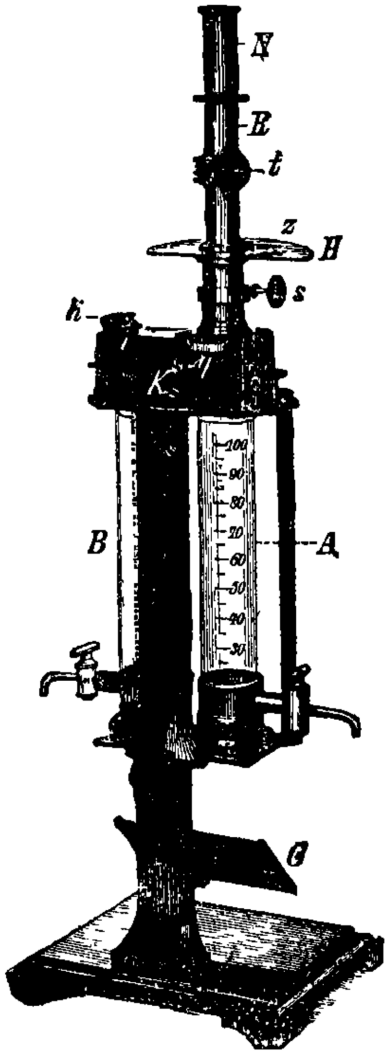

Рис. 33. Поляризационный колориметр Крюсса.

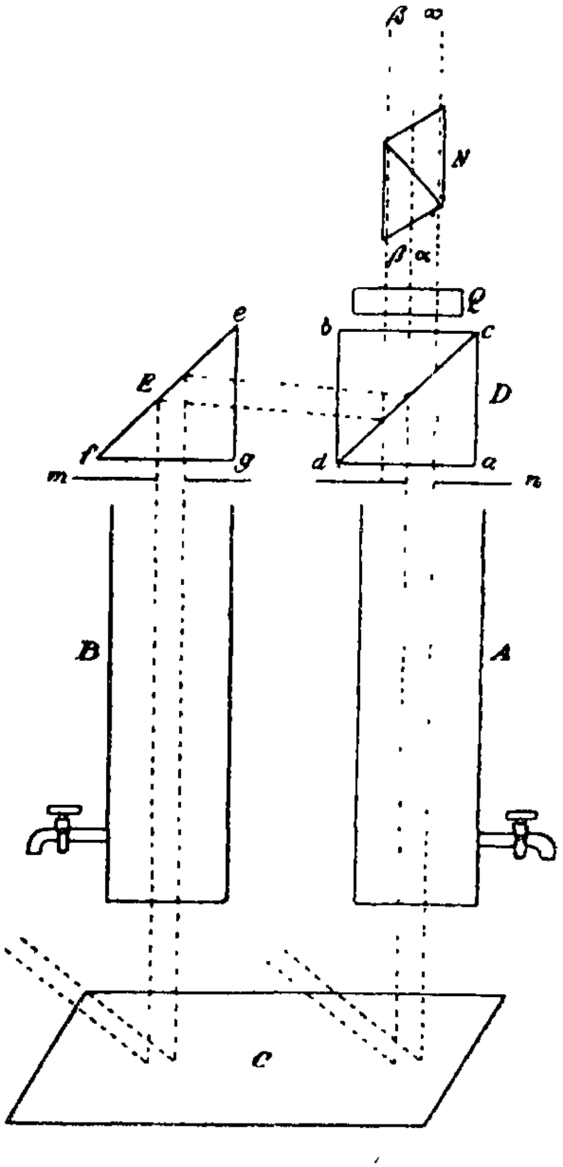

Рис. 34. Ход лучей в колориметре Крюсса.

пластинку толщиною в 3,75 *мм*, одна половина которой из левовращающего кварца, а другая из правовращающего, то в поле зрения появятся четыре поля, из которых при положении Николя 45° и одинаковой светопрозрачности обеих половин прибора накрест лежащие имеют одинаковую окраску (при белом свете желтую и синюю) и одинаковую яркость; если светопрозрачность обоих цилиндров неоди-

накова, то окраска накрест лежащих полей будет неодинакова.

Колориметр Yoe [1]) для несслеровских цилиндров (рис. 35 и 36). Для более точного сравнения интенсивности окраски испытуемого раствора с таковой в цветовой шкале Yoe сконструировал особый колориметр по принципу колориметра Kennicott-Campbell-Hurley, надевающийся, как видно из рис. 35. на несслеровский цилиндр с испытуемой

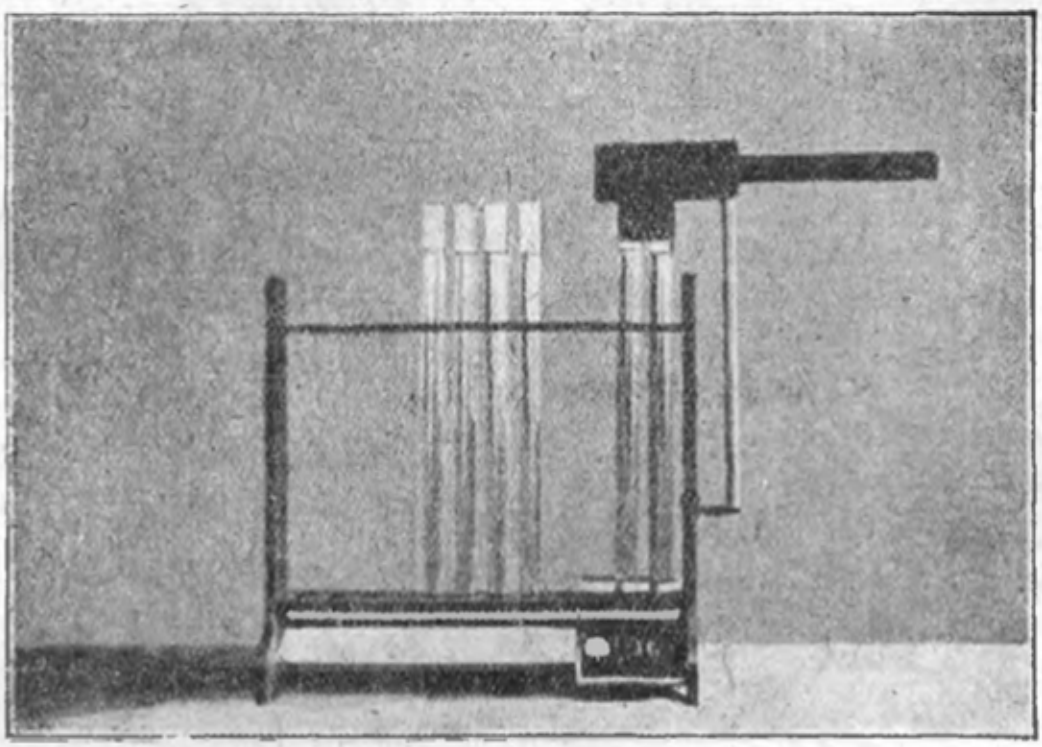

Рис. 35. Колориметр Yoe, надетый на несслеровские цилиндры.

жидкостью и на один из несслеровских цилиндров цветовой шкалы. Устройство колориметра, размеры и ход лучей видны из рис. 36. В нижней части штатива, в правом углу (рис. 35), как раз под наблюдаемыми двумя цилиндрами помещается маленькое зеркало для освещения жидкости цилиндров. Наблюдение рекомендуется производить в рассеянном солнечном свете.

Микроколориметр Kleinmann'a [2]). Этот колориметр построен по принципу колориметра Дюбоска и предназначен для работы с очень малыми количествами исследуемой

[1]) *J. H. Yoe.* Journ. Ind. Eng. Chem. V. 19, 1927, стр. 1131. *Он же.* Photometric Chem. Analysis. V. I. Colorimetry, 1928, стр. 24.

[2]) Biochem. Zeit. V. 179, 1926, стр. 276; цитирую по *J. H. Yoe*, Photometric Chem. Analysis, Vol. I, Colorimetry, 1928, стр. 45.

жидкости, а именно с 1 *куб. см* раствора. Внешний вид и внутреннее устройство его видно из рис. 37 и 38.

В этом колориметре подымаются и опускаются колориметрические цилиндры (K_1 и K_2), а внутренние цилиндры-поршни (T_1 и T_2), служащие для изменения высоты жидкости в колориметрических цилиндрах, прикреплены неподвижно. Колориметрические цилиндры узкие и высокие (диаметр около 7 *мм*, высота 70 *мм*); они снабжены меткой

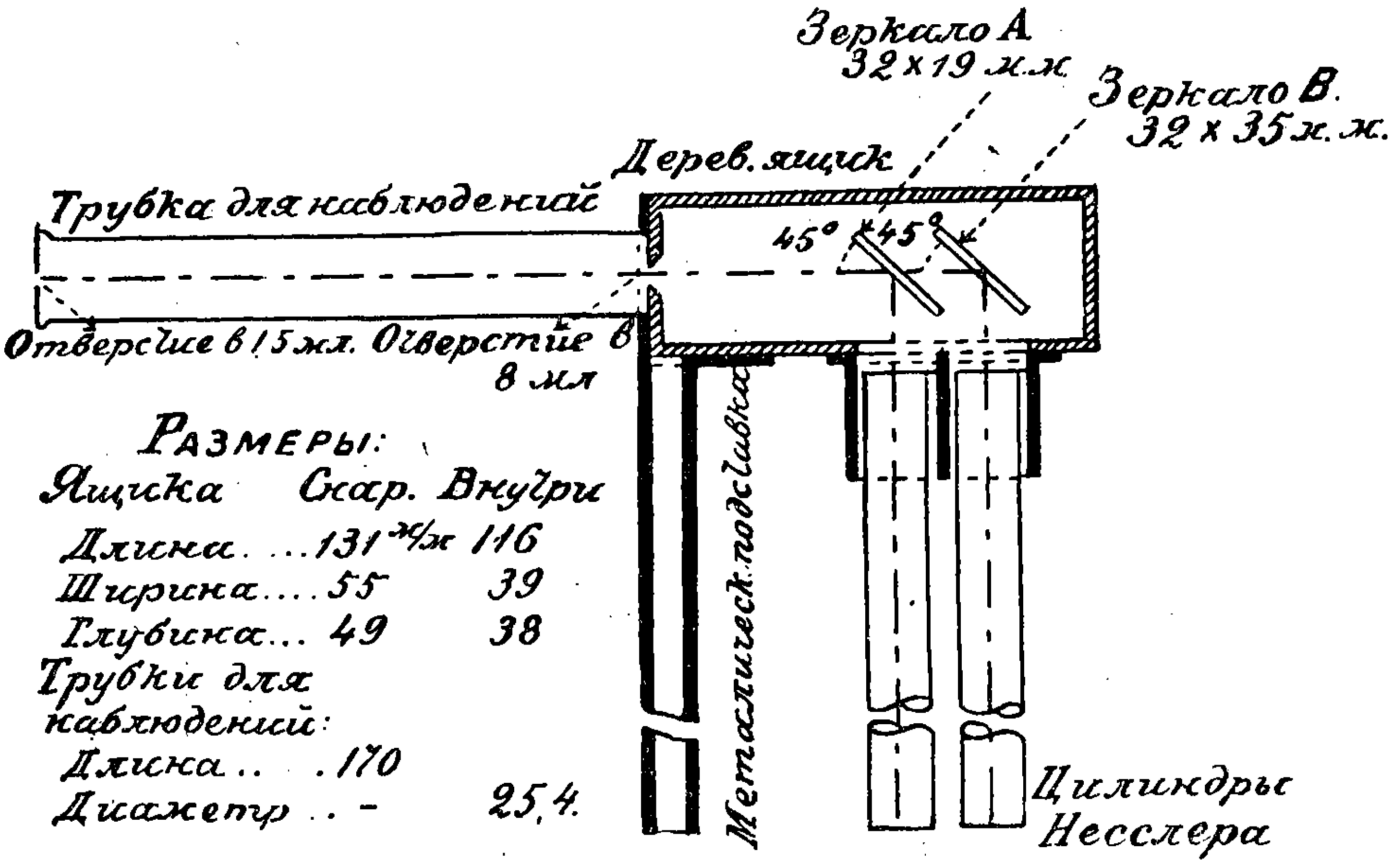

Рис. 36. Схема колориметра Yoe.

объема в 1 *куб. см*; наполненные доверху, они вмещают по 3 *куб. см*. Помощью неподвижной кремальеры (Sk_1 и Sk_2) и винта с шестерней (t) подставки, на которые помещены колориметрические цилиндры, могут в большей или меньшей степени надвигаться на внутренние цилиндры-поршни, сделанные из сплошного стекла. Неподвижная шкала колориметра разделена на *мм*, а винты снабжены ноиусами (J_1 и J_2), дающими возможность отсчитывать 0,1 *мм*. Для защиты от загрязнения служат широкие внешние цилиндры (Z_1 и Z_2), прикрепленные, также как и внутренние цилиндры-поршни, к пластинке S, вместе с которой они могут выниматься; внешние цилиндры кроме того могут вывинчиваться.

Источником света может служить или электрическая лампа, или, лучше, освещенный шар (1) Schmidt'a и Haensch'a; внутренность этого белого шара освещена двумя лампами Свет проникает из шара через пластинку (1) молочного стекла внутрь подставки прибора и падает на

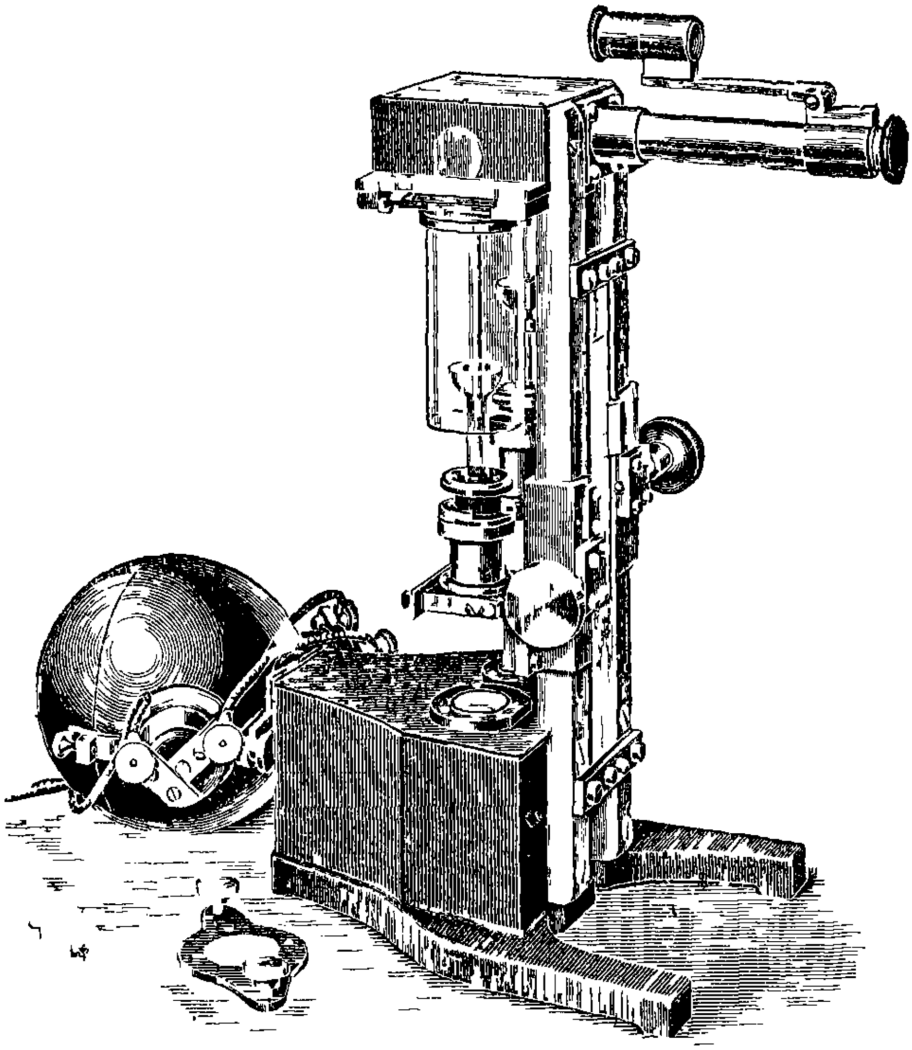

Рис. 37 Внешний вид микроколориметра Kleinmann a

две отражательные призмы P_1 и P_2, которые направляют его в колориметрические цилиндры F_1 и F_2 снизу; здесь свет проходит через слои жидкости, находящейся между дном колориметрических цилиндров и дном (h_1 и h_2) внутренних цилиндров поршней, затем через эти внутренние цилиндры в отражательные призмы p_1 и p_2, в призмы v_1 и v_2, откуда в диафрагму G_1 и в окуляр G_1O_1.

По Kleinmann'y, ошибка определения в этом приборе, когда концентрация в обоих цилиндрах приблизительно одинакова, не больше 0,5% на десять отсчетов,

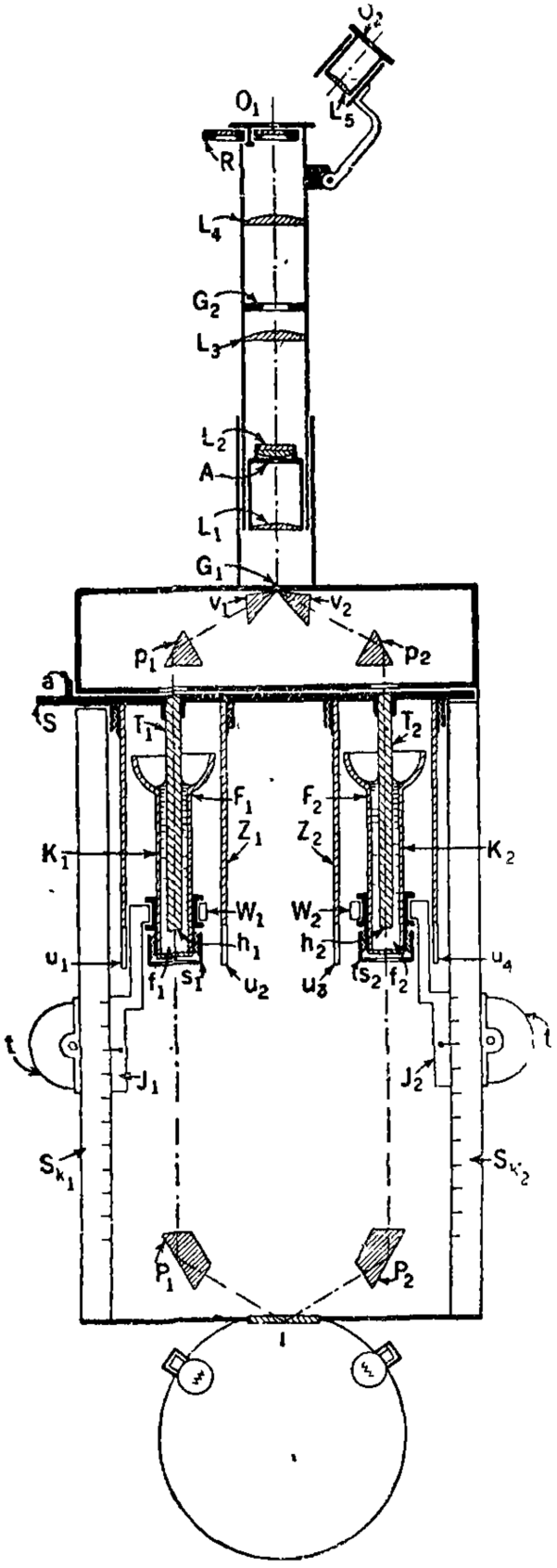

Рис. 38. Внутреннее устройство микроколориметра Kleinmann'a.

а когда отношение концентрации растворов в колориметрических цилиндрах около 1 : 2, то не выше 1,1% на десять отсчетов.

Обесцвечивание водных вытяжек.

Для большинства колориметрических методов вытяжка должна быть совершенно бесцветна; но так как почвенные вытяжки почти всегда окрашены органическими веществами, а у некоторых почв (солонцовых) даже очень сильно, то для колориметрического исследования их надо обесцветить. Универсальным способом обесцвечивания, пригодным при определении всех элементов, является способ, выработанный в Bureau of Soils: к вытяжке прибавляют 3—5 *г* на 500 *куб. см* так называемого „черного угля“ (копоть, собираемая на холодной поверхности при неполном сгорании нефти или светильного газа) и время от времени в течение 20 минут встряхивают, затем отфильтровывают; полученную вытяжку сравнивают в колориметре с дестиллированной водой, и если она все же оказывается окрашенной, обработку углем повторяют.

Обесцвечивание водных вытяжек „черным углем“ является универсальным способом, так как препятствовать

как-либо дальнейшему определению любого элемента в водной вытяжке это вещество не может; но вместе с тем нельзя отрицать возможности влияния такого способа обесцвечивания на точность определения тех или других веществ водной вытяжки, и именно, понижающего влияния вследствие поглощения углем и свертывающимся им органическим веществом растворенных в вытяжке минеральных веществ.

Известны и другие способы обесцвечивания, не имеющие такого универсального характера, а пригодные для того или другого исследуемого вещества и вредящие определению других элементов; к ним, напр., надо отнести гидрат окиси алюминия, квасцы и т. п. В некоторых случаях возможно применение подкрашивания образцового раствора в тон оттенка исследуемой вытяжки.

Вообще надо сказать, что одно из наиболее слабых мест колориметрии почвенных водных вытяжек является их окрашенность, и поэтому выработка способов борьбы с нею представляет очередную задачу.

II. Нефелометрия.

Под этим именем понимается метод определения вещества *по степени мутности,* вызываемой в жидкости малым количеством какого-либо нерастворимого соединения этого вещества, совершенно аналогично тому, как при колориметрии используется для определения данного вещества степень окраски, вызываемой в жидкости каким-либо соединением этого вещества. И здесь мы должны иметь, с одной стороны, столб жидкости, мутность которой вызвана определяемым количеством исследуемого вещества, а с другой стороны — столб жидкости, мутность которого вызвана известным нам количеством того же вещества; а затем тем или иным способом уравнивается степень мутности в том и другом столбе. Если мы этого достигли и если высота первого столба при этом оказалась h, а второго столба h_1, то, обозначив искомую концентрацию через x, а известную нам концентрацию во втором столбе через c_1, получаем такое же уравнение, как и в колориметрии:

$$hx = h_1 c_1.$$

Нефелометрические определения указанного типа можно вести в тех же колориметрах, которые описаны были выше. В диафанометре König'a (см. стр. 405), кроме того, можно определить в исследуемой жидкости *степень мутности* (в относительных числах) без сравнения со степенью мутности образцового раствора (напр., степень мутности вод): в нем в правый колориметрический цилиндр наливают исследуемую мутную жидкость, а левый остается пустым, но над ним имеется система из пяти стекол; светопрозрачность четырех из них — 50%, а пятого — 90%; стекла эти могут быть надвинуты на левый пустой цилиндр каждое в отдельности, по несколько или все вместе так, чтобы светопроницаемость правой и левой частей прибора сравнялась; наблюдение можно производить в красном и зеленом свете.

Слабые стороны нефелометрического анализа состоят в том, что световые явления в левом и правом цилиндре колориметра зависят не только от материала дисперсной фазы, но и от степени ее дисперсности; ясно, что последняя находясь в тесной зависимости от состава жидкости, который по существу не может быть одинаков в испытуемом и образцовом растворах, не может быть регулирована исследователем. Далее, на точности исследования не может не отражаться в той или другой степени наступающая даже при очень быстро производящихся определениях неоднородность мутной жидкости по высоте цилиндра, различно сказывающаяся, очевидно, на светопрозрачности правого и левого цилиндров колориметра, если устанавливаемая высота жидкости в них неодинакова.

Производя нефелометрическое определение в обычном колориметре, мы наблюдаем световые явления, происходящие в правом и левом цилиндре колориметра в проходящем свете, т. е. наблюдаем, одинаковые ли количества света поглощаются мутью, и если они оказываются различными, то мы их уравниваем, изменяя высоту столба мутной жидкости, через который проходит наблюдаемый свет.

В 1894 г. Richards ввел новый принцип нефелометрического исследования, а именно наблюдение за световыми явлениями в цилиндрах с мутями в перпендику-

лярном направлении к ходу освещающих эти мути лучей; как известно, в этих условиях получается световой конус Тиндаля, яркость которого в правом и левом цилиндре и сравниваются между собой. Приборы, предложенные Richards'ом на основании этого принципа (две модели), впервые названы были им „нефелометрами"; они отличаются примитивностью и для более или менее точных определений не пригодны.

Значительно более совершенный нефелометр того же типа был сконструирован Kober'ом (Nephelometry, I. History of Method and Development of Instruments; The Journ. of Ind. and Eng. Chem. Vol. 7, 1915, № 10, стр. 843) из обыкновенного колориметра Дюбоска. Штатив колориметра снабжен внизу шарниром, благодаря которому колориметр устанавливается несколько наклонно. Цилиндры с мутной жидкостью освещаются сбоку сильным пучком параллельного света, получающегося помощью электрической лампы накаливания и окуляра Ramsden'a, находящегося между нею и прибором. Внешние цилиндры прибора, в которые наливается исследуемая и образцовая жидкость, имеют прозрачные и бесцветные стенки, а дно непроницаемое для света; внутренние же цилиндры — обратно: прозрачное дно и светонепроницаемые стенки. Между правой и левой системой цилиндров помещается металлическая ширма, а весь прибор вместе с осветительным аппаратом помещен для защиты от окружающего освещения в футляр. В окуляр наблюдатель видит в правом и левом цилиндрах освещенный конус Тиндаля; при неодинаковой интенсивности света этих конусов опускают или поднимают, как при колориметрии, левый или правый наружный цилиндр и, уменьшая или увеличивая таким образом мощность пучка световых лучей от источника света, падающих на цилиндр, уравнивают интенсивность тиндалевского освещения в обоих цилиндрах. Нефелометр Kober'a может служить и для колориметрических работ, если на пути пучка света поставить зеркало для отражения его вниз на зеркало (или отражательную пластинку), находящееся под цилиндрами прибора, и если внешние цилиндры прибора с светонепроницаемым дном заменить обычными колориметрическими цилиндрами.

Дальнейшее усовершенствование в нефелометрии этого второго типа введено Kleinmann'ом [1]), который сконструировал нефелометр для обычных количеств жидкости и микронефелометр для работ с малыми количествами исследуемой жидкости.

Необходимыми условиями для точности нефелометрического исследования Kleinmann считает нижеследующие, часть которых необходима и при колориметрии.

1. Сравниваемые мутные растворы должны обладать в течение времени их сравнения постоянной степенью мутности, и в них не должно происходить изменений вроде свертывания и т. п.

2. Мути, подлежащие нефелометрическому исследованию, должны быть совершенно гомогенны, и невооруженный глаз не должен различать в них какой-либо негомогенности. Границы плотности мути, в которых муть пригодна для нефелометрий, легко устанавливаются эмпирически. Если плотность мути так мала, что яркость тиндалевского конуса ничтожна, то определение не может быть достаточно точным. С другой стороны, плотность не должна быть слишком высока, так как в этом случае легко могут происходить явления свертывания и на результат определения может влиять поглощение света слоями жидкости, находящимися над световым конусом. Для всякого вида нефелометрического определения границы эти должны быть установлены.

3. Эмпирически и теоретически устанавливается, что отношение степени мутности сравниваемых между собой жидкостей не должно превосходить 1 : 4; практически это отношение должно быть и легко может быть сделано не больше 1 : 2.

4. Сравниваемые между собой мути должны иметь одинаковую степень дисперсности. Согласно формуле Rayleigh'a интенсивность света тиндалевского конуса

$$J = \frac{c \cdot v}{y^2 \cdot s} k,$$

---

[1]) *H. Kleinmann.* Ueber ein neues Nephelometer und die Prinzipen nephelometrischer Messungen. Koll. Ztschr. T. 27, 1920, стр. 236.

Он же. Beitrage zur Nephelometrie. Там же. T. 36, 1925, стр. 168.

где c — концентрация мути, v — объем отдельных частиц, s — их удельный вес, y — длина волны света и k — постоянная; таким образом яркость конуса зависит от числа частиц (концентрации) и от их величины; поэтому при измерении концентрации вторая переменная, степень дисперсности, должна быть постоянной.

5. Для количественных определений необходим соответствующий прибор.

Принцип нефелометра Kleinmann'a состоит в том, что в двух мутных средах получаются конусы Тиндаля, высота которых может быть изменяема, и которые наблюдаются при помощи оптического приспособления в направлении, перпендикулярном к освещающим мути лучам. Принцип, лежащий в основе колориметрии, т. е. пропорциональность наблюдаемой интенсивности освещения толщине слоя окрашенной жидкости в цилиндрах колориметра, здесь, в нефелометре Kleinmann'a, заменяется пропорциональностью высоте конуса Тиндаля. Таким образом в этом аппарате, аналогично колориметру, концентрация двух мутных жидкостей обратно пропорциональна высоте их конусов Тиндаля; но в то время как при колориметрии яркость освещения понижается с увеличением концентрации исследуемого вещества, яркость конусов Тиндаля с увеличением мутности повышается.

Нефелометр Kleinmann'a изображен на рис. 39. Исследуемая и образцовая мути помещаются в два цилиндра из хорошего, чистого стекла, емкостью около 12 *куб. см*; цилиндры эти нижними концами входят в пружинящие металлические гильзы, в которых они свободно могут вдвигаться и выдвигаться. Наверху цилиндров имеется черта, указывающая до какой высоты наливать в них жидкость. Гильзы со стеклянными цилиндрами могут быть вынуты из штатива. Жидкость в цилиндрах спереди аппарата через устроенные в штативе окна освещается параллельными лучами от искусственного источника света, и образующиеся при этом тиндалевские конусы наблюдаются при посредстве оптических приспособлений через горизонтальную трубку — окуляр. В поле зрения наблюдается круг, одна половина круга соответствует конусу Тиндаля правого цилиндра, а другая — левого цилиндра.

Высота слоя жидкости в цилиндрах, освещаемая источником света, а вместе с нею и высота наблюдающегося конуса Тиндаля, регулируется изменением высоты окон, через которые свет от источника падает на жидкость цилиндров. Окна эти имеют около 2 *см* ширины и 4,5 *см* высоты. Особыми подвижными металлическими пластинками, поднимающимися снизу окон, высота открытой части окна может быть произвольно изменена; положение этих пластинок и вместе с этим высота открытой свету части окон может быть измерена посредством имеющейся шкалы и нониуса с точностью до 0,1 *мм*.

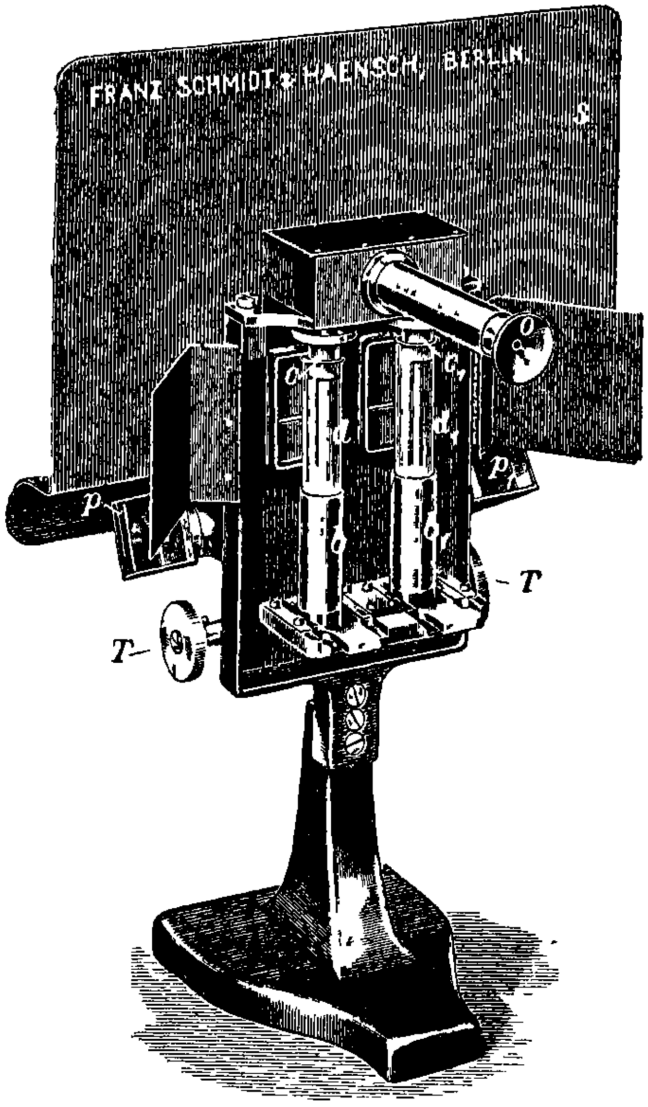

Рис. 39. Нефелометр Kleinmann'a.

Источником света может служить 100-свечевая матовая осрамовская лампа.

Для уменьшения субъективной ошибки Kleinmann рекомендует при каждом определении производить около десяти отдельных отсчетов и брать среднее.

Нефелометр Kleinmann'a изготовляется фирмой Schmidt und Haensch, Berlin. Этой же фирмой изготовляется микронефелометр Kleinmann'a (модель описана в Kol.-Ztschr. 1925, т. 36, стр. 172) и приспособление, дающее штандартные мутности взамен приготовления каждый раз особой образцовой мутности.

В последнее время нефелометрические измерения только что описанного второго типа (получение конуса Тиндаля) применяются не только в целях анализа, но приобрели

также важное значение в коллоид-химических исследованиях [1]).

Мы еще остановимся на *колориметре-нефелометре Kober'a* [2]), принадлежащем также, как и нефелометр Klein-

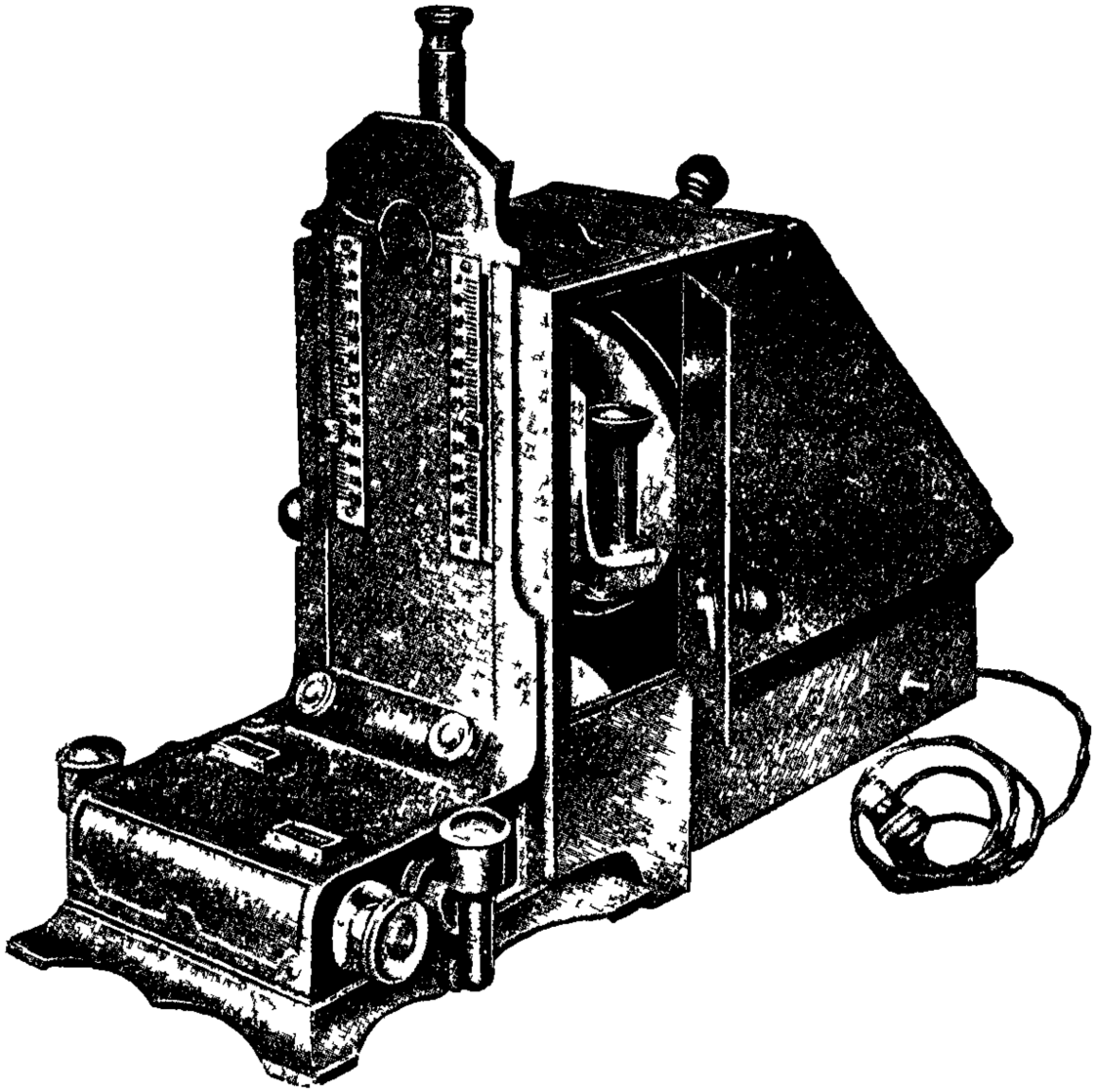

Рис. 40. Внешний вид колориметра-нефелометра Kober a с помещением для лампы. Видны: вертикальные шкалы с нониусами, винты для колориметрических рефлекторов, счетчики, винты для установки и воронки гидравлической системы.

[1]) Литературу по этому вопросу см. в следующих руководствах:

Fr. v. Hann. Dispersoidanalyse. 1928, стр. 71 и далее.

I Lifschitz. Kurzer Abriss der Spektroskopie und Kolorimetrie. 1927, стр. 297 и далее.

Fr. Weigert. Optische Methoden der Chemie, 1927, стр. 261 — 264, 515 — 523.

Schirmann. Nephelometrie (в Abderhalden's Handb. d. biolog. Arbeitsmeth. Abt. II, Lief. 305, 1926, стр. 1463)

J. Yoe and *H. Kleinmann* Photometric Chem. Analysis. Vol. II. Nephelometry. New-York, 1929

[2]) *J. Yoe* and *N. Kleinmann* Photometric Chem. Analysis. Vol. II. Nephelometry. 1929, стр. 18.

mann'a, к приборам, обладающим наибольшей точностью из имеющихся в настоящее время. Прибор этот очень сложный и дорогой [1]); он рекомендуется для лабораторий, в которых колориметрия и нефелометрия являются не случайными видами анализа, а где аналитик непрерывно занят этими исследованиями. В этом аппарате все приспособлено для облегчения работы, для сохранения глаз аналитика и для устранения возможных ошибок.

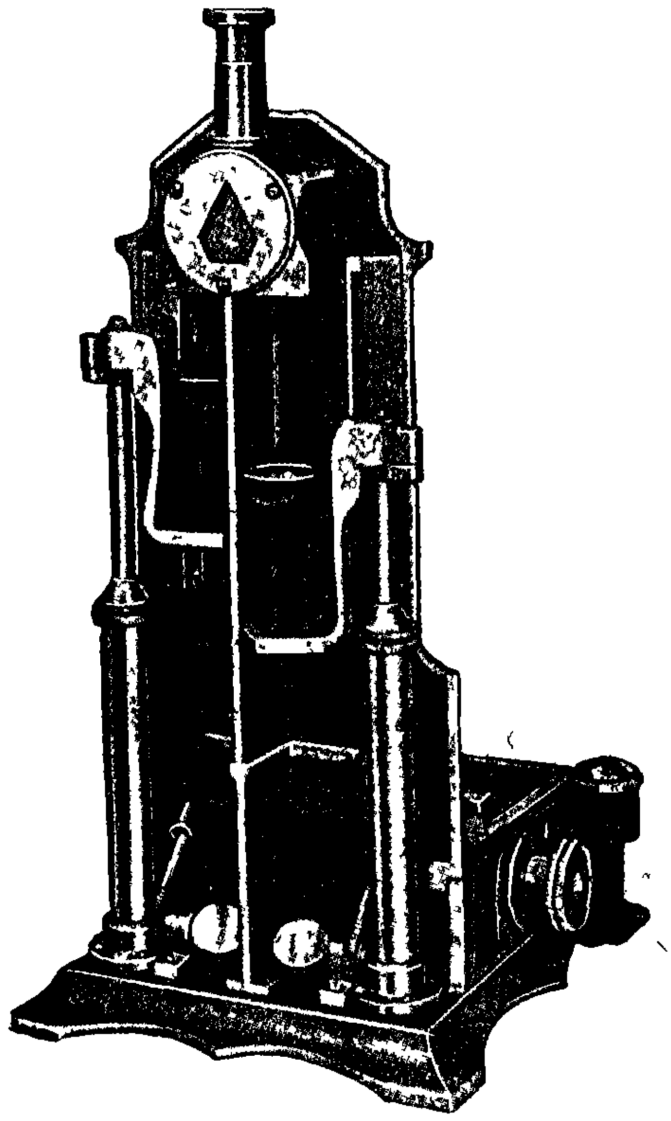

Рис. 41. Внешний вид колориметра-нефелометра Kober'a без лампового помещения.

Главное отличие этого аппарата от всех остальных заключается в том, что поднятие и опускание колориметрических цилиндров производится не помощью шестерни и кремальеры, а особой гидравлической системой, расположенной в основании аппарата и позволяющей очень точную установку цилиндров; аппарат снабжен особыми счетчиками, значительно облегчающими отсчет показаний и делающими ненужными нониусы, а вместе с тем дающими отсчет высоты в миллиметрах и частях миллиметра. Винты, регулирующие гидравлическую систему, и счетчики находятся перед аналитиком у основания прибора и приводятся в движение руками, лежащими на столе, что при продолжительной и непрерывной работе в значительной степени уменьшает утомляемость аналитика.

---

[1]) Аппарат изготовляется фирмой Precision Scientific Company, Chicago.

На рис. 40 и 41 приведен общий вид колориметра-нефелометра *Kober'a*, на рис. 42 — боковое сечение, а на рис. 43 — фронтальное сечение.

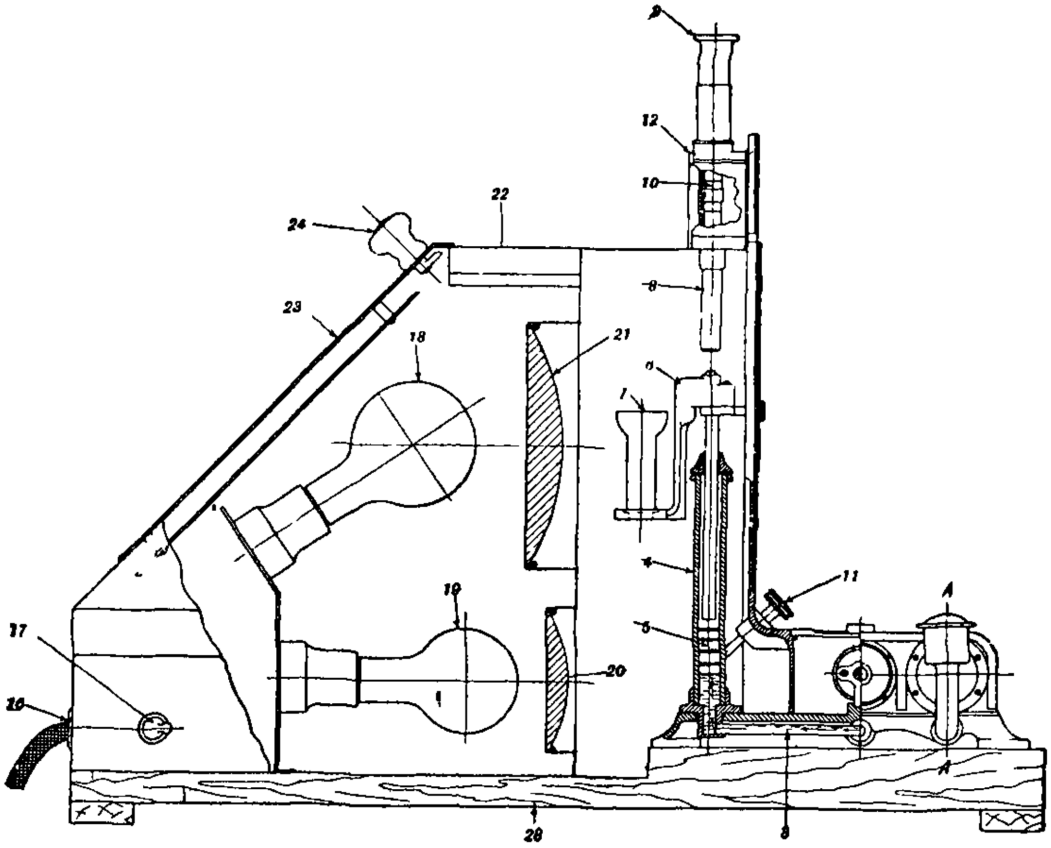

Рис. 42. Боковое сечение колориметра-нефелометра Kober'a. *A* — воронки гидравлической системы; (4) вертикальный цилиндр; (5) вертикальный поршень; (6) держатель колориметрического цилиндра, вращением его цилиндр можно подводить под неподвижный внутренний стеклянный цилиндр (8) и выводить из футляра аппарата наружу; (7) колориметрический цилиндр; (9) окуляр, (10) призма, (11) винты для установки колориметрических рефлекторов; (12) футляр, где помещается призма; (16) электрический провод для ламп; (17) рубильник; (18) нефелометрическая лампа; (19) колориметрическая лампа; (20) колориметрический кондеисор; (21) иефелометрический конденсор; (22) вентилятор для лампового помещения; (23) дверка в ламповое помещение; (24) затвор к дверке.

В почвенном анализе нефелометрия пока занимает очень ограниченное место; почти не имеется методов, разработанных применительно к этому способу исследования, и можно только, конечно, пожелать, чтобы и этот методический прием количественного анализа был бы использован в почвенных исследованиях достаточно полно.

В. Методы колориметрического определения отдельных ионов.

Колориметрические методы обладают, вообще говоря, меньшей точностью, нежели весовые и объемные (хотя между ними встречаются и такие, точность которых не меньше, чем у объемных и весовых способов), что обусловливается тремя главными обстоятельствами: 1) отсутствием строгой пропорциональности между содержанием определяемого вещества и интенсивностью окраски (это обстоятельство, как мы видели выше, влияет лишь в том случае, когда применяются при сравнении интенсивности окраски способы разбавления и уравновешения), 2) влиянием на эту окраску посторонних присутствующих в растворе веществ и 3) субъективностью оценки интенсивности окраски. Но так как методы эти можно применять и в тех случаях, когда, вследствие ничтожного содержания исследуемого вещества, применение весовых и объемных способов или очень затруднительно, или даже вовсе невозможно, и так как кроме того по быстроте анализа колориметрические ме-

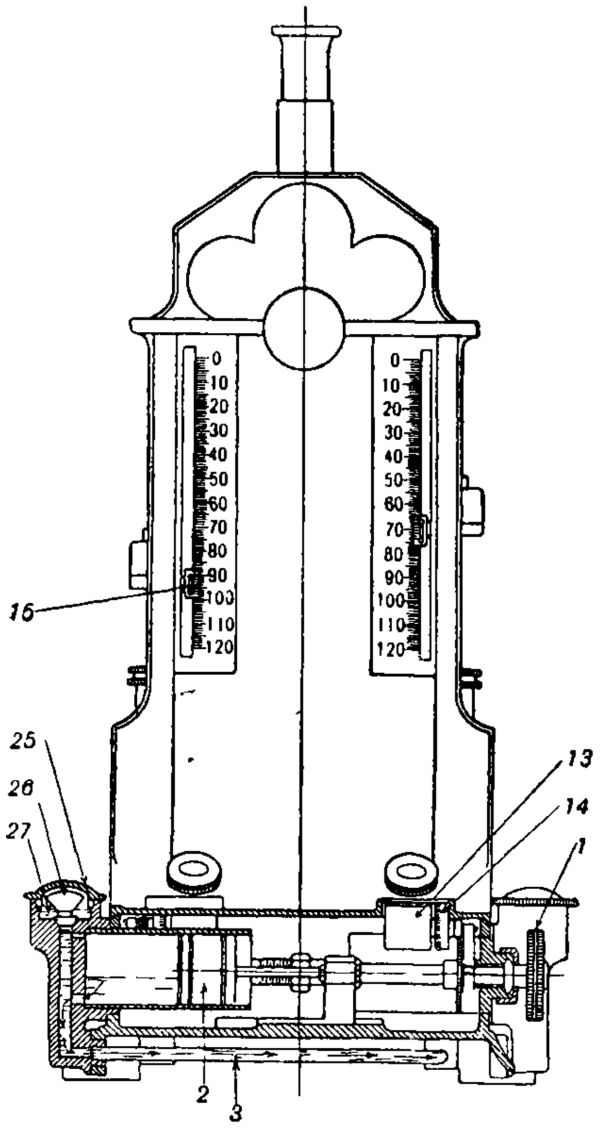

Рис. 43. Фронтальное сечение колориметра-нефелометра Kober'a. (1) винты для подиятия и опускания держателей колориметрических цилиндров; (2) большой поршень, приводимый в движение (1); (3) металлическая трубка, соединяющая большой цилиндр с вертикальным (4) на рис. 41; (13) счетчик миллиметров; (14) счетчик частей *мм*, (15) вертикальные шкалы и иониусы, (25) навинчивающаяся крышка на воронку гидравлической системы; (26) клапан воронки; (27) воронка.

тоды вообще значительно превосходят весовые и объемные, то при почвенных исследованиях способы эти оказывают громадную услугу и в некоторых случаях незаменимы.

1) Методы колориметрического определения иона аммония.

1. Определение аммония посредством реактива Несслера [1].

Принцип метода. Реактив Несслера (щелочной раствор K_2HgJ_4) дает с ионом аммония соединение состава $HgOHg(NH_2)J$, окрашенное в оранжевый цвет. Если испытуемая жидкость содержит больше нескольких *мг* NH на 100 *куб. см*, то выпадает оранжевый осадок; при меньших концентрациях жидкость только окрашивается в цвет от желтого до коричневого.

Реактивы. 1. *Вода без аммиака* получается вторичной перегонкой лабораторной дестиллированной воды, слабо подкисленной серной кислотой; для колориметрических определений таковую воду можно приготовить быстро, прибавив соды к лабораторной дестиллированной воде до слабо щелочной реакции и выпарив около $^1/_4$ объема. Свободная от NH_3 вода идет на приготовление нижеследующих реактивов.

2. *Раствор углекислого натра*; прокипяченный насыщенный раствор.

3. *Реактив Nessler'а*. Раствор хлорной ртути (17 *г* в 300 *куб. см*) вливают в раствор иодистого калия (35 *г* в 100 *куб. см*), пока красный осадок иодистой ртути перестанет растворяться; тогда раствор доводят до 1 литра 20%-м раствором едкого натра и опять прибавляют раствор хлорной ртути, пока не появится неисчезающий осадок; раствор оставляют стоять до полного просветления и хранят в плотно закрывающейся стклянке; цвет его должен быть светло-желтый; если же он бесцветен, то нужно прибавить еще хлорной ртути. Время от времени нужно проверять чувствительность реактива посредством сильно разбавленного раствора хлористого аммония [2].

---

[1]) Цитирую по *O. Schreiner* and *G. Failyer*. Bull. U. S. Depart. of Agric. № 31, Bur. of Soils, стр. 29.

[2]) Существует несколько рецептов приготовления несслеровского реактива. Мы здесь приведем один из них, предложенный F. C. *Koch'ом* и *McMeekin'ым* (Journ. Amer. Chem. Soc. Vol. 46, 1924, № 9, стр. 2066);

4. *Образцовый раствор хлористого аммония.* Растворяют в воде 0,7405 *г* чистого NH_4Cl и доводят до 1 литра; 10 *куб. см* этого крепкого раствора разбавляют водой до 500 *куб. см*; этот образцовый раствор содержит 0,005 *мг* NH_4 (или 0,0047 NH_3) в 1 *куб. см.*

5. *Образцовый колориметрический раствор.* 10 *куб. см* раствора (4) разбавляют водою приблизительно до 90 *куб. см*, прибавляют 4 *куб. см* реактива Nessler'a (3) и доводят водою до 100 *куб. см.* Раствор этот готовится одновременно с приготовлением испытуемого колориметрического раствора; он содержит 0,5 частей NH_4 на миллион. Образцовый колориметрический раствор иной крепости готовится подобным же образом, при чем всегда 100 *куб. см* его должны содержать 4 *куб. см* реактива Nessler'a (3).

Ход анализа. Если испытуемый раствор бесцветен и не содержит солей, препятствующих реакции, то определение ведется без предварительной перегонки; в противном же случае определенное количество раствора доводится до щелочной реакции содою и перегоняется в приемник с дестиллированной водою. Приступая к определению, прежде всего необходимо приблизительно установить концентрацию испытуемого раствора; для этого к нескольким *куб. см.* его в пробирке прибавляют реактив Nessler'a; если получится осадок, раствор нужно разбавить и снова испробовать небольшое количество его; цвет раствора должен быть чисто желтый, светлого оттенка; если же цвет темно-желтый или красноватый, то раствор слишком крепок для непосредственного определения.

такой реактив, по авторам, а также по исследованию *П. Брокерта* „К методике определения аммиачного азота в почве" (Работы Агро-хим. Отд. Одесской Обл. Оп. Ст. за 1924 — 25 г., стр. 25), менее чувствителен к примесям, имеющимся в испытуемом растворе. Приготовляется несслеровский реактив по этим авторам таким образом:

Растворяют 22,5 *г* иода в 20 *куб. см* раствора иодистого калия, содержащих 30 *г* *KJ*. К полученному раствору (после полного растворения) прибавляют 30 *г* металлической ртути и часто встряхивают до исчезновения цвета от иода. Если раствор не будет давать реакции с крахмалом на иод, то прибавляют к нему по каплям раствор иода в *KJ* до тех пор, пока он не начнет давать эту реакцию. Раствор разбавляют до 200 *куб. см*, тщательно перемешивают и прибавляют к нему 975 *куб.см* 10%-го раствора едкого натра.

Для определения аммиака берут, на основании вышеописанного исследования, определенный объем испытуемой жидкости, разводят приблизительно до 45 *куб. см*, прибавляют 2 *куб. см* реактива Nessler'a и доводят до 50 *куб. см*; в это же время готовят образцовый колориметрический раствор и через 15 мин. сравнивают эти растворы в колориметре.

Присутствие в испытуемом растворе ионов Ca и Mg выше известных количеств мешает колориметрическому определению аммиака несслеровским реактивом, так как реактив дает с этими ионами осадок. По исследованию Л. П. Розова [1]), особенно вреден магний: уже при концентрации его 0,5 *мг* в литре получается от реактива Несслера заметная на глаз опалесценция, а при больших количествах — темно-желтый быстро падающий на дно осадок. Ион кальция начинает вредить при более высоком содержании: заметная опалесценция от реактива Несслера появляется лишь при содержании около 80 *мг* — 120 *мг* Ca на литр.

Вредное действие этих двух ионов может быть полностью уничтожено прибавлением к испытуемому раствору перед внесением в него реактива Несслера достаточного количества раствора сегнетовой соли (50%-й водный раствор); обычно достаточно внести 1 — 2 *куб. см*; если же кальция в испытуемом растворе очень много, то может потребоваться прибавление более значительных количеств этой соли; соль эта, по данным Розова, нисколько не мешает определению аммиака. По тем же данным нельзя приготовлять реактив Несслера вместе с сегнетовой солью, так как в этом случае реактив быстро портится.

По исследованиям Л. П. Розова, *хлористые и сернокислые щелочи* не оказывают никакого влияния на колориметрическое определение аммиака реактивом Несслера еще при довольно высоких концентрациях этих солей в испытуемой жидкости; а именно, содержание этих солей в количествах до 4,254 *мг* Cl и 5,763 *мг* SO_4 на один *куб. см* иссле-

---

[1]) *Л. П. Розов.* Колориметрические методы определения аммиака, нитритов и нитратов применительно к вытяжкам из засоленных почв. Вестн. Ирригации, 1924 г., август (?), стр. 59.

дуемого раствора не отражается на точности определения. Означенные количества хлора и серной кислоты (если вытяжка готовится при отношении между почвой и водой как 1:5) соответствуют содержанию в почве 2,028% хлора и 2,882% SO_4. Таким образом точное определение аммиака реактивом Несслера возможно еще в сильно засоленных почвах.

Но при более высоких содержаниях хлористых или сернокислых щелочей в растворе (более 5% той или другой соли в жидкости) реактив Несслера дает белый осадок, а окраска или не появляется вовсе, или ослабляется. Получения нормальной окраски удается достичь прибавлением большего количества реактива Несслера, но избежать образования осадка Розову не удалось.

По исследованиям П. Брокерта [1]), сернокислые соли калия и натрия и хлориды калия, натрия и кальция влияют на интенсивность окраски, вызываемой несслеровским реактивом: еще задолго до появления опалесценции, вызываемой присутствием этих солей в исследуемой жидкости при прибавлении несслеровского реактива, интенсивность окраски жидкости сначала увеличивается с повышением концентрации этих солей, а затем опять уменьшается. Из указанных солей наиболее сильное влияние на интенсивность окраски оказывают хлористый натрий и кальций, за ними идут сернокислый и хлористый калий; слабее всего действует сернокислый натрий.

2. Определение аммония посредством фенола [2]).

Принцип метода. Прибавление фенола к жидкости, содержащей ион аммония, вызывает интенсивную синюю окраску, пригодную для колориметрического определения аммония.

Реактивы. 1. *Разбавленный раствор* [3]) NaOCl.

2. *4%-ый раствор фенола.*

---

[1]) *П. Брокерт* К методике определения аммиачного азота в почве. Работы Агрохимического Отдела Одесской Обл. Оп. Станции за 1924 и 1925 гг. Одесса, 1926 г., стр. 18.

[2]) Gas World (Coking Section), V. 64, № 1654, 10. Цитирую по *F. D. Snell*, Colorimetric Analysis, стр. 119. New-York, 1921, *J. H. Yoe*, стр. 307.

[3]) Концентрация точно не указана.

3. *Образцовый раствор хлористого аммония.* Растворяют 0,3140 *г* хлористого аммония в литровой колбе и дополняют колбу водой до черты. 1 *куб. см* этого раствора содержит 0,0001 *г* NH_3. Этот раствор является основным; разведением его получают нужные для сравнения окраски образцовые растворы.

Ход анализа. К 5 *куб. см* испытуемой жидкости прибавляют один *куб. см* раствора хлорноватистокислого натрия (1) и один *куб. см* раствора фенола (2) и дополняют водой до 10 *куб. см.* Полная окраска развивается при нагревании жидкости в кипящей воде в течение двух минут. Окраску испытуемой жидкости сравнивают с окраской серии образцовых колориметрических растворов, которая готовится из основного раствора (3).

Сравнение окраски можно производить и способами разбавления (см. стр. 402), и уравновешивания (см. стр. 403); для этих способов образцовый колориметрический раствор готовится следующим образом:

к 10 *куб. см* основного образцового раствора (3) прибавляют 5 *куб. см* раствора NaOCl (1) и 5 *куб. см* раствора фенола (2), разбавляют до литра и нагревают для получения полной окраски. 1 *куб. см* такого раствора содержит 0,000001 *г* NH_3.

Метод дублирования не дает удовлетворительных результатов.

Чувствительность метода достаточна для определения 0,0001 *мг* NH_3 в 5 *куб. см* жидкости.

Присутствие кальция не вредит методу, но значительное содержание свободной кислоты отражается вредно.

Метод более быстр, нежели предыдущий, так же чувствителен, но менее точен.

Извлечение из почвы аммиака для колориметрического его определения.

Так как в почвах большая или меньшая часть аммония может быть в поглощенном состоянии, то водной вытяжкой, понятно, его целиком извлечь нельзя. Почву необходимо обрабатывать так, чтобы растворить находящиеся в ней аммонийные соли и вместе с тем вытеснить в раствор содер-

жащийся в ней поглощенный аммоний и притом необходимо получить такую жидкость, состав которой позволял бы применять несслеровский реактив для колориметрического определения в ней аммония.

По имеющимся в этом направлении исследованиям, наиболее подходящим электролитом для вытеснения аммония из почвы в этом случае является хлористый калий.

Розов в цитировавшейся уже работе предлагает поступать следующим образом.

20 *г* почвы декантируются (без всякого настаивания) 3 — 4 раза двойным количеством 1%-го раствора хлористого калия (с прибавлением толуола), затем переносятся на фильтр и здесь промываются 5 — 6 раз этим раствором. Если полученная вытяжка будет окрашенной, то ее обесцвечивают прибавлением гидрата окиси алюминия. Для колориметрического определения берется от 20 до 40 *куб. см* вытяжки и разводится до 50 *куб. см*. Дальнейшее определение ведется с прибавлением 1 — 2 *куб. см* насыщенного раствора сегнетовой соли.

Брокерт на основании своих исследований (см. цитировавшуюся выше его работу) также пришел к выводу, что хлористый калий наиболее пригоден для вытеснения из почвы аммония. Он рекомендует поступать при этом следующим образом.

25 *г* почвы встряхивают 3 мин. в мерном цилиндре с притертой пробкой с 100 *куб. см* хлористого калия 0,4 норм. (3%). Вытяжка затем отстаивается (около 0,5 часа) и сливается без фильтрации в мерный цилиндр в 400 — 500 *куб. см*. Мерный цилиндр (первый) дополняется раствором хлористого калия до прежнего объема, содержимое взбалтывается, отстаивается, сливается в тот же сосуд и т. д. Такая обработка производится четыре раза. Собранная в мерном цилиндре сливавшаяся жидкость доводится до определенного объема; часть ее переливают в цилиндр с пробкой, приливают несколько капель концентрированного раствора едкого калия и взбалтывают. После полного оседания взвешенных частиц (около 1 часа) из цилиндра пипеткой берут нужное количество жидкости для колориметрического определения аммония. На каждое определение берется 20 *куб. см* вытяжки, разбавляется примерно до 40 *куб. см* и прили-

вается 4 *куб. см* смеси равных объемов реактива Несслера (модификация Koch'a и McMeekin'a) и 50%-го раствора сегнетовой соли (смешение делается перед прибавлением).

Вытеснение аммония из почвы обработкой ее слабыми растворами соляной кислоты, напр., 0,05 нормальной, нельзя производить, так как обрабатываемая таким образом почва является великолепной средой для развития грибной флоры, вызывающей усиленную аммонизацию в почве. Этим я объясняю наблюдавшийся некоторыми исследователями повышенный выход аммиака при применении слабой соляной кислоты для вытеснения поглощенного аммония из почвы.

2) Методы колориметрического определения иона калия.

1. Определение калия восстановлением хлороплатината калия хлористым оловом [1].

Принцип метода. Калий выделяется из исследуемой жидкости в виде хлороплатината, который восстанавливается посредством хлористого олова; жидкость при этом окрашивается в желтый цвет. Интенсивность окраски пропорциональна содержанию платины, а значит и содержанию калия.

Реактивы. *1. Разбавленная серная кислота.*

2. Соляная кислота: 1 объем концентрированной кислоты и 1 объем воды.

3. Раствор хлорной платины: 1,73 *г* в 25 *куб. см* воды.

4. Образцовый раствор хлороплатината калия: 0,0621 *г* тщательно перекристаллизованной соли растворяют в воде и доводят до 1 литра; 1 *куб. см* этого раствора содержит 0,01 *мг* K (или 0,012 *мг* K_2O).

5. Очищенный асбест: лучшего качества, волокнистый асбест обрабатывается соляной кислотой и тщательно промывается водой; затем асбест прокаливается в платиновой чашке для полного удаления аммиачных солей и сохраняется в алкоголе, свободном от аммиака, в плотно закрытой стклянке. Вместо асбеста можно употреблять фильтроваль-

[1]) *Hill.* J. Amer. Chem. Soc. V. 25, 1903, стр. 990. Цитирую по *O. Schreiner* and *H. Failyer*, Bull. № 31, Bur. of Soils, стр. 88.

ную бумагу, которая должна быть тщательно промыта для удаления аммиака.

6. Алкоголь 80%.

7. Раствор хлористого олова: 75 *г* олова, зернистого или в порошке, кипятят с 400 *куб. см* концентрированной соляной кислоты почти до полного растворения; сохраняют в плотно закрытой стклянке с небольшим количеством олова.

8. Образцовый колориметрический раствор: 50 *куб. см* раствора хлороплатината калия (4) разводят приблизительно до 90 *куб. см*, прибавляют 6 *куб. см* хлористого олова (7) и дополняют водою до 100 *куб. см*; такой раствор содержит 5 частей К (или 6,03 ч. K_2O) на миллион и приготовляется в то же время, когда вызывается окраска в испытуемом растворе; при приготовлении раствора иной крепости всегда в 100 *куб. см* его должно содержаться 6 *куб. см* раствора хлористого олова (7).

Ход анализа. Испытуемая жидкость, обычно в количестве 50 *куб. см*, помещается в фарфоровую чашку; прибавляют около 0,5 *куб. см* серной кислоты (1), выпаривают досуха на водяной бане, затем нагревают на голом огне для полного удаления серной кислоты и аммонийных солей. По охлаждении прибавляют несколько капель соляной кислоты (2) и хлорной платины (3) в небольшом избытке.

Содержимое чашки тщательно перемешивается закругленным концом короткой стеклянной палочки и выпаривается на водяной бане почти досуха. Снявши чашку с бани, сейчас же приливают в нее из промывалки около 5 *куб. см* алкоголя (6), тщательно смывая с боков ее и с палочки приставшие частицы, после чего жидкость отфильтровывают через маленький гучевский тигель, стараясь по возможности не переносить осадка. Гучевский тигель подготовляется для фильтрации следующим образом: вливают в него алкоголь, содержащий механически взвешенные волокна асбеста (5) в количестве, достаточном для образования тонкого, но плотного слоя; алкоголь удаляют высасыванием помощью насоса, при чем необходимо применять слабое высасывание. После первого сливания из чашки в нее снова приливают из промывалки около 3 *куб. см* алкоголя, ополаскивая бока чашки и палочки, и жидкость снова отфильтровывают через тигель; промывание чашки

и фильтра повторяют еще 4 раза, каждый раз 3-мя *куб. см* алкоголя, после чего промывают только фильтр 5-ю *куб. см* алкоголя и оставляют фильтр и чашку до полного высыхания. Осадок хлороплатината калия растворяют, обрабатывая содержимое чашки последовательно маленькими порциями горячей воды и сливая их на фильтр. Фильтрат разводят водой до объема в 45 *куб. см*, охлаждают, прибавляют 3 *куб. см* раствора хлористого олова (7) и сейчас же доводят водой до 50 *куб. см*; в то же время приготовляют образцовый колориметрический раствор, как указано выше. Сравнивают относительную крепость испытуемого и образцового растворов в колориметре; если испытуемый раствор оказывается гораздо крепче образцового, то его разбавляют до 100 или же берут соответствующую часть и ее разводят до 100 *куб. см* и тогда производят измерение в колориметре; если, наоборот, образцовый раствор значительно крепче, то разводят его.

Количество калия исследуемой жидкости должно заключаться между 0,00005 и 0,000005 *г* в 1 *куб. см*, или между 50 и 5 частями K на миллион частей жидкости, но заметная окраска получается уже при содержании 1 части K на миллион.

При сравнении окраски методом цветовой шкалы (см. стр. 400) приготовляют в несслеровских цилиндрах серию растворов, наливая в цилиндры от 1 до 25 *куб. см* образцового раствора (4); обрабатывают хлористым оловом и дополняют цилиндры до 50 *куб. см*.

При сравнении окраски по способу дублирования (см. стр. 401) в цилиндр приливают 25 *куб. см* воды, прибавляют 3 *куб. см* раствора хлористого олова и из бюретки приливают образцовый раствор (4).

2. Определение калия действием на хлороплатинат калия иодистым калием [1]).

Принцип метода. Метод основан на том, что при прибавлении к раствору хлороплатината калия иодистого калия получается окрашенная жидкость. Если раствор хлороплатината содержит свободную соляную кислоту (одна капля концентрированной кислоты на опре-

[1]) *F. K. Cameron* and *G. H. Failyer*. J. Am. Chem. Soc. V. 25, 1903, стр. 1063. Цитирую по *J. H. Yoe*, стр. 359.

деление) и не содержит вовсе спирта, то получается розовая окраска. Если в растворе имеется немного спирта, то быстро развивающаяся розовая окраска через несколько минут переходит в ясно-желтую; в этом случае в прибавлении соляной кислоты нет надобности, она только задержит развитие окраски. Обе окраски пригодны для колориметрии; первая (розовая) предпочтительнее при низких концентрациях калия, а желтая при более высоких.

Реактивы. 1. Соляная кислота, уд. в. 1,19.

2. *Серная кислота,* уд. в. 1,84.

3. *Раствор иодистого калия.* Растворяют 86 *г* иодистого калия в воде и разводят до литра.

4. *Алкоголь,* 95%.

5. *Образцовый раствор хлороплатината калия.* Растворяют 0,1032 *г* K_2PtCl_6 в воде, несодержащей аммиака, разводят до литра и тщательно перемешивают. Для метода цветовой шкалы и для метода дублирования 10 *куб. см* этого раствора разбавляют до 100 *куб. см.* В одном *куб. см* такого раствора содержится 0,002 *мг* K_2O (или 0,00166 *мг* K). При методах разбавления и уравновешивания 5 *куб. см* образцового раствора смешивают с 5 *куб. см* раствора иодистого калия (3) и разводят до 100 *куб. см.* Такой раствор содержит в одном *куб. см* 0,001 *мг* K_2O (или 0,00083 *мг* K).

Ход определения. А: метод розовой окраски. Если жидкость содержит аммиак и органическое вещество, то и то, и другое должно быть удалено; выпаривают взятую для определения порцию досуха с несколькими каплями серной кислоты и прокаливают при темно-красном калении. По охлаждении прибавляют одну каплю концентрированной соляной кислоты (1), а затем хлорную платину в небольшом избытке; раствор ее должен смочить весь сухой остаток чашки. Выпаривают досуха на водяной бане, смывают осадок после охлаждения возможно малым количеством алкоголя (4) на асбестовый фильтр, промывают его алкоголем 6—8 раз, каждый раз употребляя 1—2 *куб. см* и стараясь удалить по возможности весь алкоголь после каждого промывания. Затем оставляют осадок до полного удаления алкоголя и тогда растворяют горячей водой. По охлаждении раствора, прибавляют одну каплю соляной кислоты (1) и раствор иодистого калия (3) в большом избытке (по крайней мере

в 5 раз больше, чем теоретически нужно для перевода в K_2PtJ_6). Оставляют жидкость не меньше, чем на 4 часа (для получения максимума интенсивности розовой окраски), и сравнивают окраску с окраской образцового раствора.

Ход определения. В: метод желтой окраски. Отличие от хода определения А заключается в следующем: 1) нет необходимости стараться удалить алкоголь из осадка хлороплатината калия и 2) соляная кислота не прибавляется, так как она задерживает развитие желтой окраски. К горячему водному раствору хлороплатината (без охлаждения) прибавляется избыток раствора иодистого калия (3) в таком же избытке, как и для получения розовой окраски, и немного алкоголя. При нагревании быстро появляется розовая окраска с желтым или коричневым оттенком, переходящая через несколько минут в ясно-желтую.

3) Методы колориметрического определения иона магния.

1. Определение магния по количеству фосфорной кислоты, связывающей его в соль NH_4MgPO_4 [1]).

Принцип метода. Этот косвенный метод состоит в том, что ион магния осаждается фосфорнокислым калием в присутствии аммиака в виде соли NH_4MgPO_4, которая растворяется в азотной кислоте; в растворе помощью молибденовокислого аммония колориметрически определяется количество фосфорной кислоты, откуда вычисляют количество магния.

Реактивы. *1. Вода, не содержащая SiO_2.* Свежеперегнанная вода сохраняется в бутыли, стенки которой внутри покрыты парафином.

2. Аммиак.

3. Раствор щавелевокислого аммония, насыщенный.

4. Раствор фосфорнокислого калия: 17,4 *г* K_2HPO_4 и 10 *г* NH_4Cl растворяют приблизительно в 900 *куб. см* воды, прибавляют 50 *куб. см* крепкого аммиака (уд. в. 0,9) и разводят до 1 литра; 1 *куб. см* раствора может осадить 2,4 *мг* магния.

5. Аммиак для промывания: 1 объем крепкого аммиака (уд. в. 0,9) и 9 объемов воды; жидкость должна быть свободной от кремнекислоты, поэтому лучше аммиак перегнать.

---

[1]) *Schreiner* and *Ferris,* J. Amer. Chem. Soc. V. 26, 1904, стр. 961 Цитирую по *O. Schreiner* and *H. Failyer,* Bull. № 31, Bur. of Soils, стр. 34

6. Азотная кислота (уд. в. 1,07).

7. Раствор молибденовокислого аммония: 50 *г* химически-чистой соли растворяют в воде, не содержащей SiO_2, отфильтровывают, если необходимо, и разводят до 1 литра; раствор лучше хранить в парафинированной бутыли.

8. Образцовый раствор фосфата: растворяют 0,3771 *г* химически-чистого, свеже-выкристаллизованного $Na_2HPO_412H_2O$ в воде, лишенной SiO_2, и разводят до 1 литра; раствор хранят в парафинированной или каучуковой бутыли; 1 *куб. см* его содержит 0,1 *мг* PO_4 (или 0,0747 *мг* P_2O_5).

9. Образцовый колориметрический раствор. 10 *куб. см* раствора (8) разводят приблизительно до 80 *куб. см* водою, лишенною SiO_2, прибавляют 10 *куб. см* азотной кислоты (6) и 8 *куб. см* раствора молибденовокислого аммония (7) и доводят водою до 100 *куб. см*; через 20 мин. раствор готов для сравнения; концентрация раствора — 10 ч. PO_4 или, соответственно, 2,56 ч. Mg (или 4,27 ч. MgO) на миллион.

10. Фильтровальная бумага должна быть без SiO_2; пригодна № 589 или 590 Schleicher и Schüll, 5 *см* в диаметре.

Ход анализа. Соответствующее количество испытуемого раствора, обычно 50 *куб. см*, помещают в чашку, прибавляют одну каплю аммиака (2) и две-три капли щавелевокислого аммония (3) и выпаривают досуха на водяной бане. По охлаждении прибавляют 1 *куб. см* фосфорнокислого калия (4), перемешивают тщательно стеклянной палочкой, оставляют на 2 часа; затем прибавляют около 5 *куб. см* аммиака (5), смывая при этом частицы со стенок чашки, и жидкость сливают через фильтр (10); операцию эту повторяют 5 раз, после чего промывают фильтр и воронку до тех пор, пока не наберется около 50 *куб. см* фильтрата; затем промывают содержимое чашки и фильтр один раз холодной водой (около 5 *куб. см*), удаляют стакан с промывными водами, подставляют под воронку соответствующий приемник и растворяют осадок, для чего в чашку приливают 5 *куб. см* азотной кислоты (6), тщательно перемешивают палочкой, жидкость сливают на воронку так, чтобы смочить весь фильтр; чашку промывают 5 раз горячей водой, не содержащей SiO_2 (каждый раз около пяти *куб. см*), после чего промывают один фильтр, пока не наберется около 40 *куб. см* фильтрата. К охлажденному фильтрату при-

бавляют 4 *куб. см* раствора молибденовокислого аммония (7), доводят до 50 *куб. см* и через 20 мин. сравнивают с образцовым колориметрическим раствором (9).

Если получившаяся окраска слишком интенсивна для непосредственного сравнения с образцовым раствором, то берут соответствующую часть испытуемого раствора и разводят. Когда приходится иметь дело со сравнительно большими количествами магния, необходимо озаботиться прибавлением достаточного количества реактивов. 5 *куб. см* азотной кислоты и 4 *куб. см* молибденовокислого аммония вполне достаточно тогда только, когда в 50 *куб. см* колориметрического раствора содержится около 0,3 *мг* Mg.; если количество образовавшейся PO_4NH_4Mg или интенсивность окраски укажут на более высокое количество магния, то прибавляют вторую порцию этих реактивов в количестве, необходимом для полного развития окраски, и разводят раствор так, чтобы опять в каждых его 50 *куб. см* содержалось 5 *куб. см* азотной кислоты и 4 *куб. см* молибденовокислого аммония. При очень малом содержании магния, когда окраска для сравнения слаба, следует образцовый колориметрический раствор брать половинной крепости.

2. Определение магния в виде олеата [1].

Принцип метода. Раствор олеиновой кислоты дает с солями магния бледно-желтого цвета коллоидальную суспензию олеата магния. Кальций дает такую же окраску, поэтому он должен быть предварительно удален.

Реактивы. *1. Раствор хлористого аммония.* Растворяют 100 *г* NH_4Cl и 9 *г* NH_3 в воде и разбавляют до литра.

2. Раствор олеиновой кислоты. Растворяют 2 *г* олеиновой кислоты и 0,5 *г* едкого калия в смеси 600 *куб. см* 95%-го алкоголя и 400 *куб. см* воды.

Ход определения. К взятому объему исследуемой жидкости, содержащей от 0,008 до 0,1 *мг* MgO, прибавляют 2 *куб. см* раствора хлористого аммония (1) и 1 *куб. см* раствора олеиновой кислоты (2); разбавляют до 50 *куб. см* и оставляют на 2 часа, а затем сравнивают с образцовым колориметрическим раствором.

---

[1]) *A. Grégoire* et *T. Sola.* Bull. soc. chim. Belg. V. 32, 1923, стр. 131. Цитирую по *J. H. Yoe.* Photometric Chem. Analysis, Vol. I, Colorimetry, стр. 270.

4) Методы колориметрического определения окисного и закисного железа.

1. Определение окисного железа роданистым калием [1].

Принцип метода. Роданистый калий в растворах, содержащих трехзначный ион (окисный) железа, окрашивает жидкость в красный цвет; интенсивность окраски пропорциональна содержанию окисного железа.

Реактивы. *1. Раствор роданистого калия*: 10 *г* химически-чистой соли растворяют в воде и доводят до 100 *куб. см.*

2. Азотная кислота: 30 *куб. см* концентрированной кислоты разводят до 100 *куб. см.*

3. Образцовый раствор железа: 0,3502 *г* чистого, перекристаллизованного $FeSO_4(NH_4)_2SO_4 \cdot 6H_2O$ растворяют в воде, подкисляют серной кислотой, окисляют закисное железо в окисное прибавлением достаточного количества марганцевокислого калия и разводят до 500 *куб. см.* 100 *куб. см* этого раствора разбавляют водой до 1 литра; последний раствор представляет собою образцовый и содержит в 1 *куб. см* 0,01 *мг* Fe (или 0,00143 *мг* Fe_2O_3).

4. Образцовый колориметрический раствор: 10 *куб. см* предыдущего образцового раствора (3) разводят приблизительно до 80 *куб. см*, прибавляют 5 *куб. см* азотной кислоты (2) и 5 *куб. см* раствора роданистого калия (1) и доводят до 100 *куб. см*; раствор этот содержит 1 ч. Fe (или 1,43 ч. Fe_2O_3) на миллион.

Ход анализа Известное количество испытуемой жидкости выпаривается до очень небольшого объема, обрабатывается 2,5 *куб. см* азотной кислоты (2); железо переводится марганцевокислым калием в окисное; раствор доводят приблизительно до 40 *куб. см*, прибавляют 2,5 *куб. см* раствора роданистого калия (1) и доводят до 50 *куб. см*; в то же время приготовляют образцовый колориметрический раствор сходной крепости и сравнивают их в колориметре.

Метод очень быстрый и чувствительный; он открывает еще 1 часть $Fe^{\cdots}$ в 50 миллионах частей жидкости.

Количество испытуемого раствора на определение должно быть такое, чтобы в окончательном растворе содержалось

[1]) Цитирую по *O. Schreiner* and *H. Failyer*, Bull. № 31, Bur. of Soils, стр. 38, и по *Snell*, Colorimetric Analysis, стр. 31.

между 0,0002 и 0,000001 *г* железа в 1 *куб. см*; такого раствора на определение берется 10 *куб. см*.

Методом этим можно определять окисное железо и в присутствии закисного; а также общее количество железа, если закисное предварительно окислить в окисное марганцевокислым калием.

2. Определение окисного железа железисто-цианистым калием [1].

Принцип метода. Железисто-цианистый калий в растворах, содержащих трехзначный ион железа, дает синюю окраску, интенсивность которой при ничтожном содержании железа пропорциональна этому содержанию.

Реакция идет по уравнению:

$$4\,FeCl_3 + 3\,K_4Fe(CN)_6 = Fe_4[Fe(CN)_6]_3 + 12\,KCl.$$

Реактивы.: *1 Раствор железисто-цианистого калия*: растворяют 5 *г* чистой соли в литре воды.

2. Образцовый раствор. Растворяют в воде 0,1473 *г* $FeSO_4(NH_4)_2SO_4 \cdot 6H_2O$, если результат анализа выражают в Fe_2O_3, или 0,1405 *г* этой соли, если результат анализа дается в Fe; прибавляют 5 *куб. см* концентрированной серной кислоты, окисляют закисное железо марганцевокислым калием в окисное и раствор разводят до 1 литра.

3. Образцовый колориметрический раствор. К 10 *куб. см* образцового раствора (2) прибавляют 10 *куб. см* раствора железисто-цианистого калия (1) и разбавляют до 100 *куб. см*. Такой раствор содержит 0,000002 *г* Fe или 0,000003 *г* Fe_2O_3.

Ход определения. К 50 *куб. см* испытуемого раствора прибавляют 5 *куб. см* железисто-цианистого калия (1) и сравнивают его окраску с окраской образцового колориметрического раствора методом разбавления или уравновешивания. Эти два способа сравнения наиболее пригодны для этого метода определения железа.

Метод пригоден для определения окисного железа как в отсутствии, так и в присутствии закисного железа. Им можно также определить сумму окисного железа и закисного, если последние окислить марганцевокислым калием.

Метод очень чувствителен.

---

[1]) Цитирую по *Yoe*, Photom. Chem. Anal. V. I, стр. 241.

3. Определение закисного железа диметилглиоксимом.

Принцип метода. Этот метод, предложенный Л. А. Чугаевым и Б. П. Орелкиным [1]), основан на следующем. Диоксимы в присутствии аммиака дают с закисными солями железа комплексные соединения (диоксимины), окрашенные в интенсивно-красный или красно-фиолетовый цвет; явственно заметная розовая окраска появляется уже при содержании 1 ч. железа в 100 000 000 частях воды; таким образом это наиболее чувствительная из всех известных реакций на железо. Цветная реакция появляется лишь в присутствии закиси железа; соли окиси железа не дают ее вовсе; поэтому, если железо находится в виде окисных солей, то их необходимо предварительно восстановить; но и в случае солей закиси железа присутствие восстановителя необходимо, так как при сильно разведенных растворах и при доступе воздуха окисление идет быстро и легко. В качестве восстановителя, не мешающего реакции, авторы рекомендуют гидразин.

Реакция идет по уравнению:

$$2\begin{pmatrix} CH_3-C & C-CH_3 \\ \| & \| \\ OHN & NOH \end{pmatrix} + FeCl_2 = Fe(C_4H_7N_2O_2)_2$$

диметилглиоксим

Реактивы. 1. Сернокислый гидразин ($N_2H_4H_2SO_4$).

2. Насыщенный раствор диметилглиоксима в 95%-м алкоголе.

3. 25%-й аммиак.

4. Образцовый раствор соли окиси железа с точно установленным содержанием железа.

Ход определения. К 100 *куб. см* испытуемого раствора, содержащего закисное железо или окисное, или то и другое вместе, в круглодонной колбе прибавляют 1 *г* гидразинсульфата и 5 *куб см* реактива (2); смесь нагревают до кипения, приливают 10 *куб. см* 25%-го аммиака и кипятят 30 сек., после чего немедленно охлаждают в струе водопроводной воды. Одновременно совершенно так же обрабатывают 100 *куб. см* образцового раствора. Оба раствора по охлаждении доводят прокипяченной дестиллированной

[1]) Журн. Р. Физ.-Хим. Общ. Часть Хим. Т. 46, 1914, стр. 1874.

водой до определенного объема, напр., до 125 *куб. см*, переносят в цилиндры колориметра и сравнивают окраски.

Присутствие щелочных металлов и магния (в 100-кратном против железа количестве) не вредит реакции, но присутствие алюминия сильно понижает чувствительность. Метод дает возможность определить железо с точностью до 0,5% при абсолютном содержании его в жидкости в 0,1—1 *мг*.

4. Определение окисного железа ацетилацетоном [1].

Принцип метода. Ацетилацетон, $CH_3COCH_2COCH_3$, с солями окиси железа дает соединение интенсивно-красного цвета. В очень разведенных растворах окраска оранжево-красная в проходящем свете и желтая в отраженном. Более концентрированные растворы дают интенсивно-красную окраску в проходящем свете и оранжево-желтую в отраженном.

Реактивы. *1. Раствор ацетилацетона.* Приготовляют 0,5%-й раствор, разбавляя водой или слабым алкоголем свежеперегнанный ацетилацетон. Два *куб. см* этого раствора дают избыточное количество реактива для самого большого количества железа, определяемого этим методом.

2. Образцовый раствор железа. Растворяют 0,1402 *г* $FeSO_4(NH_4)_2SO_4 \cdot 6H_2O$, окисляют закисное железо марганцевокислым калием и разводят до литра. В одном *куб. см* этого раствора содержится 0,00002 *г* железа.

Ход определения. Взятый для определения объем испытуемой жидкости (содержание Fe от 0,00005 *г* до 0,0006 *г*) помещают в несслеровский цилиндр, прибавляют 2 *куб. см* реактива (1), дополняют водой до 50 *куб. см* и тщательно перемешивают. Окраску сравнивают с окраской образцового колориметрического раствора, который готовится так: в несслеровский цилиндр приливают 2 *куб. см* реактива (1), разбавляют водой и прибавляют достаточное количество образцового раствора железа (2) для получения окраски, сравниваемой, после доведения водой до 50 *куб см*, с окраской испытуемой жидкости.

Минимальное количество железа, открываемое ацетилацетоном, — 0,000003 *г*; максимальное количество, которое

[1]) См. *J. H. Yoe*, Photometric Chem. Analysis. Vol. I, Colorimetry, стр. 245.

можно определять этим методом, около 0,0006 грамма в 50 *куб. см* раствора. Наиболее точное определение при содержании от 0,00005 и до 0,0006 *г*.

Лишь очень немногие неорганические вещества в малых количествах влияют на окраску. 0,2 *г* веществ, содержащих следующие ионы, не влияют на окраску: Na, K, Ba, Sr, Ca, Mg, Mn, Zn, Al, Hg, As, Cd, Pb, Cl, Br, SO_4, NO_3, ClO_3. В присутствии аммиака получается желтая окраска. Растворенная углекислота не вредит.

Метод уравновешивания неприменим. Для точности определения очень важно, чтобы количество свободной кислоты, избыток реактива (1) и объем жидкости в испытуемом и образцовом растворах были бы одинаковыми.

Цветовая шкала образцовых растворов железа может сохраняться долго; необходима только защита от пыли и прямого солнечного освещения.

5. Определение закисного железа сернистым аммонием [1].

Принцип метода. Если к раствору, содержащему соль закиси железа, прибавить сернистого аммония или сероводорода и аммиака, то раствор окрашивается в бурый цвет вследствие образования сернистой закиси железа. Метод позволяет определять Fe·· в присутствии F··· или все железо, если окисное восстановить в закисное перед прибавлением сернистого аммония.

Реактивы. *1. Соляная кислота.* Тщательно промытый газообразный хлористый водород собирается в охлаждаемой стклянке, содержащей дестиллированную воду. Газ получается кипячением концентрированной соляной кислоты или капанием чистой концентрированной серной кислоты на чистый хлористый натрий или аммоний.

2. Аммиак. Необходима перегонка аммиака, если холостое испытание покажет присутствие в нем железа.

3. Сероводород. Газ получается капанием кислоты в раствор сульфгидрата натрия. Получаемый газ промывается пропусканием через стклянку с водой. Сульфгидрат натрия получается насыщением 33%-го едкого натра сероводородом. Раствор разбавляется в 4—5 раз водой перед употреблением.

---

[1]) См. *J. H. Yoe*, стр. 239.

4. Раствор сернистого аммония Он приготовляется насыщением перегнанного аммиака сероводородом.

5. Образцовый раствор железа. Растворяют 0,7022 *г* $FeSO_4(NH_4)_2SO_4 \cdot 6H_2O$ в свежепрокипяченной дестиллированной воде, содержащей 2 *куб. см* концентрированной серной кислоты и насыщенной чистым сероводородом. Разводят такой же водой до литра. Стклянка должна храниться хорошо закрытой; по мере ослабления запаха сероводорода количество его в растворе возобновляется. Один *куб. см* этого образцового раствора содержит 0,0001 *г* $F^{\cdot\cdot}$.

Ход определения закисного железа. В исследуемой жидкости должно содержаться от 0,0015 до 0,0003 *г* закисного железа на литр. Помещают в один несслеровский цилиндр 100 *куб. см* исследуемой жидкости, а в другой 95 *куб. см* дестиллированной воды. В каждый цилиндр приливают по 5 *куб. см* раствора сероводорода (3) и по 2 капли аммиака (2) и тщательно перемешивают. После этого во второй цилиндр (холостой) приливают по каплям образцовый раствор (5), пока окраска жидкости в нем приблизительно не сравняется с окраской испытуемой жидкости в первом цилиндре. Окраска испытуемой жидкости получается бурая, а в холостом цилиндре — синевато-черная. Прибавляют в холостой цилиндр несколько капель соляной кислоты (1) для уничтожения окраски, а затем по каплям аммиака (2) до возобновления ее; тогда окраска становится бурой и того же оттенка, что и в цилиндре с испытуемой жидкостью. После этого, если нужно, в холостой цилиндр прибавляют образцовый раствор до уравнения окрасок в обоих цилиндрах. Если и в этом случае оттенок окраски в цилиндрах неодинаков, снова обесцвечивают соляной кислотой жидкость в холостом цилиндре и восстанавливают затем окраску аммиаком, как раньше.

Ход определения всего железа, и закисного, и окисного. К испытуемой жидкости прибавляют несколько *куб. см* соляной кислоты (1) и щепотку хлористого калия и выпаривают досуха на водяной бане; растворяют небольшим количеством теплой воды, подкисленной 1—2 *куб. см* соляной кислоты, и прибавляют 5 *куб. см* воды, насыщенной сероводородом, фильтруют от частичек серы и разбавляют до 100 *куб. см*, 500 *куб. см* или 1000 *куб. см*. Тщательно

перемешивают и берут соответствующую порцию для определения закисного железа, нейтрализуют ее точно аммиаком на лакмусовую бумагу и тогда прибавляют еще 2 капли аммиака, а затем поступают, как описано в ходе определения закисного железа.

6. Определение закисного железа помощью железо-цианистого калия [1].

Принцип метода. Железо-цианистый калий (красная соль) дает с солями закиси железа темно-синее соединение по уравнению:

$$3FeCl_2 + 2K_3Fe(CN)_6 = Fe_3[Fe(CN)_6]_2 + 6KCl.$$

Реактивы. *1. Серная кислота*, 6 нормальная. Вливают один объем концентрированной серной кислоты, уд. в. 1,84, в 5 объемов дестиллированной воды. Необходимо убедиться в том, что серная кислота не содержит железа.

2. Железо-цианистый калий. Растворяют 0,5 *г* чистого кристаллического железо-цианистого калия и разводят до 100 *куб. см.* Раствор должен быть свежеприготовлен.

3. Образцовый раствор железа. Растворяют 0,7022 *г* кристаллической соли $FeSO_4(NH_4)SO_4 \cdot 6H_2O$ в большом количестве свежепрокипяченной воды, содержащей 10 *куб. см* 6 норм. серной кислоты (1), разводят до литра и взбалтывают. Раствор содержит 0,1 *мг* железа в одном *куб. см.* Он должен быть свежеприготовлен.

Ход определения. К 50 *куб. см* испытуемой жидкости прибавляют 10 *куб. см* разведенной серной кислоты, отфильтровывают муть, если она имеется, и прибавляют 15 *куб. см* реактива (2); доводят эту жидкость в несслеровском цилиндре дестиллированной свежепрокипяченной водой до 100 *куб. см.* В это же время готовят шкалу образцовых колориметрических растворов: в несслеровские цилиндры помещают в каждый 75 *куб. см* дестиллированной воды, 10 *куб. см* разведенной серной кислоты и 15 *куб. см* реактива (2) и перемешивают; затем приливают в цилиндры различные объемы образцового раствора железа (2) и перемешивают. Сравнивают окраску испытуемой жидкости с окраской полученной цветовой шкалы.

Так как интенсивность окраски зависит от кислотности жидкости и количества реактива (2), то и то и другое

[1]) См. *J. H. Yoe*, стр. 242.

должно быть одинаково в испытуемой жидкости и в образцовом колориметрическом растворе.

5) Методы колориметрического определения марганца.

1. Определение марганца окислением его в марганцевую кислоту посредством перекиси свинца [1].

Принцип метода. Метод основан на окислении соединений марганца помощью перекиси свинца и азотной кислоты в марганцевую кислоту, количество которой определяется колориметрически.

Реактивы. *1. Перекись свинца*: ее можно быстро приготовить, если нет готовой, действием на сурик разбавленной азотной кислоты. Реактив не должен содержать марганца.

2. Азотная кислота, концентрированная.

3. Образцовый раствор марганцевокислого калия: растворяют в воде 0,1438 *г* химически-чистого $KMnO_4$, прибавляют 10 *куб. см* концентрированной азотной кислоты и разводят до 1 литра; 1 *куб. см* раствора содержит 0,05 *мг* Mn (0,065 *мг* MnO). Раствор плохо сохраняется.

Ход анализа. К 100 *куб. см* испытуемого раствора прибавляют 10 *куб. см* азотной кислоты (2), нагревают до кипения, прибавляют 0,5 *г* перекиси свинца (1) и продолжают кипячение несколько минут; по охлаждении жидкость снова доводят до 100 *куб. см* водой, свежепрокипяченной и охлажденной; перемешав тщательно, фильтруют через небольшой фильтр, причем первые порции фильтрата отбрасывают; помещают определенную, в зависимости от интенсивности окраски, часть фильтрата в колориметрическую трубку. В другую колориметрическую трубку с дестиллированной водой приливают из бюретки по каплям образцового раствора (3), пока интенсивность окраски в обеих трубках не сравняется.

Холостой опыт с тем же количеством воды, азотной кислоты и перекиси свинца дает возможность определить чистоту употребляемых реактивов.

---

[1]) Цитирую по *O. Schreiner* and *H. Failyer,* Bull. № 31, Bur. of Soils, стр. 36.

2. Определение марганца окислением иоднокислым калием. Метод Willard и Greathouse [1]).

Принцип метода. Метод основан на том, что в кислом растворе соли марганца окисляются в марганцевую кислоту солями иодной кислоты, согласно уравнению:

$$2Mn(NO_3)_2 + 5KJO_4 + 3H_2O = 2HMnO_4 + 5KJO_3 + 4HNO_3.$$

Реактивы. *1. Серная кислота*, уд. в. 1,84 или азотная кислота, уд. в. 1,42, или фосфорная кислота, уд. в. 1,70.

2. Иоднокислый калий или натрий, твердый.

3. Образцовый раствор сернокислого марганца. Его приготовляют восстановлением двуокисью серы определенного объема установленного раствора марганцевокислого калия, удалением SO_2 кипячением, охлаждением и разбавлением так, чтобы приготовленный раствор содержал 0,1 *мг* марганца в одном *куб. см.* Если не требуется большой точности, то можно работать с образцовым раствором, содержащим 0,02 *мг* марганца в одном *куб. см.*

Ход определения. Исследуемая жидкость должна содержать в 100 *куб. см* не меньше 10—15 *куб. см* концентрированной серной кислоты, или 20 *куб. см* азотной кислоты, уд. в. 1,42, или 5—10 *куб. см* фосфорной кислоты, уд. в. 1,70, или же смесь этих кислот. В растворе не должно быть восстанавливающих веществ; если присутствуют хлориды, — соляная кислота должна быть удалена выпариванием с серной и азотной кислотой. К испытуемой жидкости прибавляют 0,2—0,4 *г* KJO_4, или $NaJO_4$, или эквивалентное количество $Na_3H_2JO_6$; раствор кипятят одну минуту, оставляют горячим 5—10 мин., охлаждают, разводят до желательного объема и сравнивают его окраску с окраской образцового колориметрического раствора, приготовленного таким же способом.

3. Определение марганца окислением в марганцевую кислоту надсернокислым аммонием.

Метод описан выше на стр. 124.

[1]) J. Am. Chem. Soc. Vol. 39, 1917, стр. 2366, цит. по *J. H. Yoe*, стр. 271.

6) Методы колориметрического определения алюминия.

1. Метод F. A. Atack[1] помощью ализарин-моносульфоновокислого натрия (ализарин-красный S).

Метод основан на том, что ион алюминия дает с краской „ализарин красный S"[2] (соль натрия и ализарин-моносульфоновой кислоты) пурпурово-красную нерастворимую соль состава:

$$[C_{14}H_5O_2(OH)_2SO_3]_3Al,$$

а при малом содержании алюминия в растворе этот реактив вызывает красное окрашивание жидкости, устойчивое при значительном избытке уксусной кислоты.

Качественная проба. К пяти *куб. см* испытуемого раствора, нейтрального или кислого, прибавляют 1 *куб. см* профильтрованного 0,1%-го раствора продажного ализарина S, а затем прибавляют аммиака до появления красной окраски; после этого кипятят, охлаждают и подкисляют уксусной кислотой; если красная окраска сохраняется или появляется осадок, то алюминий имеется. В присутствии большого количества железа последнее удерживается в растворе лимонной кислотой.

Количественное определение.

Реактивы. *1. Соляная кислота,* 6N.

2. Уксусная кислота, 6N.

3. Аммиак, 6N. Приготовляется из свежеперегнанного аммиака.

4. Глицерин, хим. чистый.

5. Ализарин - S, 1%-й раствор.

6. Образцовый раствор алюминия. Растворяют 0,9311 *г* соли $K_2SO_4Al_2(SO_4)_324H_2O$ в воде, разбавляют до литра и тщательно перемешивают. 10 *куб. см* этого раствора разба-

[1]) *F. A. Atack.* Journ. Soc. Chem. Ind. 1915, T. 34, стр. 936; реф. в Chem. Zn.-bl. 1916, I, стр. 176 и Ztschr. f. anal. Chem. T. 48, 1919, стр. 362.

См. также *J. H. Yoe* and *W. L. Hill.* An Investigation of the Reaction of Sodium Alizarin Mono-Sulfonate with Aluminium under different Experimental Conditions with Reference of its Use in Colorimetry. Journ. of Amer. Chem. Soc. Vol 50, 1928, № 3, стр. 748.

J. H. Yoe. Photometric Chemical Analisis. Vol. I. Colorimetry, стр. 119,

[2]) Это индикатор, дающий в щелочных растворах пурпуровую окраску, а в кислых желтую.

вляют водой до литра. Один *куб. см* последнего раствора содержит 0,001 *мг* Al_2O_3 (или 0,00053 *мг* Al).

Ход определения. К 5—20 *куб. см* испытуемого солянокислого или сернокислого[1]) раствора (содержание алюминия во взятом объеме должно быть между 0,005 *мг* и 0,05 *мг*) прибавляют: 10 *куб. см* глицерина и 5 *куб. см* 1%-го раствора ализарина S; разводят водою примерно до 40 *куб. см*, усредняют до слабо щелочной реакции аммиаком. Через 5 минут прибавляют столько разбавленной уксусной кислоты, чтобы окраска больше не изменялась. Объем жидкости доводят до 50 *куб. см* и сравнивают окраску с окраской таким же способом обработанного образцового раствора соли алюминия (с 0,005—0,05 *мг* Al).

Вредное влияние присутствия Fe и Cr предотвращается прибавлением лимоннокислого аммония к кислому раствору до внесения аммиака.

Atack нашел, что: 1) очень большой избыток реактива необходим, а естественная окраска его не настолько интенсивна, чтобы мешать определению; 2) умеренное количество кальция, магния и цинка не влияет на окончательную интенсивность окраски; 3) заметные количества железа и хрома вредят определению; 4) вредное действие этих катионов можно предотвратить прибавлением цитрата перед внесением аммиака; тогда при 0,015 *мг* алюминия железо в количестве 10 *мг* не влияет на точность определения; 5) уксусная кислота хотя и слабо, но все-таки действует на соль алюминия и ализарина красного; поэтому сравнение окраски надо производить в возможно короткое время; 6) температура образования осадка не влияет на окончательный цвет, если уксусная кислота прибавляется на холоду; 7) глицерин предохраняет жидкость от выпадения осадка в присутствии солей других металлов; 8) можно открыть реакцией с ализарином красным еще одну часть алюминия на 10 миллионов частей воды; 9) количествами Al, подходящими для определения, будут количества от 0,005 до 0,05 *мг*.

Исследования Yoe и Hill'я (см. выноску на стр. 449) реакции между алюминием и ализарином красным показали следующее.

[1]) Азотной кислоты надо по возможности избегать, так как она сильнее остальных кислот ослабляет интенсивность окраски, даваемой ализарином с алюминием.

1) При работах в несслеровских цилиндрах с 50 *куб. см* жидкости или в колориметре типа Kennicott-Campbell-Hurley рекомендуемый Atack'ом 1%-й раствор ализарина слишком концентрирован; употреблять раствор крепче, чем 0,4%, невозможно.

2) Присутствие 10 *мг* нитратного иона в 50 *куб. см* раствора не вредит. Железо, хром и марганец могут существовать лишь в виде следов; в противном случае они должны быть предварительно удалены; прибавление цитрата в этом случае не помогает делу. 15 *мг* других изучавшихся катионов не мешают определению.

3) При работе в несслеровских цилиндрах (50 *куб. см* жидкости) предельные количества алюминия для определения 0,0004 — 0,2 *мг*; а для колориметра Kennicott-Campbell-Hurley 0,005 — 5,0 *мг*.

4) Если в вышеуказанном объеме (50 *куб. см*) содержится более 10 *мг* алюминия, то для предупреждения выпадения осадка необходимо прибавление глицерина.

2. Определение алюминия помощью аммонийной соли ауринтриарбоксиловой кислоты.

Hammett и Sottery[1]) описали новую качественную реакцию на алюминий: аммонийная соль краски *ауринтрикарбоксиловая кислота*[2]) дает с ионом алюминия ярко-красный осадок (если количество алюминия не меньше 2×10^{-5} мол., то осадок получается непосредственно; если его меньше, то получается или осадок, или красная окраска раствора, легко отличимая от желтого цвета щелочного раствора самой краски; чувствительность реакции порядка 10^{-6} мол. алюминия). Реакция эта была изучена означенными авторами, а затем другими исследователями [3])

---

[1]) *L. P. Hammett* and *C. T. Sottery*. A New Reagent for Aluminium. Journ. of Amer. Chem. Soc. Vol. 47, 1925, № 1, стр. 142.

[2]) Приготовление реактива: продажная краска экстрагируется горячей водой, растворяется в избытке аммиака и выпаривается досуха; получающаяся аммонийная соль обладает достаточной чистотой.

[3]) *Lundell* and *Knowles*, Ind. Eng. Chem. Vol. 18, 1926, стр. 60.

A. R. Middleton. Reaction of Aluminon with Hydrooxides of Beryllium, Rare Earths, Zirconium and Thorium. Journ. of Amer. Chem. Soc. Vol. 48, 1926, № 8, стр. 2125.

R. B. Corey and *H. W. Rogers*. The Reaction of Aluminon with Hydrooxides of Scandium, Gallium, Indium, Thallium and Germanium. Journ. of Amer Chem. Soc. Vol. 49, 1927, № 1, стр 216.

в отношении целого ряда других ионов, а затем Yoe и Hill[1]) исследовали эту реакцию с точки зрения колориметрии алюминия и дали метод колориметрического определения этого элемента в водах. Этот новый реактив на алюминий получил в торговле название *„алюминона“*.

1. Качественная проба на алюминий по Hammett'y и Sottery.

К раствору гидроокиси алюминия в 5 *куб. см* 1,0 норм. соляной кислоты прибавляют 5 *куб. см* 3,0 норм. раствора уксуснокислого аммония и 5 *куб. см* 0,1%-го раствора алюминона; выпадает ярко-красный осадок, в отличие от реакции на другие металлы нерастворимый и не обесцвечиваемый при подкислении аммиаком (с углекислым аммонием); но при предварительном прибавлении аммиака осадка не образуется.

Отношение алюминона к другим ионам таково.

1. С солями окиси железа он дает красно-коричневый осадок, который устойчив при тех же условиях, что и осадок от солей алюминия: аммиак с углекислым аммонием не растворяет и не обесцвечивает его. Это обстоятельство сильно уменьшает и ограничивает значение алюминона в почвенном анализе. Осадок от бериллия не может быть отличим от осадка алюминия. Красный осадок с галлием трудно растворим в 2 норм. растворе углекислого аммония; раствор красного цвета.

2. Кремневая кислота, соли сурьмы, висмута, свинца, окиси олова, титана и двузначной ртути дают с алюминоном белый осадок. Поэтому качественное испытание может производиться без их отделения.

3. Соли кадмия, хрома, кобальта, германия, индия, марганца, никкеля, редких земель, талия, тория, цинка и циркония не дают осадка.

4. Фосфорная кислота мешает образованию осадка; восстанавливающие вещества (сероводород, двуокись серы) уничтожают окраску.

[1]) *J. H. Yoe* and *W. L. Hill.* An Investigation of the Reaction of Aluminium with the Ammonium Salt of Aurintricarboxylic Acid under Different Exper. Conditions, and its Application to the Colorimetric Determination of Aluminium in Water. Journ. of Amer. Chem. Soc. Vol. 49, 1927, № 10, стр. 2395.

J. H. Yoe. Photometric Chem. Analysis. Vol. I. Colorimetry. 1928, стр. 109.

Пределы чувствительности реакции для колориметрического определения алюминия:

1. Получаемая окраска при содержании 0,001 *мг* алюминия в цилиндре Несслера в 50 *куб. см* не отличима от окраски в холостом цилиндре без алюминия.

2. Когда содержание алюминия 0,002 *мг* в 50 *куб. см*, или одна часть Al на 25 милл. частей, то получается бледно-розовая окраска.

3. При 0,5 *мг* алюминия осадка еще не выпадает, но жидкость окрашивается в ярко-красный цвет; интенсивность окраски слишком высока для колориметрического определения.

4. При 1 *мг* алюминия наблюдается через час слабая коагуляция; при 3 *мг* — коагулирование происходит уже через 10 мин., а при 5 *мг* скоагулированный осадок начинает через 10 мин. оседать.

5. Низший предел для определения в несслеровских цилиндрах (50 *куб. см* емкости) — 0,002 *мг* Al, в колориметре Kennicott-Campbell-Hurley, с которым работали авторы, — 0,01 *мг* в 50 *куб. см* сравниваемого раствора; если содержание Al порядка 0,5 *мг* в 50 *куб. см*, то для колориметра нужно брать объем раствора меньше, чем 50 *куб. см*.

2. Количественное определение по Yoe и Hill'ю.

Реактивы. *1. Соляная кислота*, 1 норм.

2. Соляная кислота, 4 норм.

3. Азотная кислота 5 норм.

4. Аммиак, 5 норм.

5. Раствор углекислого аммония, 5 норм.

6. Раствор едкого натра, 6 норм.

7. Раствор уксуснокислого аммония, 3 норм.

8. 0,05%-ый раствор метила красного в алкоголе.

9. 0,1%-ый раствор алюминона[1]) в воде.

10. Образцовый раствор хлористого алюминия; 8,952 *г* чистого $AlCl_3 + 6H_2O$ растворяют в дестиллированной воде и разводят до литра. 10 *куб. см* этого основного раствора разволят до 1 литра. Один *куб. см* этого последнего раствора содержит 0,010 *мг* Al.

[1]) Авторы получали алюминон от фирмы „Fales Chemical Co", 74 Cortlandt St., New-York City.

a) Ход анализа в отсутствии железа или когда количества железа таковы, что не препятствуют непосредственному определению алюминия. 200 — 300 *куб. см* исследуемой воды после прибавления 1 — 2 *куб. см* 4,0 норм. соляной кислоты выпариваются досуха на водяной бане; сухой остаток прокаливается несколько минут при темно-красном калении для разрушения органического вещества. По охлаждении в чашку прибавляется 1 *куб. см* 4,0 норм. соляной кислоты и 5—10 *куб. см* горячей воды; содержимое отфильтровывается, промывается три раза маленькими порциями горячей воды; фильтрат разбавляется до объема в 25 *куб. см* и доводится до кипения; прибавляют тогда 1 каплю метил-красного (8) и осаждают алюминий и железо прибавлением аммиака до изменения окраски жидкости; нагревают несколько минут и фильтруют через фильтр диаметром в 7 *см*. Если железа мало, то растворяют осадок помощью горячей 1,0 норм. соляной кислоты, приливая ее на фильтр несколько раз по 5 *куб. см*; фильтрат собирают в несслеровский цилиндр; фильтр промывают несколько раз маленькими порциями горячей воды. Охлаждают до комнатной температуры, прибавляют 5 *куб. см* 3,0 норм. раствора уксуснокислого аммония (7), разбавляют до 30 *куб. см*. К жидкости прибавляют тогда 5 *куб. см* реактива (9), перемешивают и оставляют стоять на 5 мин., чтобы дать образоваться окраске. Тогда прибавляют при постоянном помешивании 5 *куб. см* 5,0 норм. аммиака и 10 *куб. см* 5,0 норм. раствора углекислого аммиака, разбавляют до 50 *куб. см*, перемешивают и через 25 мин. сравнивают с образцовым колориметрическим раствором в колориметре Kennicott-Campbell-Hurley или методом цветовой шкалы.

b) Ход анализа в присутствии железа. Определение алюминия без отделения железа возможно лишь тогда, когда железа в 50 *куб. см* исследуемой в колориметре жидкости присутствует не больше нескольких сотых *мг* и когда отношение его количества к количеству алюминия не больше 1 : 10. В противном случае железо надо отделить. В этом случае авторы поступали таким образом.

Из 300 — 500 *куб. см* исследуемой воды осаждают аммиаком гидроокиси алюминия и железа (нейтральная реакция на метил-красный). Осадок растворяют в 2 — 3 *куб. см* теп-

лой 5 норм. азотной кислоты, промывая его кислотой три раза, а затем три раза небольшими количествами горячей воды; фильтрат сгущают до объема в 1 *куб. см*, делают сильно щелочным посредством 6,0 норм. раствора едкого натра, доводят до кипения и фильтруют через очень маленький бумажный фильтр. Фильтр промывают трижды небольшими количествами горячей воды; фильтрат с промывными водами нейтрализуют соляной кислотой на лакмусовую бумажку и переносят в несслеровский цилиндр. Дальше поступают так же, как при определении алюминия без отделения железа.

3. Определение алюминия гематоксилином. Метод Hatfield'a [1].

Принцип метода. Гематоксилин с ионом алюминия дает окрашенное соединение (цвет лавенды) в жидкости; метод дает точные результаты до содержания 0,1 части алюминия на миллион частей жидкости. Пригоден очень для анализа вод по своей быстроте и потому, что комплексные соединения алюминия, имеющиеся в водах, не мешают определению иона алюминия.

Реакция воды при развитии окраски должна быть pH 8,2 — 8,3, а в окрашенной уже жидкости перед сравнением pH 4,5.

Реактивы. *1. Уксусная кислота*, 30%. Ледяную уксусную кислоту разбавляют дестиллированной водой.

2. Углекислый аммоний, насыщенный раствор. Хранят в стклянке с притертой пробкой в присутствии избытка твердого углекислого аммония.

3. Раствор гематоксилина. Растворяют 0,1 *г* хим. чистого (белые кристаллы) гематоксилина в 100 *куб. см* кипящей дестиллированной воды. Раствор сохраняется без изменений в течение 2 — 3 недель.

4. Образцовый раствор алюминия. Растворяют 0,8405 *г* соли $(NH_4)_2 SO_4 Al_2(SO_4)_3 24H_2O$ в дестиллированной воде, разбавляют до литра и тщательно перемешивают. Один *куб. см* этого раствора разводят до 50 *куб. см*; в последнем растворе содержится 1,0 часть Al на один миллион. Применяют также разведение образцового раствора 1 : 10.

---

[1]) Journ. Ind. and Eng. Chem. V. 16, 1924, стр. 233. *J. A. Yoe.* Photometric Chem. Analysis. Vol. I, стр. 121.

Ход определения. Помещают 50 *куб. см* испытуемой воды в несслеровский цилиндр (высокой формы) емкостью в 50 *куб. см*; прибавляют 1 *куб. см* раствора углекислого аммония (2) и 1 *куб. см* реактива (3), перемешивают двукратным перевертыванием цилиндра и оставляют стоять на 15 мин. для развития максимума окраски; тогда подкисляют 1 *куб. см* уксусной кислоты (1) и сравнивают окраску с окраской цветовой шкалы, приготовляемой точно тем же путем и в то же время, употребляя для этого образцовый раствор (4) и дестиллированную воду; содержание алюминия в шкале должно быть от 0,0 до 1,0 частей на миллион.

Если концентрация алюминия меньше 0,15 ч. на миллион, то при сравнении сзади цилиндров Несслера помещают белую бумагу; если концентрация выше, то сравнивать лучше без бумаги.

Окраска быстро изменяет свой оттенок, поэтому приготовление образцового колориметрического и испытуемого растворов надо делать возможно одновременно.

7) Методы колориметрического определения азотной кислоты.

1. Определение азотной кислоты дисульфофеноловой кислотой.

Принцип метода. Метод основан на приобретении раствором нитрата желтой окраски при действии дисульфофеноловой кислоты.

Реактивы. 1. *Дисульфофеноловая кислота*: 3 *г* чистого кристаллического фенола смешивают с 37 *г* (20,1 *куб. см*) серной кислоты (уд. в. 1,84) и нагревают 6 ч. при 100°С., помещая неплотно закрытую стклянку в кипящую воду; приготовленный таким образом реактив может выкристаллизоваться, особенно в холодное время; для перевода его в раствор прибегают к нагреванию; прибавления же воды надо избегать.

2. *Аммиак*: аммиак уд. в. 0,9 разбавляется наполовину водою.

3. *Образцовый раствор нитрата*: 0,1631 *г* химически-чистого сухого NO_3K растворяют в воде и разводят до 1 литра; берут 100 *куб. см* этого крепкого раствора и доводят водою до 1 литра; последний раствор составляет образцовый и содержит 0,01 *мг* NO_3 (или 0,00871 *мг* N_2O_5) в 1 *куб. см*.

4. *Образцовый колориметрический раствор:* 10 *куб. см* образцового раствора (3) выпаривают досуха в фарфоровой чашке на водяной бане и, обработав, как описано ниже, разводят до 100 *куб. см*; крепость этого раствора — 1 ч. NO_3 (или 0,871 ч. N_2O_5) на миллион.

Ход анализа. 50 *куб. см* вытяжки или другой объем, смотря по количеству присутствующих нитратов, выпаривают досуха на водяной бане в фарфоровой чашке, снимают чашку тотчас же, как содержимое вполне высохнет, прибавляют 1 *куб. см* дисульфофеноловой кислоты и тщательно размешивают закругленным концом стеклянной палочки. Через 10 мин. прибавляют около 15 *куб. см* воды и аммиака (2) до щелочной реакции, после чего раствор доводят до 50 или 100 *куб. см* и сравнивают с образцовым колориметрическим раствором (4). Если интенсивность окраски испытуемого раствора слишком велика для непосредственного сравнения, то берут определенную часть его и разводят до известного объема. Если присутствуют хлористые соли в значительном количестве, то хлор удаляют прибавлением сернокислого серебра, не содержащего азотной кислоты.

Примечание. Вышеописанный метод колориметрического определения нитратов был детально изучен в применении его к естественным водам Н. Славским (Гидрохимические Материалы. Т. I, 1915 г., стр. 182—223) и к водным почвенным вытяжкам А. Лебедянцевым (Тр. Шатиловской С.-х. Оп. Станции. 1915 г., № 1, Серия 1, Хим. Лаборатория, вып. 1). Сущность этих работ мы изложим здесь.

Н. Славский на основании своих исследований приходит к выводу, что источниками ошибок метода являются следующие моменты: 1) Гидролитические процессы, происходящие при выпаривании исследуемых вод и при высушивании их сухих остатков на водяной бане и идущие за счет присутствия в водах солей сильных кислот следующих оснований: аммония, магния, железа и алюминия; эту ошибку можно предупредить прибавлением к выпариваемой жидкости необходимого количества двууглекислого кальция; для определения этого количества надо знать количества в анализируемой воде связанной CO_2, CaO и MgO;

если количество CO_2 меньше количества $CaO + MgO$, то вода содержит, кроме карбонатов кальция и магния, соли сильных кислот этих катионов; если при этом вычисление покажет, что количество карбоната кальция недостаточно для нейтрализации всей сильной кислоты, могущей выделиться при гидролизе суммы солей кальция и магния и сильных кислот, то во избежание потерь азотной кислоты при выпаривании необходимо к воде прибавить избыток двууглекислого кальция. 2) Побочные реакции, происходящие при обработке сухого остатка сульфофеноловым реактивом, вследствие присутствия в водах: хлоридов (необходимо осаждение хлор-иона сернокислым серебром), нитритов (содержание их до 7—8 *мг* в литре не влияет на результат), органических веществ; в водах, сильно загрязненных продуктами гнилостного распада органических веществ, метод дает пониженные результаты (до 30%) в зависимости от количества этих веществ. 3) Консистенция и величина сухого остатка; цементообразная консистенция сухого остатка (соли и гидрат окиси магния, основные соли и гидраты окисей железа и алюминия) мешает тесному смешению остатку с сульфофеноловым реактивом; содержание в литре исследуемой воды сухого остатка, превышающее 1,2—1,5 *г*, может отразиться понижением полученного результата.

Исследование А. Лебедянцева показывает, что кислые водные вытяжки (кислотность не от CO_2!) должны быть для определения азотной кислоты нейтрализованы едким натром, количество которого определяется предварительно в особой порции водной вытяжки после удаления из нее свободной CO_2 кипячением; едкий натр должен быть свободен от Na_2CO_3. Если в вытяжке присутствуют вредные количества аммонийных соединений, то для устранения понижающего их влияния на результаты определения азотной кислоты к вытяжке прибавляют раствор сернокислого калия; необходимое количество последнего устанавливается опытом. Обработка сухого остатка выпаренных для анализа порций водной вытяжки должна происходить при совершенно тождественных условиях: чашки с остатками должны поступать в обработку совершенно остывшими; реактив должен прибавляться в строго одинаковых количествах; объем воды, прибавляемый для разведения реактива перед нейтрали-

зацией, должен быть всегда одинаковым; необходимо тщательное перемешивание реактива с сухим остатком.

Оба названные исследователя рекомендуют при приготовлении сульфофенолового реактива кипятить серную кислоту с фенолом в колбе, в пробку которой вставлена длинная стеклянная трубка.

Укажем, что в работе А. Лебедянцева приводится исчерпывающая литература по методике количественного определения азотной кислоты.

2. Определение азотной кислоты бруцином [1]. Принцип метода. Бруцин в растворах, содержащих азотную кислоту, дает в присутствии серной кислоты красную окраску, переходящую в желтую (цвет серы), при которой возможно колориметрическое определение азотной кислоты; первоначальная же красная окраска для этой цели не надежна.

Если в испытуемой жидкости имеется азотная кислота, а азотистой нет, или если содержатся и та и другая, а нужно узнать только содержание азотной кислоты, то необходимо присутствие в жидкости двух частей серной кислоты на каждую часть воды. Если же желательно учесть азотистую кислоту вместе с азотной, то нужно уменьшить количество серной кислоты до одной части ее на каждые две части воды. Если жидкость содержит много органического вещества или закись железа, то окисляют их прибавлением марганцевокислого калия в очень небольшом избытке.

Реактивы. 1. *Концентрированный раствор бруцина.*

2. *Концентрированная серная кислота.*

3. *Образцовый раствор.* Определение лучше всего вести методом дублирования (см. стр. 401). Для этого метода образцовый раствор готовится растворением 0,1872 *г* азотнокислого калия в воде и разведением этого раствора водой до 1 литра. Такой раствор содержит в 1 *куб. см* 0,0001 *г* N_2O_5, или 0,000115 *г* NO_3, или 0,00002594 *г* N.

Ход определения. На определение берется такое количество исследуемого сухого вещества или такой объем исследуемой жидкости, чтобы содержание азотной кислоты заключалось между 0,00001 и 0,0002 *г*; взятое вещество

[1]) Цитирую по *F. D. Snell.* Colorimetric Analysis, стр. 108.

растворяется или разбавляется водой до 20 *куб. см*. Определение лучше всего вести в несслеровских или другого типа градуированных цилиндрах. К испытуемой жидкости прибавляют один *куб. см* раствора бруцина (1) и затем 30 *куб. см* конц. серной кислоты (2). Раствор для сравнения по методу дублирования готовят так: берут 15 *куб. см* воды, прибавляют 5 *куб. см* конц. серной кислоты и обрабатывают жидкость точно так же, как выше указано для испытуемой жидкости. После этого к полученной жидкости приливают из бюретки образцового раствора (3) до уравнения окрасок.

Переход цвета жидкости в необходимый для сравнения светло-желтый при охлаждении жидкости замедляется; поэтому в случае охлаждения следует нагреть.

Метод пригоден для исследования вод, сточных вод, серной кислоты и солей на их чистоту.

3. Определение азотной кислоты дифенилбензидином [1]).

Принцип метода. Реакцией дифениламина нельзя пользоваться для колориметрического определения азотной кислоты, так как мы не умеем управлять всеми условиями, влияющими на интенсивность получающейся окраски. Но если вместо дифениламина применять прямо дифенилбензидин (который образуется в растворе из дифениламина), то колориметрическое определение дает более удовлетворительные результаты.

Реактивы. 1. *Раствор дифенилбензидина.* Растворяют 0,1 *г* дифенилбензидина в 100 *куб. см* концентрированной серной кислоты.

2. *Образцовый раствор азотнокислого калия.* Растворяют 0,3608 *г* KNO_3 в воде и раствор разводят до одного литра. 10 *куб. см* этого раствора разбавляют до 100 *куб. см*. Такой образцовый раствор содержит 0,000005 *г* азота в одном *куб. см*. Из этого раствора готовят серию растворов (цветовую шкалу) для сравнения с ними испытуемой жидкости: берут 1, 2, 3 и т. д. *куб. см* его и разбавляют водой до 5 *куб. см*.

Ход определения. К каждому из растворов приготовленной серии и к 5 *куб. см* исследуемой жидкости прибавляют по 12 *куб. см* концентрированной серной кислоты и охлаждают их в воде. После охлаждения к каждому

[1]) Цитирую по *F. D. Snell* Colorimetric Analysis, стр. 110

раствору прибавляют по три *куб. см* раствора дифенилбензидина. Через 10 мин. окраску испытуемого раствора сравнивают с окраской серии образцовых растворов.

Для смешения раствора дифенилбензидина с растворами и испытуемой жидкостью применяют легкое помешивание; взбалтывать не следует, так как при этом понижается интенсивность окраски.

8) Методы колориметрического определения азотистой кислоты.

1. Определение азотистой кислоты смесью уксуснокислого α-нафтиламина и сульфаниловой кислоты.

Принцип метода. В присутствии азотистой кислоты смесь уксуснокислого α-нафтиламина с раствором сульфаниловой кислоты в уксусной кислоте вызывает красную окраску, пригодную для колориметрического определения.

Реактивы. 1. *Раствор сульфаниловой кислоты*: 0,5 *г* химически-чистой сульфаниловой кислоты растворяют в 150 *куб. см* уксусной кислоты уд. в. 1,04.

2. *Уксуснокислый раствор α-нафтиламина*: 0,1 *г* α-нафтиламина кипятят с 20 *куб. см* воды и процеживают в 180 *куб. см* уксусной кислоты уд. в. 1,04 через хорошо промытую хлопчатобумажную ткань.

3. *Нитритный реактив:* смешивают равные объемы 1 и 2 растворов; смесь заготовляется в небольших количествах; если смесь приобретает красную окраску, то это укажет на присутствие азотистой кислоты; тогда раствор взбалтывают с цинковой пылью и отфильтровывают.

4. *Образцовый раствор азотистокислого натра*: 0,0836 *г* химически-чистого $AgNO_2$ растворяют в воде, к раствору прибавляют NaCl до прекращения выпадения AgCl; раствор доводят до 250 *куб. см*, сильно встряхивают и оставляют в темноте, пока осадок не осядет; 10 *куб. см* разводят до 100 *куб. см* водой, не содержащей нитритов; раствор сохраняют в плотно закупоренной стклянке в темноте; 1 *куб. см* его содержит 0,01 *мг* NO_2 (или 0,00826 *мг* N_2O_3). Чистое азотистокислое серебро приготовляется прибавлением к концентрированному горячему раствору азотнокислого серебра (16 частей) концентрированного горячего

раствора азотистокислого калия (10 частей); отделяют маточный раствор фильтрацией помощью насоса; азотистокислое серебро снова растворяют в возможно меньшем количестве горячей воды, дают раствору охладиться и кристаллическую массу отделяют отжиманием; немедленно высушивают на водяной бане и хранят в плотно закрытой стклянке в темноте.

5. *Образцовый колориметрический раствор.* 10 *куб. см* образцового раствора (4) разводят приблизительно до 80 *куб. см*, прибавляют 16 *куб. см* реактива (3) и доводят до 100 *куб. см*; раствор содержит 1 часть NO_2 (или 0,826 ч. N_2O_3) на миллион.

Ход анализа. К 40 *куб. см* исследуемого раствора, содержащего нитрит (если раствора берут меньше, то разбавляют приблизительно до 40 *куб. см*), прибавляют 8 *куб. см* нитритного реактива (3) и доводят до 50 *куб. см*; в это же время готовится образцовый колориметрический раствор; после 15-минутного стояния сравнивают интенсивность красной окраски этих растворов в колориметре.

2. Определение азотистой кислоты по Lombard'y [1].

Принцип метода таков: нитритный ион переводится в тропеолин Y (соль 4-оксиазобензол-4'-сульфокислоты), раствор которого может быть сравнен по степени окраски непосредственно с растворами двухромовокислого калия.

Реактив: растворяют 1 *г* сульфониловой кислоты при нагревании в 100 *куб. см* насыщенного раствора хлористого аммония; прибавляют затем к жидкости 1,5 *г* фенола и 100 *куб. см* двунормальной соляной кислоты.

Ход определения. К 50 *куб. см* исследуемого раствора, содержащего нитрит, прибавляют 1 *куб. см* реактива, оставляют на четверть часа, прибавляют после этого аммиака до щелочной реакции и сравнивают окраску с окраской 19 растворов двухромовокислого калия, приготовленных таким образом: готовят сначала 19 растворов азотистокислого натра соответствующим разведением раствора, содержащего 5 *мг* $NaNO_2$ в 1 литре, так, чтобы получился ряд растворов с содержанием $NaNO_2$ в *мг* на литр: 0,1—0,2—0,3—0,4—0,5

[1]) *Lombard.* Bull. de la soc. chim. de France. T. 13, 1913, стр. 304: реф. в Ztschr. f. anal. Chem. T. 53, 1914, стр. 135.

0,6—0,7—0,8—0,9—1,0—1,25—1,50—1,75—2,0—2,5—3,0—3,5—4,0—5,0; в каждом из них развивают окраску, действуя на них вышеуказанным реактивом точно по вышеописанному; после этого приготовляют 19 растворов двухромовокислого калия так, чтобы получить шкалу различной интенсивности окраски, вполне соответствующую окраскам 19 растворов азотистокислого натра. Полученные растворы двухромовокислого калия сохраняются в одинаковых по длине и диаметру стеклянных цилиндрах, закрытых пробками, и служат для сравнения окраски испытуемого раствора.

Реактив хорошо сохраняется; если его применяют редко, то лучше при приготовлении не прибавлять соляной кислоты, а разводить вместо нее 100-ми *куб. см* дестиллированной воды; при производстве же определения к 50 *куб. см* испытуемого раствора прибавлять 1 *куб. см* реактива и 1 *куб. см* нормальной соляной кислоты.

По этому методу определяется азотистая кислота при содержании ее, соответствующем 0,1—5,0 *мг* $NaNO_2$ в литре; при более высоких содержаниях требуется разведение. При содержаниях меньше 0,1 *мг* на литр следует применять колориметрический метод Griess'a (реактив — сульфаниловая кислота и α-нафтиламин), для которого высшим пределом содержания $NaNO_2$ как раз и является 0,1 *мг* на литр.

3. Определение азотистой кислоты хлористоводородным α-нафтиламином [1].

Принцип метода. Окраска, вызываемая в жидкости, содержащей азотистую кислоту, от прибавления хлористоводородного α-нафтиламина в присутствии винной кислоты дает возможность колориметрического определения азотистой кислоты.

Реактивы. 1. *Раствор хлористоводородного α-нафтиламина.* Реактив готовится из смеси одной части хлористоводородного α-нафтиламина, 10 частей серной кислоты и 89 частей винной кислоты. Реактив может сохраняться неопределенное время.

2. *Образцовый раствор.* Растворяют в воде 0,4925 *г* хим. чистого азотистокислого натрия и раствор доводят водой

[1]) *G. Romijn.* Chem. Weekblad Bd. 11, 1914, стр. 1115. Цитирую по *Snell*, Colorimetric Analysis, стр. 117.

до одного литра. Из этого основного образцового раствора готовятся более разбавленные растворы для сравнения с испытуемой жидкостью (см. ниже).

Ход определения. К 50 *куб. см* исследуемой жидкости прибавляют 1 *куб. см* реактива (1); окраска появляется сразу; исследуемая жидкость не должна содержать больше 0,00015 *г* азотистой кислоты на литр; при большем количестве реактив вызывает осадок; в этом случае жидкость необходимо разбавлять для определения. Если содержание азотистой кислоты очень малое, для определения берут не 50, а 100 *куб. см.*

Способ сравнения помощью цветовой шкалы (см. стр. 400) в виду большой чувствительности описанного метода не рекомендуется.

Для сравнения по способу дублирования (см. стр. 401) основной образцовый раствор разводится в 10 раз; тогда в 1 *куб. см* его содержится 0,00001 *г* азотистой кислоты. Берут 48 *куб. см* воды, прибавляют 1 *куб. см* раствора (1) и из бюретки приливают разведенного образцового раствора до появления окраски той же интенсивности, что и в испытуемой жидкости.

Для сравнения по способам разбавления (см. стр. 402) и уравновешивания (см. стр. 403) образцовый колориметрический раствор приготовляется из основного образцового раствора: 1 *куб. см* его разводится водой до 800 *куб. см*; прибавляют затем 1 *куб. см* реактива (1) и дополняют водой до литра. Такой раствор показывает окраску, соответствующую 0,0000001 *г* азота в одном *куб. см.* Это верхний предел содержания нитритов, которое можно определять этим методом. Таким образом чувствительность метода очень большая.

4. Определение азотистой кислоты метафенилен-диамином [1]).

Принцип метода. Метафенилендиамин с азотистой кислотой дает в растворе окрашенное вещество триаминоазобензен. Жидкость окрашивается в цвет от желтого до буро-желтого.

Реактивы. 1. *Раствор метафенилен-диамина.* Растворяют 5 *г* реактива в воде, прибавляют серной кислоты до

[1]) *P. Griess,* Ber. Bd, 11, 1878, стр. 624. Цитирую по F. D. *Snell.* Colorimetric Analysis, стр. 115.

ясно-кислой реакции и разбавляют водой до одного литра. Если раствор будет окрашен, то его обесцвечивают животным углем.

2. *Образцовый раствор.* Растворяют 0,0493 *г* химически-чистого азотистокислого натрия в воде, разводят до 100 *куб. см* и 10 *куб. см* его разводят до 100 *куб. см* концентрированной серной кислотой. Последний раствор содержит 0.00001 *г* N в 1 *куб. см.*

Ход определения. Для развития окраски к испытуемой жидкости прибавляют 2 *куб. см* разведенной серной кислоты, доводят до 100 *куб. см* водою и тогда прибавляют 1 *куб. см* реактива (1). Приготовляют серию образцовых колориметрических растворов из различных количеств образцового раствора (2), доводят их водой до 100 и тогда прибавляют по 1 *куб см* реактива (1).

Так как окраска появляется быстро, то возможно применять метод дублирования (см. стр. 401), для чего берут 75 *куб. см* воды.

Для методов разбавления и уравновешивания образцовые колориметрические растворы готовят следующим образом: к 10 *куб. см* образцового раствора (2) прибавляют 2 *куб. см* реактива (1) и разбавляют водой до 100 *куб. см.* В одном *куб. см* этого раствора содержится 0,000001 *г* N.

Соединения окиси железа вызывают муть; тогда следует применять большой избыток серной кислоты. Органическое вещество не вредит определению.

5. Определение азотистой кислоты крахмальным раствором иодистого цинка [1]).

Принцип метода. Крахмальный раствор иодистого цинка окрашивает жидкость в присутствии в ней азотистой кислоты в синий цвет. Окраска появляется через семь минут в присутствии 0,00000025 *г* азотистой кислоты.

Реактивы. 1. *Крахмальный раствор иодистого цинка.* 5 *г* крахмала и 20 *г* хлористого олова кипятят несколько часов со 100 *куб. см* дестиллированной воды, пополняя время от времени испаряющуюся воду, пока крахмал почти целиком не исчезнет. К раствору прибавляют 2 *г* ZnJ_2 и разбавляют до 1 литра. Такой раствор может сохраняться несколько недель.

[1]) Цитирую по *Snell.* Colorimetric Analysis, стр. 116.

2. *Образцовый раствор.* Растворяют в воде 0,4925 *г* хим. чистого азотистокислого натра и раствор доводят водой до 1 литра. 10 *куб. см* этого раствора разбавляют водой до 1 литра. Такой образцовый раствор содержит 0,000001 *г* азота, или 0,000003285 *г* NO_2 в 1 *куб. см.*

Ход определения. К 15 *куб. см* испытуемого раствора, подкисленным 2 *куб. см* серной кислоты, прибавляют 4 *куб. см* реактива (1). На свету окраска развивается более быстро.

При сравнении окраски в несслеровских цилиндрах приготовляют серию образцовых колориметрических растворов из различных количеств образцового раствора (2).

Для методов разбавления и уравновешивания применяется тот же образцовый раствор (2), только при его приготовлении перед последним разведением сначала прибавляют 15 *куб. см* реактива (1) и уже после разводят до 1 литра.

Метод дублирования применять неудобно.

6. Определение азотистой кислоты диметиланилином [1]).

Принцип метода. Раствор диметиланилина в разбавленной соляной кислоте вызывает в жидкости, содержащей азотистую кислоту, желтую окраску вследствие образования р-нитрозодиметиланилина.

Реактивы. 1. *Соляная кислота,* уд. в. 1,19.

2. *Раствор диметиланилина.* 8 *г* диметиланилина растворяются в 100 *куб. см* 4%-ной соляной кислоты.

3. *Образцовый раствор азотистой кислоты.* Растворяют 0,0493 *г* хим.-чистого азотистокислого натрия в воде и разбавляют до литра. В одном *куб. см* этого раствора содержится 0,01 *мг* азота (или 0,0329 *мг* NO_2).

Ход определения. К 50 *куб. см* исследуемой жидкости в колориметрическом цилиндре прибавляют одну каплю концентрированной соляной кислоты (1), три капли реактива (2) и смешивают. В промежутке времени от 15 до 30 мин. после прибавления реактива сравнивают окраску с окраской образцового колориметрического раствора, приготовляемого из образцового раствора азотистой кислоты (3) таким же точно способом.

---

[1]) *E. H. Miller.* Analyst. V. 37, 1912, стр. 345. Цитирую по *J. H. Yoe.* Photometric Chem. Analysis. V. I. Colorimetry, стр. 311,

Метод дает возможность открыть 1 часть азотистой кислоты на миллион частей раствора.

Нитраты не вредят определению.

Интенсивность окраски меняется во времени, поэтому необходимо испытуемую жидкость и образцовый колориметрический раствор готовить одновременно.

9) Методы колориметрического определения фосфорной кислоты.

A. Определение фосфорной кислоты помощью молибденовой жидкости.

1. Определение фосфорной кислоты по способу Woodman'a и Cayvan'a [1].

Принцип метода. Когда содержание фосфорной кислоты в жидкости ниже известного предела, то прибавление молибденовой жидкости не вызывает выпадения осадка, а лишь окрашивание испытуемой жидкости в желтый цвет, интенсивность которого в известных пределах содержания фосфорной кислоты пропорциональна этому содержанию. Испытуемая жидкость не должна содержать кремнекислоты, так как молибденовая жидкость и с нею дает такую же окраску. Поэтому метод требует предварительного удаления кремнекислоты.

Реактивы. 1. *Вода, лишенная кремнекислоты.*

2. *Азотная кислота* уд. в 1,07.

3. *Раствор молибденовокислого аммония*: 50 *г* химически-чистой соли растворяют в воде, не содержащей кремнекислоты, отфильтровывают, если необходимо, и разводят до 1 литра; раствор следует хранить в парафинированной стклянке.

4. *Образцовый раствор фосфата:* растворяют 0,3771 *г* химически-чистого свеже выкристаллизованного $Na_2HPO_4 12H_2O$ в воде, лишенной SiO_2, и разводят до 1 литра; раствор хранят в парафинированной бутыли; 1 *куб. см* содержит 0,1 *мг* PO_4 (или 0,0747 *мг* P_2O_5).

5. *Образцовый колориметрический раствор*: 10 *куб. см* раствора (4) разводят приблизительно до 80 *куб. см* водою, лишенною SiO_2, прибавляют 10 *куб. см* азотной кислоты (2)

[1]) Journ. Amer. Chem. Soc. V. 23, 1901, стр. 96 и V. 24, стр. 735. Цитирую по *O. Schreider* and *G. Failyer,* Bull. 31, Bur. of Soils.

и 8 *куб. см* раствора молибденовокислого аммония (3) и доводят до 100 *куб. см* водою; через 20 мин. раствор готов для сравнения; концентрация раствора — 10 ч. PO_4 (или 7,47 ч. P_2O_5) на миллион.

6. *Фильтровальная бумага:* должна быть без SiO_2; пригодна № 589 или 590 Schleicher и Schüll, 5 *см* в диаметре.

Ход анализа. К определенному количеству испытуемого раствора прибавляют 3 *куб. см* азотной кислоты (2) и выпаривают досуха в маленькой фарфоровой чашке на водяной бане; остаток нагревается в шкапу 2 часа при температуре кипения воды (более низкая или более высокая температура не пригодна). Сухой остаток выщелачивается холодной, лишенной кремнекислоты водою, пока не наберется около 40 *куб. см*; фильтруют только тогда, когда необходимо; к раствору прибавляют 5 *куб. см* азотной кислоты (2) и 4 *куб. см* раствора молибденовокислого аммония (3), объем доводят до 50 *см*; в это же время приготовляют образцовый колориметрический раствор (5) и через 20 мин. определяют относительную крепость обоих растворов, сравнивая их окраску в колориметре.

Когда испытуемый раствор содержит много извести и магнезии, Veitch рекомендует выпаривать раствор два раза с азотной кислотой и фильтровать после первого выпаривания; после двухчасового нагревания при 100° прибавлять к остатку 5 *куб. см* азотной кислоты, фильтровать и промывать, пока не соберется около 45 *см* фильтрата; затем прибавить к фильтрату 4 *куб. см* раствора молибденовокислого аммония и довести объем до 50 *куб. см.*

Присутствие железа вредит тогда, когда его больше чем 20 частей на миллион.

Сравнивать окраску методом дублирования не удобно, так как для развития ее полностью необходимо продолжительное время.

2. Определение фосфорной кислоты по методу Schreiner'a и Brown'a [1].

Принцип метода. Осаждают фосфорную кислоту магнезиальной смесью; растворяют полученный осадок и осаждают молибденовокислым аммонием; жидкость окрашивается в желтый цвет.

[1]) Journ. Amer. Chem. Soc. V. 26, 1904, стр. 1463. Цитирую по *O. Schreiner* and *G. Failyer,* Bull. 31, Bur. of Soils.

Реактивы. 1. *Вода, лишенная кремнекислоты.* Хранят в парафинированной стклянке.

2. *Аммиак*, реактивный.

3. *Раствор щавелевокислого аммония*, насыщенный.

4. *Магнезиальная микстура.* 13 *г* $MgCl_2 6H_2O$ и 20 *г* NH_4Cl растворяют приблизительно в 900 *куб. см* воды, прибавляют 50 *куб. см* аммиака уд. в. 0,9 и разводят до 1 литра; 1 *куб. см* этого раствора может осадить 6 *мг* PO_4.

5. *Аммиак* для промывания: 1 объем аммиака уд. в. 0,9 и 9 объемов воды. Реактив должен быть свободным от SiO_2, поэтому аммиак лучше перегнать.

6. *Азотная кислота*, уд. в. 1,07.

7. *Раствор молибденовокислого аммония.* Растворяют 50 *г* хим.-чистой соли в воде, не содержащей кремнекислоты, отфильтровывают, если надо, и разводят до одного литра. Раствор лучше сохранять в парафинированной стклянке.

8. *Образцовый раствор фосфата.* Растворяют 0,3771 *г* хим.-чистого, свеже перекристаллизованного $Na_2HPO_4 12H_2O$ в воде, несодержащей SiO_2, и разводят до одного литра. Один *куб. см* этого раствора содержит 0,1 *мг* PO_4. Раствор сохраняют в парафинированной стклянке.

9. *Образцовый колориметрический раствор.* 10 *куб. см* образцового раствора (8) разводят водой, лишенной SiO_2, приблизительно до 80 *куб. см*, прибавляют 10 *куб. см* азотной кислоты (6) и 8 *куб. см* раствора молибденовокислого аммония (7) и доводят водой до 100 *куб. см*; через 20 мин. раствор готов к сравнению; концентрация раствора — 10 частей PO_4 (или 7,47 ч. P_2O_5) на миллион.

Ход определения. Соответствующее количество испытуемой жидкости (обычно в случае водной вытяжки — 50 *куб. см*) выпаривают в чашке с 1 каплей аммиака (2) и 2—3 каплями щавелевокислого аммония. Охладив сухой остаток в чашке, смачивают 1 *куб. см* магнезиальной микстуры (4), перемешивают тщательно стеклянной палочкой и оставляют на 2 часа; затем прибавляют около 5 *куб. см* аммиака (5), смывая им частицы со стенок чашки; жидкость сливают через беззольный фильтр; то же повторяют 5 раз, а затем промывают аммиаком (5) фильтр и чашку, пока не наберется около 50 *куб. см* фильтрата; удаляют фильтрат, подставляют под воронку тот цилиндр, в котором

будут производить колориметрическое определение, и растворяют осадок; для этого в чашку приливают 5 *куб. см* азотной кислоты (6), тщательно перемешивают стеклянной палочкой и сливают из чашки на воронку так, чтобы смочить весь фильтр; затем чашку промывают 5 раз горячей водой, несодержащей SiO_2, каждый раз употребляя около 5 *куб. см* воды; затем промывают такой же водой один фильтр, пока не наберут около 40 *куб. см* фильтрата. К охладившемуся фильтрату прибавляют 4 *куб. см* раствора молибденовокислого аммония (7), доводят жидкость до 50 *куб. см* и через 20 мин. сравнивают ее окраску с окраской образцового колориметрического раствора (9).

Если в испытуемом растворе получается слишком интенсивная окраска, то берут часть его и разводят водой.

Когда приходится иметь дело с большими количествами фосфорной кислоты, необходима прибавка достаточного количества реактивов; прибавка 5 *куб. см* азотной кислоты и 4 *куб. см* раствора молибденовокислого аммония достаточна, когда в 50 *куб. см* приготовленной для колориметрии жидкости содержится около 1 *мг* PO_4.

Если интенсивность окраски испытуемого раствора очень слаба, то для сравнения следует брать образцовый колориметрический раствор половинной крепости.

Содержание PO_4 во взятом объеме жидкости для определения должно быть между 4 — 0,5 *мг*.

В. Определение фосфорной кислоты помощью молибдатов алкалоидов.

3. Нефелометрическое определение фосфорной кислоты по методу Пуже и Шушака [1].

Принцип метода: при содержании в 100 *куб. см* жидкости 0,01 — — 0,05 *мг* P_2O_5 образующийся при ниже описываемых условиях осаждения фосфомолибдат стрихнина дает опалесцирующую жидкость, имеющую в колориметре желто-коричневую окраску, интенсивность которой пропорциональна содержанию фосфорной кислоты.

[1]) *Пуже* и *Шушак*. Колориметрическое определение фосфорной кислоты. Ж. Оп. Агр. Т. X, 1909, стр. 129. Еще о колорим. определении фосфорной кисл. Там. же. Т. XII, 1913, стр. 824.

Реактивы. 1. *Раствор молибденовокислого натрия*, $MoO_4Na_2 + 2H_2O$. Так как имеющаяся в продаже соль не всегда отвечает этой формуле, что приводит к неточности, то реактив готовят так: растворяют 95 *г* молибденовой кислоты и 30 *г* сухого углекислого натра в 500—600 *куб. см* горячей воды; охладив, прибавляют 200 *куб. см* чистой азотной кислоты (36° — уд. в. 1,3325) и доводят объем жидкости водою до 1000 *куб. см*.

2. 2 *г*, *нейтрального сернокислого стрихнина* растворяют в 90 *куб. см* горячей дестилл. воды; по охлаждении добавляют водой до 100 *куб. см*.

3. *Смесь реактивов 1 и 2*. К 10 *куб. см* реактива 1 прибавляют 1 *куб. см* реактива 2, смешивают и фильтруют; так как эта смесь при стоянии портится, то ее приготовляют перед употреблением.

4. *35%-я азотная кислота*.

5. *Образцовый раствор фосфорной кислоты*. Растворяют 0,1918 *г* химически-чистого монокалиевого фосфата (KH_2PO_4) в 100 *куб. см*; 10 *куб. см* этого раствора разводят до 1000 *куб. см*; тогда в 1000 *куб. см* содержится 10 *мг* P_2O_5.

Ход анализа. Количество исследуемой вытяжки с содержанием P_2O_5 от 0,01 до 0,05 *мг* выпаривают на водяной бане досуха; остаток обрабатывают на холоду 10 *куб. см* азотной кислоты (4) в продолжение 15—20 мин., помешивая время от времени; фильтруют в мерную колбочку (емкостью в 50 *куб. см*), наполняя ее примерно до 47 *куб. см*, прибавляют 2 *куб. см* реактива (3), энергично взбалтывают; разводят водой до 50 *куб. см* и снова перемешивают. Можно приготовлять не 50 *куб. см*, а 25 и даже $12^1/_2$ *куб. см* (тогда азотной кислоты прибавляют 5 *куб. см*, а реактива 1 *куб. см*); в этом случае можно определять 0,005 *мг* P_2O_5. Приготовленную жидкость оставляют стоять не менее 25 мин., после чего приступают к сравнению в колориметре ее окраски с окраской образцового раствора. Последняя развивается следующим образом: в мерной колбе в 50 *куб. см* емкости к 3 *куб. см* образцового раствора (5) прибавляют 10 *куб. см* азотной кислоты (4), затем воды до 47 *куб. см* и перемешивают, после чего прибавляют 2 *куб. см* реактива (3), сильно взбалтывают, дополняют водой до 50 *куб. см* и снова взбал-

тывают; через 25 мин. стояния образцовый раствор готов для сравнения с испытуемым.

При кислотности жидкости в 3,7% кремнекислота не нарушает пропорциональности между интенсивностью окраски и содержанием фосфорной кислоты; присутствие кальция, магния, железа, алюминия, калия и натрия препятствует определению тогда лишь, когда содержание постороннего вещества огромно по сравнению с содержанием фосфорной кислоты; так, известь вредит, если ее в 20 000 раз больше, а железо, если его содержание в 1200 раз больше, нежели P_2O_5.

4. Нефелометрическое определение фосфорной кислоты по P. Kober'у и G. Egerer'у[1].

Kober и Egerer несколько видоизменили метод Пуже и Шупака и заменили азотную кислоту соляной, в присутствии которой реактив (2), по их исследованиям, не желтеет, устойчив и дает всегда постоянный результат, что не имеет места в присутствии азотной кислоты.

Реактивы. 1. *Раствор молибденовокислого натра.* 1½ *г* соли растворяют в 2,5 *куб. см* воды; прибавляют при побалтывании 10 *куб. см* HCl (1:1). Молибденовокислый натрий приготовляют так: кипятят около часа 35,5 *г* молибденовой кислоты (без аммиака!) с 50 *куб. см* раствора NaOH (400 *г* 96%-го едкого натра в 1 литре); прибавляют воды до 84 *куб. см*; по растворении молибденовокислого натра прибавляют несколько граммов чистого талька, перемешивают и фильтруют. Фильтрат выпаривают досуха, остаток обрабатывают 40 *куб. см* 95%-го алкоголя, фильтруют, промывают несколько раз таким же алкоголем и высушивают при 50°.

2. *Раствор стрихнина.* Обрабатывают 2 *г* чистого сернокислого стрихнина 80 *куб. см* воды при 90°; по растворении и охлаждении доводят водой до 100 *куб. см.*

3. *Соляная кислота* (1 : 1). 50 *куб. см* HCl уд. в. 1,20 разводят водой до 100 *куб. см*; 24 *куб. см* ее должны отвечать 30 *куб. см* 0,5 н. Na_2CO_3.

4. *Раствор для осаждения фосфорной кислоты.* К раствору (1) прибавляют 1 *куб. см* раствора (2), перемешивают и оставляют на ночь. После фильтрации (бумага Schl. и Sch. 575

[1]) Journ. of Americ. Chem. Soc. 1915, стр. 2373.

или 589) жидкость должна быть совершенно прозрачной и бесцветной.

5. *Образцовый раствор.* 0,1 *г* KH_2PO_4 растворяют в 2 л. воды 100 *куб. см* этого раствора разводят водой до 1 л.; этот образцовый раствор содержит 5 *мг* KH_2PO_4 в литре.

Ход анализа. К 30 *куб. см* воды прибавляют 5 *куб. см* HCl (3), затем 5 *куб. см* реактива (4) и тщательно перемешивают; к полученной жидкости медленно приливают 10 *куб. см* раствора фосфата (исследуемого или образцового); смесь перемешивают вращательным движением и после 3-минутного стояния наблюдают в нефелометре. Из существующих методов определения P_2O_5 это, по авторам, самый чувствительный; он дает возможность определять 1 часть фосфорной кислоты в 2 миллионах частей воды.

5. Модификация Шатиловской Опытной Станцией метода Пуже и Шушака определения фосфорной кислоты.

На Шатиловской С.-х. Опытной Станции под руководством проф. А. Н. Лебедянцева [1]) произведено было детальное изучение метода определения фосфорной кислоты по Пуже и Шушаку, и так как исследование показало, что при работе по этому методу получаются неустойчивые результаты, то станция разработала свою модификацию этого метода, основанную на том же принципе.

Реактивы. 1. *Образцовый раствор однокалиевого фосфата.* Растворяют 0,2875 *г* химически чистого KH_2PO_4 в литровой колбе и доводят объем жидкости до метки. 30 *куб. см* этого основного раствора разбавляют водой до 1500 *куб. см.* Этот последний раствор употребляется при работе; он содержит 0,000003 *г* P_2O_5 в 1 *куб. см.* На каждое определение берется по 20 *куб. см* этого раствора, т.-е. 0,06 *мг* P_2O_5.

Для приготовления химически-чистого KH_2PO_4 продажный препарат промывается алкоголем, в котором однокалиевый фосфат не растворим, а ближайшая к нему фосфорнокаливая соль — K_2HPO_4 весьма растворима. Промытую таким образом соль два-три раза перекристаллизовывают из горячей воды; для этого определенное количество соли раство-

[1]) *А. Н. Лебедянцев.* Нефелометрический способ определения фосфорной кислоты в удобрениях, растеннях и почве. Тр. Шатиловской С.-х. Оп. Станции 1922 г. Серия 1. Хим. Лаборатория. Вып. 4. Орел.

ряют в фарфоровой чашке при кипячении в возможно малом количестве горячей воды; затем охлаждают чашку льдом и снегом; выпадает осадок, который освобождается от маточного раствора отсасыванием на фарфоровой пластинке помощью водоструйного насоса. На 100 *г* соли идет около 190 *куб. см* горячей воды. Повторяют перекристаллизацию два или три раза; затем отсосанную соль высушивают до воздушно-сухого состояния между листами фильтровальной бумаги, а затем в термостате при 110°.

2. *Молибденовая жидкость.* 55 *г* молибденовокислого аммония, имеющего состав $3\,(NH_4)_2O\,.\,7\,MoO_3$, растворяют при нагревании в 300 *куб. см* воды. Охлажденный раствор вливают тонкой струей в 400 *куб. см* азотной кислоты уд. в. 1,2. Жидкость доливают водой до 1 литра. Этот раствор пригоден для употребления не менее чем в течение 2 месяцев. Когда в жидкости выпадает желтый осадок, употребление ее дает уже несколько худшие результаты.

Продажный молибденовокислый аммоний непосредственно годен к употреблению, только необходимо для приготовления жидкости отбирать ясно выраженные прозрачные кристаллы величиной не менее кедрового ореха, или отростки таких кристаллов; эти кристаллы имеют как раз требуемый состав $3\,(NH_4)_2O\,.\,7\,MoO_3$.

3. *Раствор алкалоида.* Были изучены 17 различных алкалоидов на пригодность их для нефелометрического определения фосфорной кислоты; из них лучшими оказались цинхонин и стрихнин; они допускают наиболее широкое отношение между содержанием фосфорной кислоты в образцовом и испытуемом растворах (0,06—0,24 *мг*), широкие пределы кислотности растворов (1,85—3,70—5,5%); они же выносят без вреда для определения наибольшее количество посторонних примесей. Но если кремнекислота удалена из исследуемой жидкости и кислотность последней установлена в 3,7%, то можно применять еще три алкалоида: тебаин, папаверин и наркотин (чувствительны к SiO_2!) Авторы метода предпочитают цинхонин стрихнину вследствие неядовитости первого.

3 *г* алкалоида обливают 180 *куб. см* горячей воды и в горячем состоянии тщательно разбивают все комочки алкалоида стеклянной палочкой. Затем в горячую жидкость

при нагревании прибавляют при помешивании по каплям 10%-ную азотную кислоту; растирают при этом комочки. Азотную кислоту прибавляют до полного растворения алкалоида, на что идет обычно 50—60 капель HNO_3. Охладившийся раствор переносят в мерную колбу в 200 *куб. см* и разводят водой до черты. Раствор сохраняется без изменений долгое время (не менее 80 дней).

Чистые препараты цинхонина и стрихнина получаются следующим образом.

Цинхонин растворяется в воде с алкоголем, и раствор осаждается 10%-м раствором Na_2CO_3. Объемистый очень мелкокристаллический осадок промывается горячей водой сначала декантацией, а затем на фильтре с отсасыванием. Высушивается между листами фильтровальной бумаги. Растворимость в кипящей воде около 1 части на 3000 ч. воды. Точка плавления 255°.

Стрихнин растворяется в горячей воде и осаждается прокаленной окисью магния, разболтанной в горячей воде; на 10 *г* алкалоида берут 0,5 *г* MgO. Полученный объемистый осадок отфильтровывается, отсасывается и переносится в стакан, где его растворяют в 1%-ой азотной кислоте при нагревании на водяной бане; полученный раствор на водяной бане сгущают до начала выпадения осадка. По охлаждении выпадает мелкокристаллический осадок азотнокислого стрихнина. Перекристаллизацию повторяют еще раз.

4. *Растворы азотной кислоты:* уд. в. 1,2; 10%-я, 1%-я и уд. в. 1,098 (477 *куб. см* азотной кислоты, уд. в. 1,2, разводят дестиллир. водой до 1000 *куб. см*); последняя применяется для придания жидкости кислотности в 3,7% — наиболее подходящая величина кислотности для определения P_2O_5.

Ход анализа. Развитие окраски в образцовом и испытуемом растворе производится в мерных колбах в 100 *куб. см* емкости. На колбах должна быть отметка, показывающая объем приблизительно в 80 *куб. см*. В колбы вносится по 20 *куб. см* образцового раствора KH_2PO_4 (1), т.-е. 0,06 *мг* P_2O_5, или необходимые количества испытуемых растворов. Затем в каждую колбу прибавляют по 20 *куб. см* HNO_3 уд. в. 1,098; тогда в колбах устанавливается общая кислот-

ность в 3,7%; затем всюду доливают водой до 80 *куб. см.* После этого прибавляют нужное количество молибденово-алкалоидного раствора смешением молибденовой жидкости (2) с раствором алкалоида в пропорции 5 к 1, для чего раствор алкалоида вливают в молибденовую жидкость и в случае выпадения мути отфильтровывают через беззольную бумагу. Смешение производится непосредственно перед определением. В каждую колбу прибавляют по 4 *куб. см* приготовленного молибденово-алкалоидного раствора. После внесения реактива содержимое колбы перемешивают легким побалтыванием незакрытой колбы и только после этого приступают к прибавлению реактива в следующую колбу. После внесения молибденово-алкалоидного раствора во все колбы доводят их содержимое водой до черты; каждую колбу немедленно после доведения до черты закрывают пробкой и перемешивают содержимое четырехкратным переворачиванием колбы вверх дном и обратно. Оставляют после этого все колбы в покое на 30 мин., считая со времени приливания молибденово-алкалоидного реактива в первую колбу. По прошествии этого времени приступают к сравнению окраски в колориметре.

Если для определения достаточно 50 *куб. см* жидкости, то берут колбы в 50 *куб. см* емкости; тогда все выше указанные количества уменьшают вдвое.

Желательна возможная близость концентраций фосфорной кислоты в образцовом и испытуемом растворах. Оптимальное содержание фосфорной кислоты — 0,06 *мг* P_2O_5 на 100 *куб. см* сравниваемой жидкости. Предел уменьшения концентрации образцового раствора составляет 0,03 *мг* P_2O_5 на 100 *куб. см.* Пределы, в которых могут различаться между собой концентрации образцового и испытуемого растворов, не вызывая заметной неточности, таковы: при образцовом растворе с 0,06 *мг* P_2O_5 испытуемый раствор может содержат P_2O_5 от 0,18 до 0,02 *мг*; при концентрации образцового раствора 0,18 *мг* P_2O_5 на 100 *куб. см*, концентрация испытуемого может достигать до 0,30 *мг* на 100 *куб. см.*

Подготовка растворов для колориметрического определения в почвах общего количества фосфорной кислоты (валовой фосфорной кислоты) и фосфорной кислоты, извлекаемой из почвы различными растворителями [1])

Шатиловская С.-х. Оп. Станция, разрабатывая свою модификацию нефелометрического способа определения фосфорной кислоты, остановилась также на весьма существенном вопросе о применении колориметрических методов определения P_2O_5 не только в почвенных водных вытяжках, но и во всяких других применяющихся в почвенном анализе вытяжках, а также к определению валового содержания ее в почве. Вопрос этот почти вовсе не затрагивался до сих пор, и колориметрические методы применялись почти исключительно при анализе водных вытяжек. Мы дадим здесь вкратце сводку данных, полученных в этом направлении Шатиловской Станцией, так как считаем, что этот вопрос очень интересный и что дальнейшая его разработка весьма желательна.

I. Положения общего характера.

1) Для колориметрического определения фосфорной кислоты в каких бы то ни было почвенных вытяжках необходимо предварительное полное разрушение находящихся в них органических веществ.

2) Не наблюдается какой-либо потери фосфорной кислоты:

a) при выпаривании образцового раствора (0,06 *мг* P_2O_5) с 30 *куб см* 10%-ой азотной кислоты;

b) при выпаривании образцового раствора (0,06 *мг* P_2O_5) с 20 *куб. см* 2%-ой уксусной кислоты;

c) при прокаливании сухого остатка образцового раствора (0,06 *мг* P_2O_5) с 25 *мг* щавелевой кислоты, 100 *мг* лимонной кислоты и 30 *мг* тростникового сахара и с последующим двойным выпариванием остатка с 10 *куб см* азотной кислоты уд. в. 1,40

3) Нефелометрическому определению фосфорной кислоты не вредит присутствие: до 5,69 *мг* свободного хамелеона,

[1]) Все ниже приводимые результаты относятся к выработанной Шатиловской С.-х. Опытной Станцией модификации метода Пуже и Шушака для нефелометрического определения фосфорной кислоты. См. Тр Шатиловской С.-х. Оп. Ст. 1922. Хим. Лаборатория. Вып 4, стр. 183–244.

до 200 *мг* продуктов распада хамелеона и до 0,5 *мг* свободной щавелевой кислоты на определение. Поэтому при окислении органического вещества почвенных вытяжек необходимо не переходить при внесении хамелеона известных его количеств, необходимо избыток его разлагать щавелевой кислотой и избегать избытка последней (уничтожать избыток марганцевокислого калия до слабо-розовой окраски жидкости).

4) Окисление органических веществ на холоду невозможно; его надо вести при нагревании не менее одного часа. Очень удобно это делать в стерилизаторе Коха при 97° С.

II. Определение общей (валовой) фосфорной кислоты в почве.

Исследование показало, что наиболее точными для средних условий являются следующие методы обработки почвы для нефелометрического определения общей фосфорной кислоты в почве: метод сплавления, метод озоления при низкой температуре, фтористоводородный метод и метод окисления марганцевокислым калием.

1) *Метод сплавления.* 0,5 *г* тонко истертой почвы сплавляют с 2 *г* смеси углекислых солей калия и натрия. Для растворения сплава к воде, в которую погружают тигель со сплавом, прибавляют понемногу 10%-ой азотной кислоты; растворенный сплав выпаривают досуха в фарфоровой чашке и высушивают 3 часа при 110°. Просушенный остаток обрабатывают два раза 10 *куб. см* азотной кислоты уд. в. 1,098, выпаривая каждый раз досуха. Затем прибавляют 20 *куб. см* такой же азотной кислоты, нагревают на водяной бане, отфильтровывают через беззольный фильтр в мерную колбу в 100 *куб. см* емкости и промывают горячей водой. По охлаждении доводят содержимое колбы водой до черты, перемешивают и берут отсюда пипеткой 20 *куб. см* в мерную колбу емкостью в 100 *куб. см* и разводят водой до черты. Отсюда берут для нефелометрического определения 40 *куб. см*, приливают 18,4 *куб. см* азотной кислоты и определяют фосфорную кислоту, как описано на стр. 473.

2. *Метод прокаливания при низкой температуре.* 1 *г* почвы в платиновом тигле очень осторожно прокаливается на го-

релке Бунзена не выше темнокрасного каления. Прокаленную почву увлажняют несколькими каплями воды и раза 3—4 выпаривают на водяной бане досуха, каждый раз с 4 *куб. см* азотной кислоты уд. в. 1,4. Затем приливают 20 *куб. см* азотной кислоты уд. в. 1,098 и нагревают на водяной бане, закрыв часовым стеклом; фильтруют через беззольный фильтр в мерную колбу в 100 *куб. см* емкости и промывают тигель и фильтр слабой азотной кислотой и горячей водой. Содержимое колбы доводят до черты, берут отсюда 20 *куб. см* в мерную колбу в 100 *куб. см* емкости и доводят водой до черты. Из этой колбы берется 20 *куб. см* для нефелометрического определения; прибавляют к ним 19,2 *куб. см* азотной кислоты уд. в. 1,098 и производят определение, как описано на стр. 473.

3) *Фтористоводородный метод.* 1 *г* почвы прокаливают в платиновом тигле, как описано выше, но не опасаясь высокой температуры. Затем в тигель приливают 2 *куб. см* воды, 1 *куб. см* серной кислоты (уд. в. 1,84) и 5 *куб. см* 33%-ой фтористоводородной кислоты и производят разложение обычным способом; если нужно, вторично обрабатывают 5 *куб. см* фтористоводородной кислоты. Затем удаляют осторожным нагреванием большую часть серной кислоты, после чего удаляют оставшееся органическое вещество окислением марганцевокислым калием, для чего прибавляют в тигель 15 *куб. см* 0,1 норм. раствора марганцевокислого калия и нагревают на водяной бане. Переносят содержимое тигля через беззольный фильтр в мерную колбу емкостью в 100 *куб. см*, промывают горячей водой, содержащей 20 *куб. см* азотной кислоты уд. в. 1,098, с нагреванием для возможно полного растворения; колбу доводят водой до черты и берут отсюда для определения P_2O_5 20 *куб. см*; приливают к ним 19,2 *куб. см* азотной кислоты уд. в. 1,098 и определяют нефелометрически фосфорную кислоту, как описано на стр. 473.

4) *Метод окисления марганцевокислым калием.* 0,2—0,4 *г* почвы (в зависимости от гумусности почвы) в фарфоровой чашке (диаметр 10 *см*) смачиваются 10 *куб. см* воды и обрабатываются 10 *куб. см* 1,0 норм. раствора марганцевокислого калия и 20 *куб. см* азотной кислоты уд. в. 1,098 на бане в течение 1 часа; температура бани должна быть не

меньше 95°; чашка должна быть покрыта стеклом. Уничтожают затем избыток хамелеона прибавлением 1,0 норм. раствора щавелевой кислоты до полного растворения выпавшей перекиси марганца; избыток щавелевой кислоты разрушают обратным титрованием марганцевокислым калием до появления слабо-розовой окраски, которая в свою очередь уничтожается прибавлением одной капли 0,1 норм. раствора щавелевой кислоты. Выпаривают затем содержимое чашки на водяной бане досуха и обрабатывают сухой остаток три раза азотной кислотой уд. в. 1,4, прибавляя каждый раз по 10 *куб. см* ее и выпаривая. После этого в чашку приливают 20 *куб. см* азотной кислоты уд. в. 1,098, нагревают на водяной бане до полного растворения и фильтруют через беззольный фильтр в мерную колбу в 100 *куб. см* емкости с промыванием горячей водой. Содержимое колбы доводится до черты водой, и из нее берется на определение P_2O_5 по 25—10 *куб. см*; прибавляют к ним столько азотной кислоты уд. в. 1,098, чтобы получилась нормальная кислотность (в 3,7%), и определяют нефелометрически фосфорную кислоту, как описано на стр. 473.

III. Определение фосфорной кислоты, извлекаемой из почвы 10%-ой соляно-кислой вытяжкой.

Исследование производилось с вытяжкой, приготовленной нагреванием почвы 1 час на кипящей водяной бане с 10%-ой соляной кислотой в отношении 1 : 5. Для подготовки вытяжки к нефелометрическому определению фосфорной кислоты можно поступать следующими тремя путями.

1) *Сожжение органического вещества без удаления соляной кислоты.* Отфильтровывают приготовленную вытяжку и 10 *куб. см* ее разводят водой в мерной колбе до 250 *куб. см*. Отсюда берется 5 *куб. см* на определение. Помещают их в эрленмейеровскую колбочку емкостью в 100 *куб. см*, приливают 20 *куб. см* азотной кислоты уд. в. 1,098 и 15 *куб. см* 1,0 норм. раствора марганцевокислого калия и нагревают 1 час на кипящей водяной бане; обесцвечивают жидкость 1,0 норм. раствором щавелевой кислоты и избыток последней оттитровывают хамелеоном до слабо-

розовой окраски, которую уничтожают прибавлением одной капли 0,1 норм. раствора щавелевой кислоты. Содержимое колбы переносят после этого в фарфоровую чашку (9 *см* в диаметре) горячей водой, выпаривают досуха для удаления неопределенных количеств HNO_3, содержащейся в жидкости, приливают 20 *куб. см* азотной кислоты уд. в. 1,098, растворяют на кипящей водяной бане и фильтруют через беззольный фильтр в мерную колбу в 100 *куб. см* емкости, в которой будет производиться развитие окраски для нефелометрического определения фосфорной кислоты. Промывают чашку и фильтр горячей водой, пока в колбе не наберется 80 *куб. см* жидкости, а затем поступают, как описано на стр. 473.

2) *Сожжение органического вещества марганцевокислым калием с удалением соляной кислоты.* Берут, также как и в предыдущем случае, 5 *куб. см* разведенной вытяжки, но сначала удаляют соляную кислоту выпариванием их в фарфоровой чашке (9 *см* в диаметре) и смачиванием три раза сухого остатка каждый раз 10-ю *куб. см* азотной кислоты уд. в. 1,2. После этого в чашку приливают 20 *куб. см* азотной кислоты уд. в. 1,098 и от 10 до 20 *куб. см* 0,2 норм. раствора хамелеона. Нагревают жидкость на водяной бане 1—2 часа. Горячую жидкость титруют 0,2 норм. щавелевой кислотой до полного обесцвечивания и растворения осадка MnO_2; избыток щавелевой кислоты оттитровывают хамелеоном до слабо-розовой окраски, которую уничтожают одной каплей 0,1 норм. щавелевой кислотой. Выпаривают содержимое чашки досуха, приливают 20 *куб. см* азотной кислоты уд. в. 1,098, нагревают на водяной бане до полного растворения, фильтруют в мерную колбу емкостью в 100 *куб. см*, в которой будет производиться развитие окраски для нефелометрии, промывают горячей водой, пока в колбе не наберется 80 *куб. см* жидкости, а затем поступают, как описано на стр. 473.

3) *Сожжение органического вещества прокаливанием с удалением соляной кислоты.* Сначала удаляют соляную кислоту по предыдущему, затем растворяют в 10 *куб. см* азотной кислоты уд. в. 1,098 и переносят количественно в платиновую чашку, выпаривают на водяной бане и прокаливают на бунзеновской горелке; прокаливают сначала очень осто-

рожно, обводя чашку 2—3 раза около пламени, а затем постепенно усиливая нагревание до полной силы горелки. После прокаливания приливают в чашку 10 *куб. см* азотной кислоты уд. в. 1,4 и выпаривают досуха. Приливают 20 *куб. см* азотной кислоты уд. в. 1,098, нагревают на водяной бане до полного растворения и т. д., как описано выше.

IV. Определение фосфорной кислоты, извлекаемой 2%-ой лимонной кислотой.

Вытяжки 2%-ой лимонной кислотой производились так: 300 *г* почвы обрабатывались 1000 *куб. см* 2%-ой лимонной кислоты в течение 2-х суток [1]). Берут в фарфоровую чашку (9 *см* в диаметре) 5 — 10 *куб. см* вытяжки и выпаривают на водяной бане досуха. К сухому остатку прибавляют 10 *куб. см* азотной кислоты уд. в. 1,4, закрывают часовым стеклом и нагревают на водяной бане до прекращения выделения окислов азота. Затем прибавляют еще 10 *куб. см* такой же азотной кислоты и снова повторяют ту же операцию, после чего выпаривают досуха, прибавляют 10 *куб. см* воды и снова выпаривают досуха, для возможно полного удаления окислов азота. К сухому остатку приливают 20 *куб. см* азотной кислоты уд. в. 1,098, нагревают до полного растворения и переносят содержимое чашки количественно в эрленмейеровскую колбу (емкостью в 100 *куб. см*). В колбу прибавляют 5 — 10 *куб. см* 1,0 норм. раствора марганцевокислого калия и нагревают 1 час в стерилизаторе Коха. Затем горячую жидкость титруют 1,0 норм. щавелевой кислотой до полного обесцвечивания и растворения осадка MnO_2; избыток щавелевой кислоты уничтожают прибавлением раствора марганцевокислого калия до слабо-розовой окраски, которую уничтожают одной каплей 0,1 норм. щавелевой кислоты. Выпаривают содержимое колбы в фарфоровой чашке досуха, прибавляют к остатку 20 *куб. см* азотной кислоты уд. в. 1,098,

[1]) Отмечу, что общепринятый метод приготовления 2%-ой лимоннокислой вытяжки из почвы, которым получено очень много уже данных и который поэтому не следует без особых оснований изменять, иной, а именно: обработка 60 *г* почвы 300-ми *куб. см* 2%-ой лимонной кислоты в течение суток при взбалтывании время от времени.

нагревают для растворения и переносят через беззольный фильтр в мерную колбу в 100 *куб. см*, где развивают окраску для нефелометрии, как указано в предыдущих случаях.

V. Определение фосфорной кислоты, извлекаемой из почвы 0,5%-ой щавелевой кислотой.

Без удаления щавелевой кислоты фосфорную кислоту нельзя определять колориметрически. Для ее удаления рекомендуется два способа.

1) *Сожжение марганцевокислым калием.* Берут 5 *куб. см* вытяжки в эрленмейеровскую колбу (100 *куб. см* емкости), прибавляют 20 *куб. см* азотной кислоты уд. в. 1,098 и 5 *куб. см* 0,2 норм. раствора марганцевокислого калия; колба ставится в нагретый предварительно стерилизатор Коха и нагревается при 95 — 98° в течение часа. Титруют затем горячую жидкость 0,2 норм. щавелевой кислотой до полного обесцвечивания и растворения осадка MnO_2; избыток щавелевой кислоты уничтожают титрованием раствором марганцевокислого калия до слабо-розовой окраски, которую уничтожают прибавлением одной капли 0,1 норм. щавелевой кислоты. Для получения в колориметрическом растворе кислотности, точно равной 3,7%, далее поступают так. Содержимое эрленмейеровской колбы выпаривают досуха в фарфоровой чашке, приливают 10 *куб. см* воды и снова выпаривают досуха, затем растворяют в 20 *куб. см* азотной кислоты уд. в. 1,098, фильтруют в мерную колбу емкостью в 100 *куб. см* для развития колориметрической окраски и т. д., как описано ранее.

Так как в данном случае нет особой надобности в точном уравнении кислотности до 3,7%, то можно поступать проще: жидкость из эрленмейеровской колбы прямо фильтруют в мерную колбу в 100 *куб. см* емкости для развития колориметрической окраски и т. д.

2) *Сожжение щавелевой кислоты прокаливанием.* 5 *куб. см* вытяжки выпаривают в платиновой чашке досуха. Прокаливают на горелке Бунзена, сначала осторожно, а затем до темно-красного каления; приливают затем 10 *куб. см* азотной кислоты уд. в. 1,4 и выпаривают досуха; то же повторяют

еще раз. Приливают к сухому остатку 20 *куб. см* азотной кислоты уд. в. 1,098, нагревают до полного растворения, фильтруют в мерную колбу емкостью в 100 *куб. см*, в которой производится развитие колориметрического окрашивания и т. д.

VI. Определение фосфорной кислоты, извлекаемой из почвы 1%-ой азотнокислой вытяжкой.

Вытяжки готовились при отношении количеств почвы к кислоте как 1 : 5. В вытяжке необходимо разрушить органическое вещество, что рекомендуется делать следующими способами.

1) *Сожжение органического вещества марганцевокислым калием без уравнения кислотности.* 5 — 10 *куб. см* вытяжки вносят в эрленмейеровскую колбу (100 *куб. см* емкости), приливают 20 *куб. см* азотной кислоты уд. в. 1,098 и 2,5 — 5 *куб. см* 0,2 норм. раствора марганцевокислого калия и помещают в предварительно нагретый стерилизатор Коха на 1 час при 95 — 98° С. Затем титруют 0,2 норм. щавелевой кислотой и т. д.

2) *Сожжение органического вещества марганцевокислым калием с уравнением кислотности.* Различие от первого способа состоит в том, что после уничтожения избытка прилитого хамелеона и щавелевой кислоты содержимое колбы переносится в фарфоровую чашку (9 *см* в диаметре) и выпаривается досуха. Затем прибавляют 20 *куб. см* азотной кислоты уд. в. 1,098, растворяют при нагревании, фильтруют в мерную колбу в 100 *куб. см* емкости и т. д.

3) *Сожжение органического вещества прокаливанием.* 5 — 10 *куб. см* вытяжки выпаривают досуха в платиновой чашке и т. д., как при щавелевокислой вытяжке, способ 2-ой.

VII. Определение фосфорной кислоты, извлекаемой 2%-ой уксуснокислой вытяжкой.

Уксусная кислота мешает нефелометрическому определению фосфорной кислоты с помощью алкалоидов, вызывая усиление окраски. Рекомендуются такие два способа под-

готовки этих вытяжек к определению P_2O_5 по модификации Шатиловской Станции.

1) *Сожжение марганцевокислым калием без удаления уксусной кислоты.* 50 *куб. см* вытяжки помещают в эрленмейеровскую колбу, приливают 20 *куб. см* азотной кислоты уд. в. 1,098 и 5 *куб. см* 0,2 норм. раствора марганцевокислого калия; держат колбу в стерилизаторе Коха при 95 — 98° в течение 1 часа; титруют горячую жидкость 0,2 норм. щавелевой кислотой до полного обесцвечивания и растворения осадка MnO_2, разрушают избыток щавелевой кислоты прибавлением марганцевокислого калия до слабо-розовой окраски, которую уничтожают одной каплей 0,1 норм. щавелевой кислоты. Переносят затем содержимое колбы количественно через беззольный фильтр в мерную колбу в 100 *куб. см* емкости, в которой производится колориметрическое окрашивание и т. д.

2) *Сожжение прокаливанием.* Выпаривают 50 *куб. см* уксуснокислой вытяжки в платиновой чашке, прокаливают и т. д., как описано при щавелевокислой вытяжке, способ 2-ой.

VIII. Определение фосфорной кислоты, извлекаемой из почвы водной вытяжкой.

Для нефелометрического способа определения водорастворимой фосфорной кислоты почв необходимо удаление из водной вытяжки органического вещества, а иногда сгущение вытяжки вследствие малого содержания в ней фосфорной кислоты. Рекомендуются три следующих способа.

1) *Сожжение органического вещества марганцевокислым калием без сгущения вытяжки.* 50 *куб. см* вытяжки помещают в эрленмейеровскую колбу (емкость 100 *куб. см*), приливают 20 *куб. см* азотной кислоты уд. в. 1,098 и 2,5 *куб. см* 0,2 норм. раствора марганцевокислого калия и ставят на 1 час в нагретый стерилизатор Коха при 95 — 98° С. Горячую жидкость титруют затем 0,2 норм. щавелевой кислотой до полного обесцвечивания и растворения осадка MnO_2; удаляют избыток щавелевой кислоты прибавлением хамелеона до слабо-розовой окраски, уничтожают последнюю одной каплей 0,1 норм. щавелевой кислоты. Переносят содержимое колбы через беззольный фильтр в мерную колбу емкостью в 100 *куб. см* и т. д.

2) *Сожжение марганцевокислым калием со сгущением вытяжки.* Помещают 250 *куб. см* водной вытяжки в эрленмейеровскую колбу емкостью в 500 *куб. см,* прибавляют 80 *куб. см* азотной кислоты уд. в. 1,098 и 10 *куб. см* 0,2 норм. раствора марганцевокислого калия и держат в предварительно нагретом стерилизаторе Коха в течение 1 часа при 95—98° С. Титруют горячую жидкость 0,2 норм. щавелевой кислотой до полного обесцвечивания и растворения осадка MnO_2; избыток щавелевой кислоты удаляют прибавлением раствора марганцевокислого калия до слабо-розовой окраски, уничтожают последнюю одной каплей 0,1 норм. щавелевой кислоты и выпаривают досуха на водяной бане в фарфоровой чашке в 9 *см* диаметром. Прибавляют к сухому остатку 20 *куб. см* азотной кислоты уд. в. 1,098, нагревают до растворения, фильтруют в мерную колбу в 100 *куб. см* емкости и т. д.

3) *Сожжение органического вещества прокаливанием.* Берут 250 *куб. см* водной вытяжки и выпаривают в платиновой чашке досуха. В дальнейшем как при щавелевокислой вытяжке, способ 2-ой.

С. Определение фосфорной кислоты восстановлением окиси молибдена из фосфорномолибденовокислого аммония.

6. Способ Denigés [1] и его модификации.

Принцип метода. Способ основан на изученной Guichard'ом реакции восстановления молибденовой кислоты хлористым оловом в окисел молибдена, окрашенный в голубой цвет. Если к раствору молибденовокислого аммония в воде прибавить раствора хлористого олова, то получается голубое окрашивание; если же хлористое олово в том же количестве прибавить к водному раствору молибденовокислого аммония, подкисленному соляной или серной кислотой, то окраска получается менее интенсивной, и интенсивность ее становится все меньше и меньше по мере увеличения количества прибавляемой кислоты, и наконец, при некоторой степени

[1] *G. Denigés.* Reaction de coloration extrêmement sensible des phosphates et des arséniats. Les applications. Compt. R. V. 171, 1920, стр. 802. См. также *F. W. Parker* and *J. F. Fudge.* Soil Phosphorus Studes: I. The Colorimetric Determination . . . . . Soil Science. V. 24, 1927, № 2, стр. 109.

кислотности окраска уже не появляется. Но если к такому раствору молибденовокислого аммония, подкисленному до такой уже степени, что он не окрашивается хлористым оловом, прибавить раствора фосфорнокислой соли, то он снова окрашивается при прибавлении хлористого олова в устойчивый голубой цвет; образуется уже не тот восстановленный продукт реакции, какой получался в отсутствии фосфорной кислоты, а другой, с иными свойствами и в соединении с фосфором. На этом основании можно колориметрически определять фосфорную кислоту, находящуюся в жидкости в виде фосфорномолибденовокислого аммония, в присутствии избытка молибденовокислого аммония, если только жидкость подкислена до нужной степени.

Реактив. 1. *Реактив А.* 100 *куб. см* 10%-го раствора молибденовокислого аммония смешивают с 300 *куб. см* 50%-ой (по объему) серной кислоты. Серная кислота не должна содержать мышьяка. Реактив должен храниться в темноте.

2. *Реактив В.* К 0,1 *г* оловянной фольги прибавляют 1 каплю 3 — 4%-го раствора $CuSO_4$ и 2 *куб. см* концентрированной соляной кислоты, не содержащей мышьяка. Нагревают для ускорения реакции и по растворении олова разводят раствор до 10 *куб. см.* Реактив не сохраняется; его необходимо готовить ежедневно.

3. *Образцовый раствор.* Растворяют 0,1433 *г* KH_2PO_4 в дестиллированной воде, переносят в литровую мерную колбу, прибавляют 5 *куб. см* толуола и разбавляют до метки. Такой раствор содержит 100 частей PO_4 на миллион. 10 *куб. см* вышеозначенного раствора разводят до 1 литра; получается раствор, содержащий 1 часть PO_4 на миллион (или 0,747 частей P_2O_5 на миллион).

Все образцовые растворы готовятся из последнего раствора. Чтобы приготовить образцовый раствор, содержащий, напр., 0,10 частей PO_4 на миллион, разводят 10 *куб. см* этого раствора водой до 95 *куб. см.*

Ход анализа. 50 *куб. см* испытуемого раствора помещают в эрленмейеровскую колбу в 100 *куб. см* емкости; раствор не должен содержать больше 1 части PO_4 (0,747 ч. P_2O_5) на миллион; если раствор более концентрированный, то берут его столько, чтобы после разведения до 50 *куб. см* его концентрация была бы около 0,5 ч. на миллион. Из бюретки

прибавляют 1 *куб. см* реактива А и, побалтывая колбу, 3 капли реактива В для развития голубой окраски.

В то же время приготовляют образцовый раствор (если сравнение окраски предполагается вести в колориметре) или серию образцовых растворов (если сравнение предполагается вести в несслеровских цилиндрах). В последнем случае берут ряд эрленмейеровских колб емкостью в 150 *куб. см* и наливают в них, напр., 5, 10, 25, 50 и т. д. *куб. см* раствора фосфата, добавляют до 97 *куб. см* водою и прибавляют по 2 *куб. см* реактива А и 6 капель реактива В. В градуированных цилиндрах или в мерных колбах доводят эти растворы точно до 100 *куб. см*. После пятиминутного стояния испытуемого и образцовых растворов сравнивают окраски.

Вести определение в колориметре лучше в тех случаях, когда интенсивность окраски сравнительно велика (при концентрациях около 0,5 частей PO_4 на миллион), а при мало интенсивных окрасках предпочтительнее работать в цилиндрах Несслера.

Испытуемые растворы должны быть бесцветны, но и при слабо-окрашенных жидкостях результаты получаются достаточно хорошие.

Окраска развивается полностью через 5 мин. после постановки и сохраняется в течение часа. Кислотность испытуемой жидкости должна быть определенная. Небольшие количества кремнекислоты не мешают определению; если же ее заметные количества, то она должна быть отделена, так как усиливает синюю окраску.

Исследования Parker'a и Fudge показывают, что при работе методом Denigés в указанных выше условиях максимальная окраска развивается в течение пяти минут после прибавления реактивов и не изменяется уже в течение часа (растворы не подвергались прямому солнечному свету). Если кислотность раствора больше, чем указано в ходе определения, то развитие окраски запаздывает и максимальная ее интенсивность получается меньше. Изучение влияния на результаты метода присутствия в растворах кремнекислоты показало, что в отсутствии фосфорной кислоты голубая окраска появляется, когда в растворе имеется 100 частей SiO_2 на миллион. В присутствии не-

больших количеств фосфорной кислоты (опыт с 0,1 частью P_2O_5 на миллион), кремнекислота влияла на результат, когда количество ее было 200 и больше частей на миллион.

А. Шмук и К. Курило[1]) детально изучили применимость метода Denigés для анализа удобрений и почв и пришли к выводу, что этот метод „заслуживает полного внимания и по удобству работ, точности определения и чувствительности имеет ряд преимуществ перед нефелометрическим методом". Но для получения хороших результатов необходимо соблюдение некоторых условий, устанавливаемых авторами, а именно.

1) Очень существенна величина общей кислотности в растворе; она должна быть не ниже той, какая получается от внесения 2 *куб. см* реактива А на 100 *куб. см* жидкости; поэтому употребление слабо щелочных испытуемых растворов совершенно недопустимо; влияние количества свободной кислоты на точность определения фосфорной кислоты видно из нижеследующей таблицы.

Количество кислоты в *мг* на 1000 *куб. см* раствора.	Найдено P_2O_5 и *мг* на литр.
650	0,108
700	0,108
730	0,101
740	0,100
750 (норм. содержание)	0,100
800	0,100
850	0,100
900	0,082
1000	0,073

2) Максимальная интенсивность окраски получается уже через несколько минут, но затем в течение следующих 10 — 15 мин. интенсивность несколько падает, после чего сохраняется в этом состоянии 3 — 4 часа; после этого срока происходит уже новое и непрерывное уменьшение интенсивности окраски. Поэтому сравнение окраски надо про-

[1]) Проф. *А. Шмук* и *М. Курило*. Колориметрическое определение фосфорной кислоты. Н.-Агр. Журнал, Г. III, 1926, № 3, стр. 153.

изводить лишь после 15 — 20-минутного стояния растворов и не позже, чем через 3 часа.

Авторы этого исследования определили для ряда веществ границу их содержания, выше которой эти вещества уже вредят точности колориметрического определения по методу Denigés. Эти данные, как имеющие существенное значение, я здесь целиком привожу в нижеследующей таблице. Во второй графе ее показано, во сколько раз концентрация каждого из исследовавшихся веществ может превосходить концентрацию фосфорной кислоты в испытуемом растворе без вреда для точности определения, при чем концентрация P_2O_5 принята для этого вычисления за 0,1 *мг* на литр.

	Мг в 100 *куб. см* раствора.	Отношение к содержанию P_2O_5.
HNO_3	20	2000
H_2SO_4	40	4000
HCl	20	2000
KAl_2SO_4	70	7000
NH_4Cl	500	50000
$(NH_4)_2SO_4$	200	20000
NH_4NO_3	500	50000
NaOH	50	5000
NH_4OH	40	4000
$MgSO_4$	200	20000
$CaSO_4$	200	20000
Железо серноаммиачное	400	40000
K_2SiO_3	10	1000
Уксусная кислота	250	25000
Уксуснокислый натрий	500	50000
Глицерин	400	40000
Ацетон	400	40000
Глюкоза	100	10000
Сахароза	100	10000
Этиловый спирт	1000	100000
Аспарагин	100	10000
Желатин	50	5000

А. Ю. Левицкий [1]) рекомендует несколько иной состав реактивов А и В, именно следующий.

[1]) *А. Ю. Левицкий.* Количественно точный колориметрический метод определения фосфорной кислоты типа Molybdanblau. Научно-Агр. Ж. Г. IV, 1927, № 11 стр. 782.

Реактив А. Смешиваются равные объемы хим.-чистых препаратов: 10%-го водного раствора молибденовокислого аммония и концентрированной серной кислоты (уд. в. 1,84).

Реактив В. 0,25 *г* мелко раздробленного олова помещают в мерную колбочку емкостью в 25 *куб. см*, приливают 5 *куб. см* соляной кислоты (уд. в. 1,19) и две капли 10%-го раствора медного купороса (для ускорения растворения); колбочка закрывается пробкой с бунзеновским клапаном и ставится на горячую водяную баню. После растворения олова и охлаждения прибавляют по каплям при побалтывании 2,5 *куб. см* 10%-го раствора медного купороса, доводят содержимое колбы водой до черты и сохраняют плотно закрытой.

При определении берут в мерные колбочки емкостью в 100 *куб. см* столько испытуемой жидкости, чтобы содержание P_2O_5 в ней было бы от 0,02 до 0,2 *мг*; доводят водой до 80—90 *куб. см*, прибавляют 2,5 *куб. см* реактива А. взбалтывают, затем приливают 0,25 *куб. см* реактива В и немедленно взбалтывают. После подготовки таким способом всех имеющихся испытуемых жидкостей все колбочки доводятся до черты, тщательно взбалтываются, и через 15 мин. окрашенные жидкости идут в колориметр. Одновременно приготовляют образцовые растворы с содержанием в 0,03, 0,06 и 0,12 *мг* P_2O_5. Окрашивание всех растворов должно производиться возможно одновременно, не дольше, чем в течение 5 мин., так как наступающая быстро максимальная окраска скоро начинает выцветать и, напр, через 6 час. сохраняется уже лишь около 70% первоначальной интенсивности.

Наиболее подходящее содержание P_2O_5 для исследования 0,04—0,10 *мг* P_2O_5 на 100 *куб. см.*

По А. Ю. Левицкому, способ дает очень хорошие результаты.

Модификация метода Denigés Малюгиным и Хреновой [1]). Детальное изучение реакции Denigés при различных условиях привели указанных авторов к следующим выводам.

---

[1]) *А. Малюгин* и *С. Хренова.* Колориметрическое определение фосфорной кислоты на основе реакции Denigés. Н.-Агр. Журнал Г V, 1928, № 5—6 стр. 429.

1. В методе Denigés наблюдается непропорциональность между содержанием P_2O_5 и интенсивностью голубой окраски; эта непропорциональность может быть устранена соответствующим подбором величины кислотности и количества молибдата.

2. Практически наиболее удобное содержание серной кислоты — 2,70 *г* на определение при 200 *мг* молибденовокислого аммония.

3. При этих условиях можно определять от 0,005 до 1,0 *мг* фосфорной кислоты, а в случае необходимости и от 0,004 до 5,0 *мг*.

4. Наиболее удобное соотношение между концентрациями образцового и испытуемого растворов — не выше 1:5.

5. Количество восстановителя должно находиться в некотором соответствии с количеством фосфора; недостаток его вызывает неполное окрашивание, а слишком большой избыток вредит определению.

На основании своих исследований авторы предлагают нижеследующее видоизменение основного метода Denigés для кислотности 2,7 *г* H_2SO_4 в 100 *куб. см*.

Реактивы. *1. Разбавленная серная кислота:* 270 *г* H_2SO_4 разбавляют до литра водой, что при уд. в. серной кислоты в 1,84 составляет 150 *куб. см* ее на литр раствора. На определение берется 10 *куб. см*.

2. Раствор молибденовокислого аммония. 20 *г* соли растворяют в воде и разводят до литра. Желательно работать со свежим раствором. Если раствор стоял несколько недель, то отношение концентраций образцового и испытуемого растворов не должно быть шире 1:3.

3. 2 г металлического олова растворяют при нагревании на водяной бане в 30—40 *куб. см* концентрированной соляной кислоты. Для ускорения растворения прибавляют 2—4 капли 4%-го раствора медного купороса. По растворении жидкость переносят в фарфоровую чашку и выпаривают соляную кислоту на водяной бане. Выпаренное досуха хлористое олово растворяют в чашке 10 *куб. см* реактива (1), раздавливая комки хлористого олова пестиком. Полученный 20%-й раствор (по олову) может сохраняться в стклянке с притертой пробкой в течение 1—2 месяцев. Для употребления при колориметрии этот раствор разбавляется:

к 1 *куб. см* его приливают 5 *куб. см* серной кислоты (1) и доводят водой до 20 *куб. см*; получается 1%-й раствор. Такой разбавленный раствор сохраняется всего лишь несколько дней. Признак порчи его — пожелтение или помутнение и ненормально медленное окрашивание фосфорно-молибденового аммония.

4. Образцовый раствор фосфата. 0,1917 *г* промытого спиртом и перекристаллизованного KH_2PO_4 растворяют в воде и разводят до литра. 20 *куб. см* этого раствора разбавляют до 1 литра водой; полученный образцовый раствор содержит 0,002 *мг* P_2O_5 в 1 *куб. см*.

Ход определения. В колбу емкостью в 100 *куб. см* с притертой пробкой помещают испытуемый раствор, приливают по 10 *куб. см* реактивов (1) и (2), или сразу 20 *куб. см* смеси равных их объемов, и доводят содержимое колбы водой до черты. Перемешивают содержимое перевертыванием колбы и приливают в колбу необходимое количество капель восстановителя (3) и снова тотчас же перемешивают содержимое, перевертывая несколько раз колбу.

Таким же образом готовится образцовый колориметрический раствор из образцового раствора фосфата (4).

Ориентировочное количество восстановителя: при содержании фосфорной кислоты от 0,004 до 0,1 *мг* на определение берется от 1 до 5 капель 1%-го раствора; при 0,5 *мг* фосфорной кислоты — 2 капли 10%-го раствора; при 2,0 *мг* фосфорной кислоты — 7 капель 10%-го раствора.

Если в исследуемой жидкости имеются окислители (напр., окисные соединения железа), окисляющие хлористое олово, то количество восстановителя нужно увеличить.

Если исследуемая жидкость содержит органическое вещество, то оно может быть окислено марганцевокислым калием.

7. Способ Fiske и Subbarow'a [1].

Принцип метода. Восстановление молибденовой кислоты, связанной с фосфорной кислотой, с образованием синеокрашенных низших окислов молибдена производится

[1]) Journ. Biol. Chem. V. 66, стр. 375, излагаю по *F. W. Parker* and *G. F. Fudge*. Soil Phosphorus Studies: I. The Colorimetric Determination... Soil Science. V. 24. 1927, стр. 114.

смесью аминонафто-сульфоновой кислоты, двусернистокислого натрия и сернистокислого натрия.

Реактивы. *1. 10 норм. серная кислота.* 450 *куб. см* концентрированной серной кислоты приливают в 1300 *куб. см* воды. Серная кислота не должна содержать мышьяка.

2. 2,5%-й раствор молибденовокислого аммония в 5 норм. серной кислоте. Растворяют 25 *г* молибденовокислого аммония в 200 *куб. см* воды; раствор вливают в литровую колбу, содержащую 500 *куб. см* 10 норм. серной кислоты. Дополняют колбу до черты водой и взбалтывают.

3. Образцовый раствор. Растворяют 0,1433 *г* KH_2PO_4 в дестиллированной воде, переносят количественно в литровую мерную колбу, прибавляют 0,5 *куб. см* толуола и разводят водой до черты; 1 *куб. см* этого раствора, разведенный до 100 *куб. см*, содержит 1 часть PO_4 на миллион частей воды, т.-е. 1 *мг* PO_4 в литре (или 0,74 *мг* P_2O_5 в литре). Наиболее подходящ для большинства исследований образцовый раствор, содержащий 5 ч: PO_4 на миллион.

4. 15%-й раствор бисульфита. Раствор двусернистокислого натрия должен быть прозрачным. Если свеже приготовленный раствор мутен, то его оставляют дня на 2—3, а затем уже отфильтровывают. Хранится закрытым.

5. 20%-й раствор сернистокислого натра. Растворяют 200 *г* кристаллического $Na_2SO_3 \cdot 7\,aq.$ в 380 *куб. см* воды, фильтруют и сохраняют закрытым.

6. 0,25%-й раствор аминонафтосульфоновой кислоты. Растворяют 0,5 *г* сухой соли в 95 *куб. см* реактива (4), прибавляют 5 *куб. см* реактива (5) и взбалтывают до растворения. Если реактив (4) старый, то для полного растворения приходится прибавлять реактива (5) больше пяти *куб. см*; в этом случае поступают таким образом: прибавляют еще 1 *куб. см* реактива (5), взбалтывают; если все-таки не все растворилось, то снова прибавляют 1 *куб. см* и т. д. Без доступа воздуха реактив (6) может сохраняться около 2-х недель.

Ход определения. Измеренное количество испытуемой жидкости, содержащее 0,2—1,5 *мг* PO_4, помещают в мерную колбу емкостью в 100 *куб. см*. Разбавляют водой приблизительно до 70 *куб. см*, прибавляют 10 *куб. см* реактива (2) и 4 *куб. см* реактива (6). После каждого прибавления взбалтывают.

В то же время приготовляют образцовый колориметрический раствор в мерной колбе емкостью в 100 *куб. см*: наливают туда 5 *куб. см* образцового раствора фосфата, содержащего 5 ч. PO_4 на миллион, 65 *куб. см* воды и т. д., как и при испытуемой жидкости.

Содержимое обеих колб доводится водой до черты, взбалтывается, и через 5 мин. производят сравнение в колориметре.

8. Определение фосфорной кислоты восстановлением фосфорномолибденовокислого аммония серокислым гидразином. Метод E. Riegler'a [1].

Принцип метода. При нагревании фосфорномолибденовокислого аммония с раствором сернокислого гидразина происходит восстановление фосфомолибдата, и раствор окрашивается в синий цвет.

Реактивы. *1. Азотная кислота,* уд. в. 1,125.

2. Раствор азотнокислого аммония, 30%.

3. Раствор молибденовокислого аммония, 3%.

4. Раствор сернокислого гидразина, 2%.

5. Образцовый раствор фосфата. Растворяют 0,5043 *г* чистого кристаллического $Na_2HPO_4 12H_2O$ в воде и разбавляют до 100 *куб. см.* Один *куб. см* этого раствора содержит 1 *мг* P_2O_5 (или 1,34 *мг* PO_4).

Ход определения. Берется объем испытуемой жидкости с содержанием 1 *мг* и меньше фосфатов, выпаривается до объема 1—2 *куб. см* и переносится в градуированную пробирку центрифуги; сосуд смывается раствором азотнокислого аммония (2). Прибавляют 1 *куб. см* азотной кислоты (1) и раствора азотнокислого аммония (2), чтобы довести объем жидкости до 10 *куб. см*; нагревают тогда до 60°, прибавляют 2 *куб. см* раствора молибденовокислого аммония (3), перемешивают и центрифугируют 2—3 мин. Тщательно сливают прозрачную жидкость, прибавляют 5 *куб. см* раствора азотнокислого аммония (2), снова центрифугируют и сливают прозрачную жидкость. Смывают осадок в мерную колбу в 100 *куб. см* емкости посредством 20 *куб. см* раствора гидразина (4) и нагревают. Охлаждают, разводят до черты водой и тщательно перемешивают. Переносят жидкость или часть ее в колориметрический или несслe-

[1]) Bull. Acad. Sc. Roumanie. Vol. 2, 1914, стр. 272. Цитирую по *J. H. Yoe.* Photometric Chem. Analysis. Vol. 1, olorimetry, стр. 341.

ровский цилиндр и сравнивают окраску с окраской образцового колориметрического раствора, приготовляемого точно таким же способом; для этого раствора берется 1 *куб. см* образцового раствора фосфата (5).

9. Определение фосфорной кислоты по A. Nêmec [1]).

Метод основан на восстановлении фосфорномолибденовой кислоты гидрохиноном в кислой среде и на образовании синей окраски после обработки раствором сернистокислого натрия в щелочной среде. Метод очень чувствителен: еще при содержании 0,005 *мг* фосфора в 100 *куб. см* исследуемой жидкости появляется ясная синяя окраска.

10. Определение фосфорной кислоты по Losana [2]).

В этом способе восстановление фосфорномолибденовой кислоты производится надсернокислым натрием в горячем растворе.

10) Методы колориметрического определения серной кислоты.

Определение серкой кислоты помощью хромовокислого бария.

Принцип метода. Серная кислота осаждается хромовокислым барием; выпавший сернокислый барий и избыток прибавленного хромовокислого бария отфильтровываются; освободившаяся из хромовокислого бария, после осаждения барием серной кислоты, хромовая кислота в количестве, эквивалентном имевшейся в жидкости серной кислоты, определяется колориметрически.

Реактивы. *1. Хромовокислый барий.* Прибавляют раствор хромовокислого калия к горячему раствору хлористого бария, пока жидкость не пожелтеет; осадок промывают сначала декантацией, а после на фильтре, употребляя вначале воду, слабо подкисленную уксусной кислотой; после просушки осадок растирают в порошок.

2. Соляная кислота, концентрированная.

3. Раствор едкого натра.

4. Образцовый раствор двухромовокислого калия; очищают эту соль кристаллизацией из горячего раствора (во время

---

[1]) *A. Nêmec.* Sur une méthode chimique pour determiner les exigences en acide phosphorique des sols agricoles. Compt. rend. T. 183, 1926, стр. 314

[2]) Giorn. chim. ind. applicata, V. 4, 1922, стр. 60.

кристаллизации сильно перемешивают); кристаллическую массу отжимают и высушивают при 100°—110° С.; растворяют 1,533 *г* соли в воде и разводят до 1 литра; раствор не изменяется, если его хранить в стклянке с притертой пробкой; 1 *куб. см* его соответствует 1 *мг* SO_4 (или 0,833 *мг* SO_3).

Ход анализа. 150—200 *куб. см* испытуемого раствора помещают в соответствующий сосуд, прибавляют 5—10 капель соляной кислоты (2), 0,1—0,2 *г* хромовокислого бария (1) и нагревают на голом огне до кипения. После полного охлаждения прибавляют едкого натра (3) до тех пор, пока капля жидкости не окрасит красную лакмусовую бумагу в слабый синий цвет; значительного избытка NaOH надо избегать. Затем раствор фильтруют через двойной фильтр; первые порции фильтрата, всегда несколько мутные, отбрасывают и собирают только вполне прозрачную жидкость.

100 *куб. см* прозрачного фильтрата наливают в цилиндр для сравнения; в другой такой же цилиндр помещают 100 *куб. см* воды, прибавляют несколько капель NaOH и приливают из бюретки по каплям образцового раствора двухромовокислого калия, пока окраска в обоих цилиндрах не сравняется; для точности, особенно когда пришлось прилить много раствора $K_2Cr_2O_7$, необходимо испытуемую жидкость довести дестиллированной водою до объема образцового колориметрического раствора. Умножая число *куб. см* раствора $K_2Cr_2O_7$, прибавленных во второй цилиндр, на 10, получают число *мг* SO_4 на литр, или число частей SO_4 на миллион испытуемого раствора (а умножая на 8,33, получим число *мг* SO_3 на литр). Этот результат надо исправить на растворимость $BaCrO_4$ при этих условиях, т.-е., как найдено, надо из полученного результата отнять 8,2 (если же результат выражается в *мг* SO_3, то надо отнять 6,9).

11) Методы колориметрического определения кремнекислоты.

1. Определение кремнекислоты молибдековокислым аммонием по разности.

Принцип метода. Кремнекислота и фосфорная кислота дают с молибденовокислым аммонием аналогичные соединения, окрашенные в желтый цвет; но интенсивность окраски их при одних и тех же условиях

осаждения не одинакова. По данным Veitch'a и Schreiner'a, отношение между количествами PO_4 и SiO_2, дающими одинаково интенсивную окраску, равно 0,4.

Реактивы. 1. *Вода, лишенная кремнекислоты.* Свежеперегнанная вода сохраняется в парафинированных бутылях.

2. *Азотная кислота* уд. в. 1,07.

3. *Раствор молибденовокислого аммония.* 50 *г* хим.-чистой соли растворяются в воде, не содержащей SiO_2; если необходимо, отфильтровывают и разбавляют до одного литра. Раствор лучше хранить в парафинированной бутыли.

4. *Образцовый раствор фосфата.* Растворяют 0,3771 *г* хим.-чистого, свежеперекристаллизированного $Na_2HPO_412H_2O$ в воде, лишенной кремнекислоты, и разводят до одного литра. Хранят в парафинированной или каучуковой бутыли. 1 *куб. см* этого раствора содержит 0,1 *мг* PO_4. 10 частей PO_4 по интенсивности желтой окраски от молибденовой жидкости эквивалентно 4 частям SiO_2.

5. *Образцовый колориметрический раствор.* 10 *куб. см* образцового раствора (4) разводят водой, лишенной SiO_2, приблизительно до 80 *куб. см*, прибавляют 10 *куб. см* азотной кислоты (2) и 8 *куб. см* раствора молибденовокислого аммония (3) и доводят водой до 100 *куб. см*; через 20 мин. раствор готов для сравнения.

Ход определения. А. *Определяют фосфорную кислоту* по методу Woodman'a и Cayvan'a (см. стр. 467) и результат выражают в частях PO_4 на миллион частей первоначального раствора.

В. *Определение кремневой и фосфорной кислот вместе.* Берут определенное количество испытуемого раствора в зависимости от его крепости и разводят приблизительно до 40 *куб. см* водою, не содержащей кремнекислоты, прибавляют 5 *куб. см* азотной кислоты (2) и 4 *куб. см* молибденовокислого аммония (3) и доводят объем до 50 *куб. см*; через 20 мин. сравнивают с образцовым колориметрическим раствором (5) и выражают результат в числе частей PO_4 на миллион первоначального раствора. Вычисление количества кремнекислоты: если результат первого определения выражается через A, второго через B, а искомое количество кремнекислоты, выраженное в частях SiO_2 на миллион, — x,

то

$$B = A + \frac{x}{0{,}4}, \text{ откуда } x = 0{,}4\ (B - A).$$

2. Определение кремнекислоты молибдековокислым аммонием с разновременным внесением азотной кислоты. Метод Schreiner'a.

Принцип метода. По исследованиям Schreiner'a, интенсивность окраски, приобретаемой раствором кремнекислоты от молибденовокислого аммония, в значительной степени зависит от того, вносится ли в испытуемую жидкость азотная кислота (см. предшествующий метод) одновременно с молибденовокислым аммонием, или позже; во втором случае окраска менее интенсивна, чем в первом; наименьшая интенсивность получается тогда, когда азотная кислота прибавляется через час после прибавления молибденовой жидкости; в этом случае интенсивность окраски равна 0,5 интенсивности ее при одновременном прибавлении азотной кислоты и молибденовокислого аммония. На интенсивность же окраски раствора фосфорной кислоты разновременное прибавление молибденовокислого аммония и азотной кислоты *не влияет вовсе*. Такое различное отношение кремнекислоты и фосфорной кислоты ко времени прибавления азотной кислоты дает возможность определить колориметрически и ту и другую в отдельности одним и тем же методом.

Реактивы. 1. *Вода, лишенная кремнекислоты.*

2. *Азотная кислота*, уд. в. 1,07.

3. *Раствор молибденовокислого аммония.* Растворяют 50 *г* хим.-чистой соли в воде, не содержащей SiO_2; фильтруют, если надо; разбавляют до литра и хранят в парафинированной бутыли.

4. *Образцовый раствор фосфата.* Растворяют 0,3771 *г* хим.-чистого, свежеперекристаллизованного $Na_2HPO_4.12aq.$ в воде, несодержащей кремнекислоты, и разбавляют до одного литра. 1 *куб. см* этого раствора содержит 0,1 *мг* PO_4. Раствор сохраняют в парафинированной бутыли.

5. *Образцовый колориметрический раствор.* 10 *куб. см* образцового раствора (4) разбавляют водой приблизительно до 80 *куб. см*, прибавляют 10 *куб. см* азотной кислоты (2) и 8 *куб. см* раствора молибденовокислого аммония (3) и доводят водой до 100 *куб. см*; через 20 мин. раствор готов для сравнения 10 частей PO_4 в колориметрическом образцовом растворе эквивалентно по окраске 4 частям SiO_2.

Ход определения. Определение 1-е. Определенный объем испытуемой жидкости доводят водой, лишенной кремнекислоты, приблизительно до 40 *куб. см*, прибавляют 5 *куб. см* азотной кислоты (2) и 4 *куб. см* раствора молибденовокислого аммония (3) и доводят водой до 50 *куб. см*. Через 20 мин. сравнивают в колориметре окраску с окраской колориметрического образцового раствора (5) и результат выражают в частях PO_4 на миллион; если обозначить этот результат через A, а неизвестные количества фосфорной и кремневой кислот через y и x, то будем иметь:

$$A = y + \frac{x}{0{,}4} \quad \ldots\ldots\ldots\ldots (1)$$

Определение 2. Разводят вторую такой же величины порцию исследуемой жидкости приблизительно до 40 *куб. см*, прибавляют 4 *куб. см* раствора молибденовокислого аммония (3) и *через час* 5 *куб. см* азотной кислоты (2); через 20 мин. после этого прибавления сравнивают в колориметре полученную окраску с окраской образцового колориметрического раствора (5). Полученный результат выражают в частях PO_4 на миллион частей испытуемого раствора; результат этот (B) будет, по вышесказанному, меньше результата 1-го определения вследствие того, что интенсивность окраски, вызванной кремнекислотой, в данном случае будет в половину слабее, чем при 1-ом определении, т.-е. будем иметь:

$$B = y + 0{,}5\,\frac{x}{0{,}4} \quad \ldots\ldots\ldots\ldots (2)$$

Из полученных двух уравнений (1 и 2) имеем:

1) количество SiO_2 в исследуемой жидкости, выраженное в частях на миллион, равно

$$0{,}8\ (A - B),$$

а количество PO_4, выраженное также в частях на миллион, равно

$$2B - A.$$

ГЛАВА ВОСЬМАЯ.

МЕТОДИКА ИЗУЧЕНИЯ ПОЧВЕННОГО РАСТВОРА.

Состав почвенного раствора стал интересовать агрономов с того времени, как выяснилось значение минеральных веществ в питании растений и определился источник, откуда растения черпают эти вещества. К изучению этого раствора старались подойти различными путями: изучением концентрации и состава веществ, извлекаемых из почвы различными растворителями (чистой водой, водой с углекислотой, слабыми сильно разведенными кислотами), изучением дренажных вод, вытеснением или выделением самого почвенного раствора и исследованием полученной жидкости и, наконец, изучением почвенного раствора косвенными способами без предварительного его выделения из почвы.

На метод вытяжек и на изучение дренажных вод с самого начала большинство исследователей смотрело лишь как на приближенные способы изучения почвенного раствора, как на способы, позволяющие составить общее представление об этом растворе; но по мере изучения вопроса стала выясняться вся сложность в явлениях воздействия воды (и слабых кислот) на почву; целым рядом работ в этой области выяснено, что результат воздействия воды на почву зависит от очень многих условий (от отношения между массами почвы и воды, от времени воздействия, от способа воздействия, от температуры и т. д.; см. об этом в главе о водных вытяжках, стр. 304); приблизить эти условия при вытяжках к тем условиям, в каких почвенная влага воздействует на почву, оказалось по многим причинам невозможным; к этому надо присоединить еще то обстоятельство, что на состав почвенного раствора оказывает громадное

влияние сила поверхностного натяжения; учесть это влияние количественно и определить, как и насколько капиллярные силы изменяют состав и концентрацию почвенного раствора, мы не в состоянии. Все это вместе взятое делает понятным, почему и те довольно скромные надежды, которые возлагались на вытяжки и дренажные воды, как средство изучения почвенного раствора, в общем не оправдались.

Если оставить в стороне вытяжки и дренажные воды, то все остальные имеющиеся у нас методы изучения почвенного раствора могут быть разбиты на две группы: 1) методы выделения почвенного раствора из почвы и изучение свойств выделенного раствора; 2) методы изучения свойств почвенного раствора без предварительного выделения его из почвы.

I. Методы выделения из почвы почвенного раствора и методы изучения выделенной жидкости.

О методах изучения выделенного из почвы почвенного раствора здесь говорить не приходится: очевидно, что это те же методы, какие существуют вообще для исследования жидкостей и в частности водных вытяжек; центром тяжести методов этой группы будет методика выделения из почвы почвенного раствора; раз такой раствор отделен от твердой фазы, получен в достаточном количестве, исследование его не представляет уже каких-либо затруднений.

Для того, чтобы ясно представлять, каким требованиям должен удовлетворять любой метод выделения почвенного раствора, необходимо помнить, что жидкая фаза почвы при всяком проценте влажности представляет в отношении концентрации растворенных в ней веществ среду *неоднородную*; вследствие присутствия в твердой фазе почвы частичек минерального, органического и органоминерального вещества в мелкораспыленном состоянии, растворенные в почвенной влаге вещества подвергаются положительной или отрицательной адсорбции, их концентрация повышается или понижается; то и другое происходит в той или другой степени в зависимости от природы их; таким образом почвенный раствор в отношении концентрации растворенных веществ пространственно неоднороден, и степень этой неоднородности

для различных веществ может быть очень неодинаковой. Отсюда вытекает прежде всего, что самый идеальный способ вытеснения почвенного раствора может дать лишь жидкость, представляющую по своему качественному и количественному составу *средний почвенный раствор,* соответствующий условиям того момента, когда он из почвы выделялся. Но, очевидно, для того, чтобы вытесненная жидкость, действительно, представляла этот средний почвенный раствор, нужно из почвы вытеснить всю заключающуюся в ней жидкую фазу, так как оставшаяся хотя бы очень небольшая часть почвенного раствора, может быть, как раз и будет наиболее концентрированной или, наоборот, наименее концентрированной частью его; очевидно, невыделение ее из почвы может сильно отклонить средний состав выделенной части от среднего состава всего почвенного раствора. Можно с уверенностью утверждать, что ни один из имеющихся методов выделения почвенного раствора не дает нам гарантии в том, что это необходимое условие при нем выполняется. Вообще надо заметить, что наиболее слабым пунктом всего вопроса о методах выделения почвенного раствора является то обстоятельство, что не имеется возможности проверить получаемые тем или другим методом результаты и установить те пределы отклонения, которые ему присущи; теоритические познания в этой сложной области у нас для этого недостаточны, основного же метода, хотя бы очень сложного, но заведомо вполне надежного мы также не имеем.

Перехожу к описанию отдельных методов выделения.

I. Метод Th. Schloesing'a. Насколько нам известно, это первый по времени из имеющихся методов [1]). Состоит он в следующем: почва помещается в цилиндр с сетчатым дном, покрытым фильтровальной бумагой. Почва с поверхности медленно орошается искусственным дождем; вытекающая жидкость собирается и поступает в анализ. По данным Schloesing'a, при 15% влажности удается вытеснить около $^1/_4$ содержащегося в почве раствора в неизменном состоянии. Автор доказывает применимость своего

[1]) *Th. Schloesing.* Sur l'analyse des principes salubles de la terre végéable. Compt. Rend. de l'Ac. des Sc. 1866. T. 63. стр. 1007.

метода вытеснением из песка с раствором хлористого натра неизмененного по концентрации раствора: из 200 *куб. см* раствора хлористого натра, содержавшихся в 1 *кг* песка, было вытеснено около 150 *куб. см* жидкости такой же концентрации, как и в прибавленном к песку растворе хлористого натра. Ясно, что таким путем Schloesing вовсе не доказал применимость своего метода к почвам вообще: песок является средой настолько грубо дисперсной, что явления адсорбции в нем играть особенно заметной роли, конечно, не могут; а затем в его опыте песок находился в состоянии, близком к полной влагоемкости. Несомненно, что из почвы в таком, именно, состоянии методом Schloesing'а можно вытеснить известную часть почвенного раствора в неизмененном состоянии; но, во-первых, это можно сделать лишь при влажности почвы, соответствующей или близкой полной влагоемкости; а во-вторых, и для этого случая, так как вытесняется и собирается далеко не весь почвенный раствор, получается жидкость, по своему составу могущая сильно отличаться от среднего состава почвенного раствора.

2. Метод Ищерекова [1]. В стеклянную трубку, нижний конец которой перевязан плотным полотном, помещается почва при желаемой влажности; почвенный раствор вытесняется винным спиртом (95—96°); спирт приливается так, чтобы на поверхности почвы в трубке образовался слой такой мощности, чтобы можно было вытеснить из почвы нужное количество раствора. Метод Ищерекова имеет то громадное преимущество пред методом Шлезинга, что имеется полная возможность контролировать, произошло ли смешение вытесняющей жидкости с выделяющимся почвенным раствором, или нет; но и этот метод не дает возможности выделить весь почвенный раствор. Исследования самого автора метода показывают, что некоторое количество собираемых порций выделяющегося почвенного раствора имеют одну и ту же концентрацию, а затем начинает итти мутная жидкость, сменяющаяся опять прозрачной и в том и другом случае содержащая спирт и растворенные вещества почвенного раствора.

---

[1]) *И. Ищереков.* Получение почвенного раствора в неизмененном состоянии. Журн. Оп. Агрономии. Т. VIII. 1907 г., стр. 147.

3. Метод Van Suchtelen'a[1]).

Вытеснение производится парафиновым маслом. В бухнеровскую воронку-фильтр помещают тонкий слой хорошо промытого асбеста, а затем слой умеренно влажной исследуемой почвы; на почву наливают парафиновое масло так, чтобы оно покрыло всю поверхность почвы, и фильтруют под уменьшенным давлением.

4. Центрифугальный метод L. Briggs'a и J. McLane.[2])

Briggs'ом был предложен способ выделения раствора из влажной почвы посредством центрифугирования. С этой целью им совместно с McLane была сконструирована центрифуга, состоящая из трех концентрических цилиндров; стенки среднего цилиндра продырявлены мелкими отверстиями. Почва помещается в промежутке между стенками внутреннего и среднего цилиндров. Система этих цилиндров вращается вокруг общей оси со скоростью около 8.000 оборотов в минуту. Почвенная влага при центрифугировании проходит через отверстие стенок среднего цилиндра в отделение между этими стенками и стенками наружного цилиндра. Этим способом, как указывают авторы, можно выделить из почвы воду, содержащуюся там выше оптимальной для растений влажности. Таким образом, метод несомненно не дает среднего почвенного раствора.

5. Эмульсионный метод выделения А. Шмука[3]).

Принцип метода следующий: почва смешивается с такою жидкостью, которая: 1) хорошо ее смачивает, 2) химически индифферентна по отношению к почве и 3) дает с почвенным рас-

---

[1]) *F. H. Van Suchtelen.* Methode zur Gewinnung der natürlichen Bodenlösung. Journ. f. Landw. T. 60, 1912, стр. 369. Предварительное сообщение. См. также *Morgan*, Michigan Board of Agric. Reports. 1913, стр. 149 и 1914, стр. 210.

J. F. Morgan. The Soil Solution obtained by the Oil Pressure Method. Tech. Bull. 28, Michigan Exp. St., 1917. Автор видоизменил метод *van Suchtelen'a*, применяя вместо отсасывания повышение давления. В статье подробно описан аппарат для этого метода и приводятся полученные им результаты.

[2]) См. Bull. № 22, стр. 16, Bur. of Soils. U. S. Dep. of Agric., 1903 г; Bull. № 31, Bur. of Soils, 1906 г., стр. 16.

[3]) *А Шмук.* Почвенный растиор. Эмульсионный метод выделения. Журн. Оп. Агр. Т. XXII, 1921—23 г., стр. 87.

А. Г. Дояренко. К изучению почвенного раствора I. Методика получения и исследования раствора. Н.-Агр. Ж. 1924, ч. I, стр. 577.

твором эмульсию, достаточно легко разделимую. По данным автора метода, этим условиям хорошо удовлетворяет вазелиновое масло. Само получение эмульсии производится следующим образом.

Навеска почвы весом около 1 *кг* в большой фарфоровой чашке обливается постепенно небольшими порциями (в 20—40 *куб. см*) вазелинового масла; после каждого прибавления содержимое чашки долго и тщательно перемешивается деревянным пестиком, пока масло не впитается в почву; тщательность перемешивания и растирания комков почвы чрезвычайно существенна. Прибавка масла производится до тех пор, пока почва вполне омаслится, что ясно видно по внешнему виду почвы. Очень полезно операцию производить, охлаждая содержимое чашки снегом или льдом до t° около + 3°.

Омасленная почва оставляется минут на 15 — 20, а затем переносится в чистый холщевый мешок; мешок помещается в маленький ручной пресс, помощью которого эмульсия отжимается, что нужно производить, постепенно усиливая давление; сначала обычно выделяется чистое масло, затем масло, содержащее почвенный раствор в виде непрозрачной эмульсии, а под конец опять чистое масло. Собранное таким образом в чашку масло с почвенным раствором переносится в пробирки центрифуги, где легким центрифугированием отделяют почвенный раствор от масла и от присутствующих иногда твердых почвенных частиц. Окончательно почвенный раствор отделяется от масла фильтрацией через бумажный фильтр, смоченный почвенным раствором.

Для каждой почвы существует низший предел ее влажности, при которой уже не может быть получен этим способом почвенный раствор (для глинистых почв около 15—16%, для песка около 2—4%).

Автор метода приводит ряд цифр, показывающих, что его методом невозможно выделить из почвы весь почвенный раствор; в почве остается та его часть, которая, по автору, находится в молекулярной зависимости. Таким образом и этот метод выделения почвенного раствора страдает тем же общим недостатком, о котором я говорил выше. Но он имеет несомненное преимущество пред всеми вышеизложенными, и его всестороннее исследование чрезвычайно было бы желательным.

II. Косвенные способы определения концентрации почвенного раствора.

Попытки создания метода выделения почвенного раствора в неизмененном состоянии не дали еще положительных результатов; часть из предложенных до сих пор методов этого рода заведомо не удовлетворяет своему назначению; остальные еще не исследованы настолько, чтобы могли считаться удовлетворительными. Поэтому понятно, что делаются попытки подойти хотя бы к частичному решению насущного вопроса о почвенном растворе другими путями, которые позволили бы составить более или менее правильное представление хотя бы только об общей концентрации почвенного раствора. Таких методов косвенного определения общей концентрации растворенных в почвенной влаге веществ имеется два.

1. Определение концентрации почвенного раствора измерением сопротивления почвы электрическому току.

В 1897 г. Почвенное Бюро Деп. Земледелия Соед. Штатов С. Америки сделало попытку применить измерение электропроводности почвы к определению температуры почвы, влажности почвы и концентрации почвенного раствора [1]), основываясь на том, что электропроводность раствора или обратная ей величина — сопротивление раствора — зависит: 1) от количества растворителя, 2) от количества растворенного вещества и 3) от температуры раствора; таким образом, измерив сопротивление раствора и зная две из вышеуказанных величин, можно вычислить третью, если, конечно, известна зависимость между сопротивлением и этими величинами. Так, определяя

[1]) *M. Whitney* and *L. Briggs*. An electrical method of determining the temperature of soils. Bull. № 7, 1897. Div. of Soils. U. S. Dep. of Agric.

M. Whitney, F. Gardner and *L. Briggs*. An electrical method of determining the moisture content of erable soils. Bull. № 6. 1897. Div. of Soils. U. S. Dep' Agric.

M. Whitney and *Th. Means*. An electrical method of determining the soluble salt content of soils. Bull. № 8, 1897.

Th. Means. A modification of the electrical method of determining the soluble salt content of soils. Bull. № 12, 1898. Div. of Soils.

L. Briggs. Electrical instruments for determining the moisture, temperature and soluble salt content of soils. Bull № 15, 1899. Перевод в „Почвоведении", 1899 г., № 4, стр. 239

сопротивление раствора и зная температуру и количество растворителя, можно определить количество соли в растворе. Сущность метода сводится к следующему.

Помощью Уитсонова мостика измеряют сопротивление электрическому току двух одинаковых по весу количеств почвы, прибавив предварительно к одной из этих навесок дестиллированную воду до желательной влажности, а к другой такое же количество по объему раствора какой-либо соли определенной концентрации (обычно $^1/_{40}$ норм. раствора хлористого натра). Пусть в первом случае содержание соли в почвенном растворе взятой навески почвы будет x, а сопротивление R_1; во втором случае соответственно $x + s$ (где s—количество прибавленного хлористого натра) и R_2; если температура при обоих измерениях сопротивления была одна и та же (в противном случае приводят сопротивления к общей температуре, пользуясь таблицами), то на основании закона, что величина сопротивления в растворе обратно пропорциональна содержанию соли, будем иметь:

$$x : (x + s) = R_2 : R_1,$$

откуда

$$x = s \cdot \frac{R_2}{R_1 - R_2}.$$

Авторы метода первоначально возлагали на него большие надежды, как на быстрый способ определения общей концентрации почвенного раствора при любой влажности почвы. Но ближайшее изучение метода показало, что результаты, даваемые им, сильно искажаются при определении сопротивления раствора присутствием твердых частичек почвы и в отдельности — различных ее составных частей (гумус), и потому само Почвенное Бюро Д. З. Соед. Штатов С. Америки нашло необходимым значительно сократить область применимости этого метода [1]).

Произведенное нами подробное теоретическое и опытное исследование этого «электрического метода» определения концентрации почвенного раствора [2]) показывает, что более

[1]) *R. Davis* and *H. Bryan.* The electrical bridge for the determination of soluble salts in soils. Bull. № 61, 1910. Bur. of Soils. U. S. Dep. of Agric. Приведено очень подробное описание с рисунками походного аппарата.

[2]) *К. Гедройц.* Электрический метод Whitney'я и Means'a для определения солонцеватости почв. Журн. Оп. Агр., Т. I, 1900, стр. 21.

или менее надежных данных для суждения и изучения почвенных растворов метод этот дать не может, кроме тех неточностей, которые происходят при его применении вследствие отсутствия достаточно полной пропорциональности между электропроводностью и содержанием солей, им, напр., вовсе не учитываются вещества почвенного раствора, находящиеся там в коллоидальном растворении (напр , растворимые органические вещества, коллоидально растворенная кремнекислота, коллоидально растворенные гидроокиси алюминия и железа), поэтому, напр., он дает для почвенных растворов солонцов очень низкие данные, тогда как веществ, растворенных в почвеннои влаге этих почв (главным образом коллоидально), сравнительно очень много Но, несмотря на все эти недостатки, метод может быть очень полезен, но не для изучения почвенного раствора, а, напр., для ориентировки при исследовании комплексных почв с солончаковыми и солонцовыми разновидностями. Метод этот дает возможность тут же в поле очень быстро решить вопрос, засолена ли почва, или нет, и, примерно, в какои степени. Для этого нужно иметь походный прибор для определения сопротивления и дестиллированную воду. Исследуемую почву увлажняют до насыщения водои, наполняют ею ячейку для измерения сопротивления и измеряют последнее и температуру, по таблицам, приведенным в вышеуказанном Bull. № 61, определяют концентрацию растворимых солей Конечно, с таким же успехом для этой цели может быть использован при полевом исследовании метод водных вытяжек с качественным испытанием их на хлор, серную кислоту, кальции и щелочность нормальных карбонатов

2 Криоскопический метод определения концентрации почвенного раствора [1])

G Bouyoucos и M McCool приспособили метод определения точки замерзания почвенного раствора без предварительного выделения его из почвы в целях измерения концентрации почвенного раствора. Метод этот, по мнению авторов, не в пример прочим методам ис-

---

[1]) *G J Bouyoucos* and *M M McCool* The freesing point method as a new means of measuring the concentration of the soil solution directly in the soil Tech Bull № 24 Michigan Exp. St. 1916

Они же. Tech Bull № 31 Michigan Exp St 1917 г

следования почвенного раствора, разрешает вопрос об определении его концентрации.

Описание прибора. Прибор авторов представляет несколько видоизмененный аппарат Бекманна. Шкала термометра содержит только 5,860 градусов С; каждый градус разделен на 100 частей; термометр снабжен парою линз, позволяющих делать отсчет до 0,001°С. Термометр вставляется через отверстие каучуковой пробки в пробирку А длиною в 9 *см* и с диаметром около 1 дюйма; в эту пробирку помещается исследуемая почва. Пробирка А помощью каучуковой пробки вставляется во вторую большую пробирку В, имеющую 6 дюймов длины и 1,5 дюйма в диаметре и предохраняющую почву от быстрого охлаждения; пробирка В помещается в стеклянную банку, содержащую охлаждающую смесь (толченый лед с небольшим количеством воды и достаточным количеством хлористого натра для понижения t° примерно до —4,5°С). Стеклянная банка помещается в деревянном ящике; промежуток между ними заполняется эксельзиором.

Производство определения. Термометр устроен так, чтобы в чистом льде с дестиллированной водою конец ртутного столбика приходился в верхней части шкалы. Определяют положение 0° на шкале, наблюдая точку замерзания дестиллированной воды, а понижение точки замерзания почвою вычисляют по разности между отсчетами шкалы, соответствующими точке замерзания дестиллированной воды и точке замерзания почвенного раствора в почве Точку замерзания почвы определяют таким образом: помещают колонку почвы около 1 д. длиною в пробирку А и погружают весь шарик термометра в почву; пробирка А помещается в пробирку В и все вместе в банку с охлаждающей смесью. Когда температура упадет примерно на 1° ниже температуры, соответствующей точке замерзания почвы, т.-е. произойдет сильное переохлаждение, левой рукой берут за верхнюю часть пробирки с почвою и таким образом придерживают ее, а правой двигают или вращают термометр в почве, пока ртуть не начнет подыматься; поднятие происходит до известного момента, после чего происходит остановка; на этой высоте столбик ртути остается некоторое время, а затем опять начинает понижаться.

Наивысшая достигнутая температура соответствует точке замерзания почвы.

Авторы указывают, что это определение депрессии точки замерзания почвенного раствора в почве очень легко, гораздо легче, чем в чистых растворах; затвердение массы может быть констатировано, когда переохлаждение достигнет лишь 0,3° С. Понижение точки замерзания может быть определяемо как при максимальном содержании воды в почве, так и при очень низком; по всей вероятности, минимум содержания воды для этого определения должен быть немного выше коэффициента увядания растений; в кварцевом песке, напр., это определение возможно еще тогда, когда содержание воды в нем достигает только 0,7%. В течение 8 часов можно сделать 30 отдельных определений.

Для вычисления концентрации почвенного раствора на основании полученной депрессии точки замерзания авторы поступали таким образом: большое количество почвы смешивалось с малым сравнительно количеством воды; вытяжка отфильтровывалась; в одной порции ее определялась депрессия точки замерзания, а в другой—выпариванием, высушиванием и взвешиванием — количество сухого остатка; на основании этих данных определялась концентрация раствора в частях на миллион, соответствующая понижению температуры замерзания каждой почвы; такие вытяжки делались из трех почв: глины, суглинка и торфа; было найдено вычислением, что содержание в вытяжке 100 ч. сухого вещества на миллион частей раствора соответствует понижению точки замерзания в глине на 0,0031°, в суглинке 0,0030° и в торфе 0,0031° С., т.-е. одна и та же концентрация водной вытяжки из этих трех различных типов почв производит почти одно и то же понижение точки замерзания. Поэтому для своих вычислений авторы пользовались одной средней величиной.

Величину осмотического давления почвенного раствора авторы выводят по формуле: $p = 12{,}06d - 0{,}21d^2$, где p — осмотическое давление в атмосферах, d — понижение точки замерзания в сотых долях градуса [1]).

---

[1]) О вычислении величины осмотического давления по понижению точки замерзания см. *М. Левальт-Езерский.* Об осмотическом давлении почвенных растворов. Ж. Оп. Агр. Т. XXI, 1920 г., стр. 1.

Указанным методом авторы произвели довольно много определений для различных почв при двух влажностях. Между прочим они нашли, что для почв сильно песчанистых и для кварцевого песка понижение точки замерзания почти обратно пропорционально содержанию воды. Так, для кварцевого песка:

% влажности.	Депрессия.	Их произведение.
1,5	0,070	0,105
3,7	0,026	0,096
7,5	0,012	0,092
15,0	0,007	0,105

Не то получается для остальных почв: здесь величина депрессии падает значительно быстрее, нежели увеличивается процент влажности; для определения зависимости между этими величинами авторы исследовали четыре почвы при различных влажностях; результат показал, что при увеличении влажности в арифметической прогрессии величина депрессии точки замерзания уменьшается в геометрической прогрессии. Данные вычисления довольно близко подходят к данным, полученным экспериментом.

Полученную зависимость авторы выражают формулой $D = AR^{n-1}$, где D — вообще понижение точки замерзания почвы, A — понижение, полученное для наибольшей влажности, R — отношение между величинами какого-либо понижения (кроме первого) и ему предшествующего, n — число определяемых понижений. Зная таким образом депрессии при двух каких-либо влажностях почвы, можно вычислить их величины для других величин.

Отметим, что только что описанный метод, как и метод определения концентрации почвенного раствора измерением сопротивления, дает для некоторых почв очень странные результаты; а именно, с увеличением влажности количество растворённых солей в почвенном растворе, содержащемся в 100 *г* почвы, понижается,—обстоятельство, решительно противоречащее тому, что нам известно о воздействии воды на почву; оно заставляет с осторожностью относиться к обоим этим методам.

Криоскопический метод, также как и метод электрический, не может учитывать коллоидально растворенные вещества почвенного раствора.

ГЛАВА ДЕВЯТАЯ.

ИССЛЕДОВАНИЕ ПОТРЕБНОСТИ ПОЧВЫ В ИЗВЕСТИ, КАК ФАКТОРЕ ПОДНЯТИЯ ПРОИЗВОДИТЕЛЬНОСТИ ПОЧВЫ.

Катион кальция (отчасти магния, о чем будет сказано ниже) занимает среди всех остальных катионов по своему действию и по действию его соединений на растения и на почву совершенно особое место. Прежде всего укажу, что этот катион в жидкости, в которой произрастает растение, повидимому, наименее ядовит растениям; растения могут без вреда для своего развития выносить такие его концентрации, при которых другие катионы уже действуют отрицательно на рост и развитие. Далее, он дает соль, $CaCO_3$, которая, с одной стороны, очень трудно растворима и в условиях даже наибольшей растворимости, какие могут быть в природе (почвенный воздух, насыщенный углекислотой при атмосферном ее давлении), она безвредна для растений и благодаря относительно слабой концентрации ее тогда в почвенном растворе, и благодаря ничтожному количеству гидроксильного иона, получающемуся при этих условиях в растворе; поэтому почва может содержать громадные количества углекислого кальция без какого-либо вредного действия на с.-х. растения [1]). С другой стороны, углекислый кальций, как соль летучей кислоты, является, несмотря на свою ничтожную растворимость, великолепным (быстрым и безвредным) нейтрализатором самых ничтожных количеств водородного иона, находящегося в почвенном растворе в концентрации выше 10^{-7}; мало того, углекислый

[1]) Внесение в почву только очень больших количеств извести и то только на некоторых почвах может угрожать вредным действием на растения.

кальций полностью и очень быстро может уничтожить первопричину концентрации водородного йона в почвенном растворе выше 10^{-7}, вытеснив из поглощающего комплекса почвы содержащийся там поглощенный водород и превратив почву, находящуюся в состоянии, ненасыщенном основаниями, в почву, насыщенную основаниями, а потому содержащую в своем почвенном растворе свободный водородный ион в 10^{-7} или меньше.

Наконец, кальций, как поглощенный почвенный катион, создает в почве во всех отношениях, сравнительно с другими поглощенными катионами, наиболее благоприятные условия для произрастания сельскохозяйственных растений: насыщая почву, он придает ей такие химические и физические свойства, при которых растения, будучи обеспечены питательными веществами, могут наилучше развиваться; и вместе с тем именно кальций, как поглощенный катион, придает почвенному поглощающему комплексу наибольшую устойчивость и сохраняет эту самую ценную часть почвы от разрушения. На вопрос, какими свойствами должна обладать почва, чтобы ее производительность была высокой, можно кратко в общем ответить так: она должна быть средне-суглинистого механического состава (в смысле отношения между количествами песка и глины), содержать возможно высокий процент алюмосиликатного и гуматного поглощающих комплексов, насыщенных кальцием с небольшой примесью магния, и несколько процентов углекислого кальция.

Магний по своим свойствам близок к кальцию; близок он к нему и по своему действию на растение и на почву; но вместе с тем он более ядовит растению, его углесоль более растворима, а в поглощенном состоянии он придает почве менее благоприятные физические свойства; при большом содержании его в поглощающем комплексе он ядовит растениям и в значительно меньшей степени защищает поглощающий комплекс от разрушения. Но так как это один из элементов, необходимых для питания растений, то его присутствие в поглощающем комплексе почвы необходимо; но содержание его там должно быть, для возможно максимальной производительности почвы, очень небольшое.

В дальнейшем мы рассмотрим вопросы, связанные с определением потребности почвы в извести в качестве фактора, во-первых, нейтрализующего ненасыщенность почвы основаниями, во-вторых, улучшающего физические свойства почвы и, в-третьих, защищающего почву от разрушения ее поглощающего комплекса.

Мы здесь не будем вовсе касаться вопроса об определении потребности почвы в извести, как факторе поднятия ее плодородия. Этот вопрос еще недостаточно для этой цели освещен необходимыми исследованиями. Несомненно, что известкование почвы влияет на ее плодородие, но, повидимому, это влияние может быть и положительным и отрицательным. Известно, что с нейтрализацией ненасыщенности почвы повышается и азотфиксирующая деятельность микробов и нитрифицирующая деятельность бактерий, но очень возможно, что при избытке извести в почве, при создании в ее почвенном растворе, вследствие избытка там углекислого кальция, сравнительно высокой концентрации ОН, деятельность и тех и других организмов понижается. Затем, нитрифицирующая способность почвы находится в теснейшей зависимости от ее аммонифицирующей способности; последняя же есть результат деятельности и бактерий и грибов; а грибы предпочитают кислую среду. Далее, аммонифицирующая способность почвы находится в теснейшей зависимости от подвижности перегнойных веществ в почве; эта же подвижность наибольшая в почве тогда, когда в ее поглощающем комплексе находится натрий; меньше, когда почва насыщена магнием; еще меньше, когда там имеется только поглощенный водород, и наименьшая, когда поглощающий комплекс насыщен кальцием. *Кальций понижает подвижность органических веществ в почве* [1]), поэтому избыточное его количество в почве может понизить процессы нитрификации, а значит понизить и плодородие почвы азотом.

Еще сложнее влияние извести на использование растениями фосфора почвы и фосфорнокислых удобрений, так как степень доступности соединений фосфора зависит и от хода минерализации органического фосфора почвы, т.-е.

[1]) Подробнее об этом см. мою статью „Подвижность почвенных соединений и влияние на нее кальция". 1926 г. Изд. Носовской С.-х. Оп. Станции.

от микробиологической деятельности почвы, и от растворимости минеральных соединений фосфора, а таковых соединений в почве несколько, и, наконец, от жизнедеятельности самого растения, так как, несомненно, участие растения в растворении фосфорнокислых соединений весьма заметно. Вносимая в почву известь влияет и при том неодинаково на все три эти фактора.

Влияние известкования на микробиологический фактор вообще должно быть положительное, хотя и здесь, как и в вопросе об азотнокислом питании растений, известь может понижать доступность микробам фосфорноорганических веществ почвы.

Если известкование, действуя на реакцию почвы и на ее физические свойства, создает лучшие условие для развития растений, то тем самым оно улучшает условия фосфорнокислого питания растений, повышая их способность растворять фосфорнокислые соединения почвы.

Наконец, на третий фактор, обусловливающий доступность фосфорнокислых соединений почвы, т.-е. на их растворимость в почвенном растворе, известь может действовать различно: и повышающе и понижающе.

В результате влияние известкования на доступность растениям фосфора почвы может быть различно: оно может быть и положительным, и отрицательным, и безразличным, что будет находиться в зависимости от свойств почвы и вида фосфорнокислых соединений в ней.

Доступность фосфорнокислых удобрений известкование, как правило, понижает, и иногда в очень сильной степени [1]).

Во всяком случае, вопрос о влиянии известкования на плодородие почвы во многом еще не выяснен и требует углубленного изучения, и он вовсе не так прост, как может казаться с первого взгляда.

---

[1]) Свои опытные данные и свои взгляды на влияние извести на фосфорнокислые соединения почвы и на усвоение их растениями я изложил в работах. 1) „Влияние известкования на доступность растениям фосфорной кислоты почвы и фосфоритокислых удобрений“, Ж. Оп. Агр. 1905, т. 6, стр. 686; 2) „Влияние углекислого кальция на усвояемость растениями и на растворимость воднорастворимых фосфатов“, Тр. С.-х. Хим. Лаборатории в Петербурге, VII, 1914, стр. 200; а также в моих статьях по изучению потребности почв в удобрениях вегетационным методом, помещенных в Тр. С.-х. Хим Лаборатории.

Но как бы известкование ни влияло на плодородие почвы, значение этой меры нисколько этим не колеблется; *известкование*, **проведенное должным образом**, *во всяком случае, несомненно, коренным образом улучшает, повышает производительность почвы*, делает почву, **при обеспеченности питательными веществами**, способной давать более высокие урожаи, делает ее более отзывчивой на удобрения; а если при этом естественное плодородие почвы несколько и понижается, то это не такая уж беда, так как она легко поправима внесением в почву соответствующих удобрений. Такое внесение удобрений, если почва производительна, а потому отзывчива на удобрения, окупится, конечно, с избытком.

I. Определение потребности почв в извести, как факторе, нейтрализующем ненасыщенность почвы основаниями.

Полная нейтрализация почвы будет иметь место тогда, когда все ненасыщенные основаниями соединения почвы будут переведены в насыщенные; в это число соединений должны войти, разумеется, как все ненасыщенные соединения, в воде растворимые и поэтому находящиеся в почвенном растворе, т.-е. все растворимые кислоты и кислые соли, так и все ненасыщенные соединения почвы, находящиеся в твердом состоянии.

Как показывают многочисленные анализы водных вытяжек, кислые соединения первой из названных групп представлены в почве в каждый данный момент величинами совершенно ничтожными; так, напр., в торфянистом горизонте одной лесной почвы, которая по своей ненасыщенности основаниями должна быть отнесена к почвам наиболее кислым, титровальная кислотность водной вытяжки выразилась лишь 30 *куб. см* 0,01 норм. щелочи на 100 *г* почвы, что соответствует 0,0003 *г* водорода на 100 *г* почвы, между тем как ненасыщенность нерастворимых соединений этой почвы, т.-е. содержание в ней поглощенного водорода, достигает 0,0176 *г* H на 100 *г* почвы. Как видим, первая величина исчезающе мала по сравнению со второй; и если бы в вопросах нейтрализации почвы шла речь только о соеди-

нениях, ненасыщенных основаниями, первой из указанных групп (находящихся в почвенном растворе), то вопрос бы решался очень просто: нужно было бы внести (для взятого выше примера) на каждые 100 *г* почвы 0,015 *г* $CaCO_3$, или на 1 гектар для нейтрализации слоя его в 20 *см*— 360 *кг* $CaCO_3$. А между тем для нейтрализации всей ненасыщенности этого слоя основаниями необходимо на гектар 21 120 *кг* $CaCO_3$.

Совершенно ясно, что пока весь поглощенный водород почвы не будет замещен кальцием, пока все ненасыщенные основаниями соединения почвы не будут переведены в соединения насыщенные, никакое уничтожение кислотности почвенного раствора делу не поможет; почва будет оставаться кислой, ненасыщенной основаниями, и потому почвенный раствор ее так же будет кисел, как и до нейтрализации его кислотности, ибо кислотность почвенного раствора является следствием содержания в почве твердых ненасыщенных основаниями соединений; *для нейтрализации почвы необходимо уничтожить причину кислотности ее и ее почвенного раствора, т.-е. удалить из почвы поглощенный водород.*

Таким образом, методика определения количества извести, необходимой для нейтрализации почвы, сводится прежде всего к определению количества в почве поглощенного водорода. Говорю „прежде всего", так как определением этой величины дело не ограничивается; она может служить лишь придержкой; то количество извести, которое будет вычислено на основании процентного содержания в почве поглощенного водорода, необходимо для нейтрализации, но оно несомненно недостаточно еще для полной нейтрализации почвы уже по одному тому, что при внесении этого количества извести полного вытеснения поглощенного водорода кальцием не будет; причины этому таковы: невозможность равномерного смешения извести с почвой, вымывание атмосферными осадками части извести, неуспевшей еще прореагировать с почвой, неполное поглощение кальция из раствора ненасыщенным основаниями почвенным поглощающим комплексом. Таким образом, уже вследствие этих причин теоретически найденное, на основании процентного содержания поглощенного водорода в почве,

количество извести еще недостаточно для практически полной нейтрализации почвы. Насколько эта величина должна быть больше теоретической, сказать очень трудно; к ее более или менее точному определению можно подойти лишь опытным путем; но знание теоретической величины, как минимума, в значительной степени упрощает постановку таких опытов, так как, зная эту величину, не приходится испытывать количеств извести, заведомо недостаточных; между тем при опытах с известкованием по большей части как раз исследовалось действие количеств извести меньше этой предельной величины, как это показывает самый беглый просмотр имеющихся результатов.

Примерно можно считать, что вследствие указанных выше причин для нейтрализации всех ненасыщенных соединений почвы, если перемешивание вносимой извести с почвой произведено возможно тщательно, нужно вносить извести процентов на 10 больше того, что соответствует величине ненасыщенности почвы.

Но есть еще другая причина, требующая повышения количества вносимой в почву извести по сравнению с тем количеством, которое необходимо для действительно полной нейтрализации почвы. Этим количеством извести будет достигнута нейтрализация почвы на сравнительно короткий срок; если после нейтрализации не останется в почве некоторого избытка углекислого кальция, то в почве снова начнут образовываться соединения, ненасыщенные основаниями: во-первых, из растительных органических остатков будут образовываться новые количества гуматной части, и они, конечно, будут ненасыщенными основаниями, так как источника оснований не будет; во-вторых, вода, циркулирующая в почве, не встречая в ней простых солей, снова будет разрушать почвенный поглощающий комплекс, водородный ион ее снова будет вытеснять поглощенный кальции из почвы.

Поэтому, если на известкование смотреть как на меру не только временную, а как на коренную мелиорацию почв, ненасыщенных основаниями, то количество вносимой извести должно быть больше того, какое требуется для действительно полной нейтрализации всех ее ненасыщенных основаниями соединений.

Метод определения потребности почвы в извести по содержанию в ней водородного иона в поглощенном состоянии.

Предложенный нами способ определения ненасыщенности почвы основаниями, или содержания в почве водородного иона, способного к обмену на другие катионы (метод описан на стр. 147), представляет вместе с тем, как указывалось ранее, способ учета количества Ca (или CaO, или $CaCO_3$), теоретически необходимого для полного замещения водородного иона; чтобы получить это количество, нужно найденное процентное содержание в почве водородного иона помножить при переводе на Ca — на 20, при переводе на CaO — на 28 и при переводе на $CaCO_3$ — на 50; для получения теоретической нормы известкования на единицу площади (напр., на гектар) вычисленное число нужно перевести со 100 *г* на вес слоя почвы на гектаре такой толщины, на которую желательно уничтожить кислотность, при чем в круглых цифрах, принимая объемный вес почвы за 1,2, можно считать, что 1% какого-либо вещества в почве соответствует 24 000 *кг* этого вещества на гектар в слое почвы толщиною в 20 *см*. Если ненасыщенность почвы будет соответствовать, напр., содержанию в почве водородного иона *m* % (или 1000 *m* в милл.-экв. на 100 *г* почвы), то количество $CaCO_3$ в килограммах на гектар для слоя в 20 *см*, соответствующее этой ненасыщенности, будет равно

$$m \cdot 50 \cdot 24\,000 \text{ (или } 1\,000\ m \cdot 50 \cdot 24\,000 : 1\,000).$$

Примечание. Если вопрос только в том, нуждается ли почва в известковании, как нейтрализирующем факторе, то его можно разрешить качественной пробой на ненасыщенность почвы (см. стр. 261), при чем в этом случае можно даже не отфильтровывать хлористый барий, а дав почве осесть, прямо пробовать синей лакмусовой бумажкой. Проба лакмусовой бумажкой почвы, смоченной чистой водой, а тем более водной вытяжки может быть недостаточно чувствительной для этой цели.

Метод Таске[1]**.**

В колбу помещают тонко раздробленную свежую торфянистую почву и приливают 100 — 200 *куб. см* воды; колба закрывается каучу-

[1]) *Tacke.* Ueber die Bestimmung der freien Humussäuren im Moorboden. Chem. Zeit. 1897, I, стр. 174.

ковой пробкой с двумя отверстиями: через одно проходит газоотводная трубка, оканчивающаяся в колбе у нижней поверхности пробки; через второе отверстие проходит газоприводная трубка; внутри колбы она должна быть такой длины, чтобы конец ее был погружен в жидкость колбы; по выходе из колбы трубка эта разветвляется: вертикальная ветвь ее служит для введения в колбу взмученного мела, а горизонтальная — для соединения с прибором, выделяющим водород (между этим прибором и колбой вставлены две промывательные стклянки с серной кислотой и едкой щелочью). Газоотводная трубка соединяется каучуком со стеклянной вытянутой в противоположном конце трубочкой, на которую надета каучуковая пробка; помощью этой пробки газоотводная трубка соединяется с петтенкоферовской поглотительной трубкой так, чтобы конец стеклянной трубки был погружен в жидкость. На противоположный конец петтенкоферовской трубки надевается каучуковая трубка, оканчивающаяся короткой стеклянной трубочкой, погружаемой в стакан с водой.

Определение кислотности ведется следующим образом. Колбу с навеской почвы и дестиллированной водой закрывают вышеозначенной пробкой, горизонтальное колено газоприводной трубки соединяют с аппаратом, выделяющим водород, и пропускают чрез колбу в течение часа водород, не соединяя колбу с петтенкоферовской трубкой и закрыв отверстие вертикального колена газоприводной трубки каучуковой трубкой с зажимом. По прошествии этого времени колбу соединяют с петтенкоферовскою трубкой, в которую прилиты 100 *куб. см* 0,2 или 0,1 норм. раствора едкого натра; через вертикальное колено газоприводной трубки вводят в колбу взмученный в воде мел и при частом побалтывании колбы пропускают через нее в течение не менее 3-х часов медленный ток водорода; регулирование тока производится винтовым зажимом на каучуковой трубке, соединяющей колбу с аппаратом для водорода, а также большим или меньшим погружением в стакан с водой трубки, соединенной с задним концом петтенкоферовской трубки. По прошествии указанного времени содержимое из петтенкоферовской трубки переносят в подходящий сосуд, предохраняя насколько возможно при этом перено-

симую жидкость от поглощения углекислоты из воздуха, и определяют содержание свободного едкого натра титрованием 0,2 или 0,1 норм. соляной кислотой по методу Винклера (прибавление к титруемой жидкости хим.-чистого хлористого бария и употребление в качестве индикатора фенол-фталеина), не отделяя осадка углекислого бария. Таким же точно способом определяют помощью титрования содержание свободного едкого натра в первоначальном растворе едкого натра; разность между обоими титрованиями даст количество едкого натра, соединившегося с углекислотой, выделившейся из углекислого кальция при воздействии на него органических кислот почвы; отсюда определяют кислотность почвы и выражают ее в CO_2 или $CaCO_3$.

Метод Tacke, видоизмененный Сельскохозяйств. Химической Лабораторией.

Описанный метод был выработан Tacke применительно к торфянистым сильнокислым почвам; наша попытка в Сельскохозяйственной Химической Лаборатории применить его в первоначальном виде к исследованию подзолистых почв показала, что, при исследовании таких мало кислых почв, метод не дает для одной и той же почвы постоянных результатов; параллельные определения давали совершенно несогласные между собою цифры. Следующим видоизменением метода этот недостаток был устранен. Каждое определение ведется не в одном приборе Tacke, а в двух, причем мел вносится в колбу только одного прибора; второй же служит для учета той углекислоты, которая содержалась первоначально в употребляемом растворе едкого натра и которая успела поглотиться едким натром во время вливания его в петтенкоферовскую трубку и выливания из нее; кроме того, несмотря на часовое пропускание водорода через колбу с почвой и водой до вливания в нее взмученного мела, в колбе всегда могут остаться следы углекислоты, механически задерживаемой почвою; эта углекислота при дальнейшем трехчасовом пропускании водорода чрез колбу уже с мелом может быть увлечена в петтенкоферовскую трубку и при малой кислотности почвы может сильно изменить результат; применение второго прибора, с тем же количеством почвы и воды в колбе, как и в первом приборе, и при совершенно тождественном

оперировании с обоими приборами, дает возможность учесть и эту углекислоту. Далее, при четырехчасовом пропускании водорода чрез колбу с жидкостью несомненно часть водяных паров вместе с газом должна перейти из колбы в петтенкоферовскую трубку, поэтому в аппарате Tacke между колбою и петтенкоферовскою трубкою у нас помещается U-образная трубка с хлористым кальцием. Tacke с этим обстоятельством не приходилось считаться, так как при своих определениях он выливал из трубки по окончании исследования всю щелочь и титровал весь объем взятого раствора; при исследовании же слабокислых почв такой прием невозможен: пренебречь тем количеством щелочи, которое осталось на стенках трубки, и не смывать ее нельзя, так как это количество щелочи в некоторых случаях может даже превосходить количество ее, нейтрализованное углекислотой, выделившейся из мела при воздействии последнего на почву; с другой стороны, при малых количествах этой углекислоты и промывание петтенкоферовской трубки может внести существенную погрешность за счет поглощенной при этой операции углекислоты воздуха. Введение же в аппарат хлор-кальциевых трубок позволяет брать для титрования не всю щелочь из петтенкоферовской трубки, а, помощью пипетки, определенную часть По окончании пропускания водорода, мы берем из обеих трубок в эрленмейеровские колбочки по определенному объему, прибавляем избыток (по сравнению с предполагаемым количеством углекислого натрия) хлористого бария встряхиваем и титруем обе колбы в присутствии фенолфталеина 0,1 норм. раствором кислоты; разность между холостым определением (колба в аппарате Tacke без мела) и не холостым даст количество употребленной для титрования кислоты, соответствующее количеству углекислоты, выделившейся из мела под влиянием взаимодействия его с почвою.

Хотя при таком видоизменении способ Tacke и дает при параллельных определениях в одной и той же почве вполне согласные результаты [1]), но относительно пригод-

[1]) *М. М. Грачев.* Метод Tacke для определения кислотности торфянистых почв в применении к почвам вообще. Ж. Оп. Агр. 1902, стр. 355.

ности его для определения количества свободных и не вполне насыщенных кислот в кислых, не торфянистых почвах мы с достаточно большой уверенностью можем высказаться отрицательно. Прежде всего этим методом мы определяем углекислоту, выделяемую при взаимодействии углекислого кальция с почвою, а что эта освобождающаяся углекислота является не только результатом вытеснения ее из мела свободными органическими кислотами почвы, показывает факт выделения ее при этой операции из почв, заведомо щелочных. Далее, метод этот в существе своем заключает причину неточного определения выделяющейся углекислоты, так как часть ее задерживается в колбе избытком мела с образованием двууглекислого кальция, удалить эту углекислоту из колбы не удается ни продолжительным пропусканием водорода, ни даже кипячением, так, в одном нашем опыте после восьмичасового пропускания водорода через колбу с почвой и мелом в жидкости колбы было найдено титрованием в присутствии метил-оранжа (при прибавлении фенол-фталеина жидкость оставалась бесцветной, что указывает на присутствие только двууглекислого кальция и полное отсутствие углекислого кальция) на 100 *г* почвы 0,023 *г* CO_2, удержанной в виде двууглекислого кальция, сама же кислотность исследовавшейся почвы оказалась по методу Tacke соответствующей всего лишь 0,0053% CO_2, т.-е. мел задержал в четыре раза больше углекислоты, нежели ее поглотилось щелочью. В других наших опытах мы получили подобные же результаты.

Вакуум-метод [1])

Метод, применяющийся на опытной станции штата Огаио и представляющий модификацию метода Tacke 20 *г* почвы (или меньше) помещают в колбу емкостью около 250 *куб. см*, прибавляют 2 *г* химически чистого осажденного углекислого кальция и перемешивают, соединяют колбу с обычным аппаратом для определения углекислоты, разряжают воздух в колбе (70 *мм* ртути), приливают в колбу 100 *куб см* воды, не содержащей углекислоты, и слабо кипятят в течение $2^1/_2$ часов

[1]) *J Ames* and *C Schollenberger* Liming and lime requirement of soil Bull № 306 Ohio Exp St

Метод Tacke, видоизмененный Ramann'ом [1].

Ramann вместо углекислого кальция предложил применять для нейтрализации почвенных кислот кислый углекислый калий и натрий. Нам нет надобности долго останавливаться на этой модификации метода Tacke; она, очевидно, страдает теми же недостатками, что и первоначальный метод; только здесь, вместо поглощения части углекислоты, выделяющейся при взаимодействии почвы с мелом, будет иметь место при пропускании водорода частичное выделение углекислоты из применяющейся двууглекислой соли с превращением неопределенной части ее в нормальный карбонат; недостаток этот, может быть, будет отзываться даже сильнее на точности метода, нежели указанный выше недостаток метода Tacke.

Метод Tacke, видоизмененный H Süchting'ом [2].

Одна из причин несоответствия результатов, даваемых методом Tacke, со степенью кислотности почв заключается в разложении во время определения органического вещества почвы с выделением углекислоты; для устранения этого недостатка Süchting предложил следующее видоизменение метода.

10—50 *г* почвы, смотря по богатству минеральною частью, помещаются в колбу, которая наполняется до половины водой; в колбу вносят в небольшом избытке точно взвешенное количество углекислого кальция и, соединив ее с приемником со щелочью, пропускают два часа водород (6—10 пузырьков в 1 сек. при длине приемника в 1 метр) при сильном встряхивании. Удалив, таким образом, углекислоту, выделившуюся при воздействии почвы на $CaCO_3$, соединяют колбу с новым приемником, куда вливают 100 *куб. см* титрованного едкого натра, приливают в колбу через разделительную воронку 50 *куб. см* 20%-й соляной кислоты и при частом встряхивании снова пропускают водород. Протитровав едкий натрий при соблюдении известных условий, определяют количество CO_2, не выделенной из мела

---

[1]) Ztschr. f. Forst- und Jagdwesen. 1899.

[2]) *H. Suchting.* Eine verbesserte Methode zur Bestimmung der Acidität von Böden (Ztschr. f. angew. Chem. 1908 г., стр. 151; реф. в Ж. Оп. Агр. 1908 г., стр. 554).

при взаимодействии его с почвою; вычтя его из количества CO_2, заключавшейся во взятой навеске мела, найдем кислотность взятого количества почвы, выраженную в углекислоте.

Как видно из этого описания, видоизменение Süchting'a не устраняет указанных ранее недостатков метода Tacke и между прочим связывания выделенной углекислоты мелом с образованием двууглекислого кальция.

Метод C. Hopkins'a, W. Knox'a и J. Petit [1]).

Принцип метода — вытеснение кислотами почвы минеральной кислоты из прибавленной к почве минеральной соли и определение титрованием освободившейся таким образом минеральной кислоты.

Ход определения следующий: в стклянку помещают 100 *г* почвы и столько 5%-го раствора хлористого натра, чтобы получилось вместе с водой, находящейся в почве, ровно 150 *куб. см* жидкости; стклянку, закрытую каучуковой пробкой, взбалтывают в приборе 3 часа или же оставляют на 12 часов, взбалтывая каждые полчаса руками. Затем отфильтровывают 125 *куб. см* жидкости, помещают в эрленмейеровскую колбу, нагревают до кипения для удаления углекислоты и титруют раствором щелочи, при индикаторе — фенол-фталеине. После соприкосновения почвы с раствором хлористого натрия в течение 3-х часов при беспрерывном взбалтывании и 12 часов при взбалтывании каждые полчаса устанавливается равновесие, и при дальнейшем соприкосновении новых количеств соляной кислоты не освобождается, но вместе с тем опыты авторов метода показали, что при этом не все количество свободных органических кислот вступает во взаимодействие с хлористым натрием; если вместо отфильтрованных 125 *куб. см* жидкости прилить в стклянку 125 *куб. см* свежего первоначального раствора хлористого натра и повторить определение, то в отфильтрованных 2-й раз 125 *куб. см* получим снова свободную соляную кислоту в количестве равном $^2/_3$ количества, определенного при первом титровании; третье определение даст $^2/_3$ количества второго и т. д.; получаем таким образом

[1]) Bull. № 73 Bureau of Chem. U. S. Depart. of Agric., стр. 114; реф. в Ж. Оп. Агр. 1904 г., стр. 566.

бесконечно убывающую геометрическую прогрессию; если первый ее член (результат 1-го титрования) обозначим чрез a, то сумма ее, т.-е. общее количество соляной кислоты, которое должно освободиться вследствие связывания натрием всего количества почвенных кислот, будет $3a$. Таким образом, для определения окончательного результата в *куб. см* употреблявшейся при титровании щелочи надо результат первого титрования помножить на три.

Описанный метод был обстоятельно исследован F. Veitch'ем [1]), который пришел к выводу, что с методологической стороны этот способ во всяком случае нельзя назвать обоснованным: с одной стороны, нет никакой уверенности в том, что органические кислоты почвы могут в действительности вытеснять из хлористого натра эквивалентное им количество свободной соляной кислоты; с другой стороны, действие соляных растворов на почву — процесс чрезвычайно сложный и мало изученный; исследования Veitch'a в этом направлении показали, что в фильтрат, получаемый действием раствора хлористого натра на почву, переходит алюминий, железо, марганец и в некоторых случаях цинк; находятся они там, повидимому, в виде хлористых солей, а при титровании едкой щелочью выпадают в виде гидратов окисей; таким образом, значительная доля кислотности, определяемой по методу Hopkins'a, должна быть отнесена за счет этого выпадения. Наконец оказывается, что получаемая по этому способу «кислотность» зависит от концентрации взятого раствора, от количества почвы и изменяется при замене хлористого натра другими нейтральными солями.

Часть из заключений, сделанных Veitch'ем относительно метода Hopkins'a, несомненно справедлива; но вместе с тем нужно отметить, что этот метод по принципу своему ближе остальных подходит к методу определения потребности почвы в извести по количеству в ней поглощенного водородного иона, но вследствие отсутствия в то время, когда этот метод вырабатывался, ясного представле-

---

[1]) *F. Veitch.* Comparison of Methods for the Estimation of Soil Acidity (Journ. of Amer. Chem. Soc. 1904 г. Т. 26, стр. 637; реф. в Ж. Оп. Агр. 1905 г., стр. 111).

ния о ненасыщенности почвы основаниями и о ходе вытеснения водородного иона другими катионами, выработанный Hopkins'ом метод дает неправильные результаты. Прежде всего, теперь совершенно ясно, что количество освобождающейся кислоты, или количество водорода, вытесняемого хлористым натром, будет зависеть от концентрации хлористого натра и соотношения между количествами почвы и взятого раствора; а потому и величина *a* (количество вытесняемого водорода однократной обработкой почвы раствором хлористого натра), а значит и конечная величина $3a$, будет зависеть и от того и от другого. Определить общее количество поглощенного в почве водородного иона таким образом нельзя; этого можно достичь лишь обработкой почвы этим раствором до полного вытеснения, как это рекомендуется нашим методом. Но для такой обработки раствор хлористого натра неподходящ: во-первых, вследствие слабой энергии поглощения натрия обработка длится очень долго и требует очень больших количеств раствора; во-вторых, по мере замены натрием водородного иона в почве, а также других ее цеолитных и гуматных оснований, растворимость гумуса почвы все возрастает, и фильтрат окрашивается органическими веществами, что препятствует точности титрования.

Что касается замечания Veitch'a о переводе в раствор хлористого натра алюминия, железа и цинка, то при работе нашим методом это вовсе не является недостатком.

Во всяком случае метод Hopkins'a, по всей справедливости, надо считать родоначальником всех современных методов определения ненасыщенности почв основаниями.

Метод Veitch'a [1]. *Качественная проба:* 10 *г* почвы обрабатываются 100 *куб. см* дестиллированной воды в колбе иенского стекла; на следующий день 50 *куб. см* отстоявшейся жидкости с несколькими каплями фенол-фталеина кипятится в стакане иенского стекла; если объем жидкости уменьшится до 5 *куб. см* и жидкость не окрасится в красный цвет, то почва кисла; в противном же случае — щелочна.

---

[1]) Bull. 73, Bureau of Chemistry. U. S. Depart. Agric.; реф. в Ж. Оп. Агр. 1904 г., стр. 573; см. также вышеуказанную статью того же автора.

Количественное определение. К трем равным навескам исследуемой почвы, каждая по столько граммов, сколько содержится *мг* CaO в 1 *куб. см* применяющейся для анализа известковой воды, прибавляют 50 — 60 *куб. см* дестиллированной воды и различные количества известковой воды (с точно известным содержанием CaO), напр.: к первой навеске 10 *куб. см*, ко второй — 20 *куб. см* и к третьей — 30 *куб. см*; выпаривают досуха на водяной бане, сухой остаток переносят с помощью 100 *куб. см* дестиллированной воды в колбу иенского стекла и оставляют на ночь, изредка взбалтывая; затем переносят (сливание или отфильтровывание) отсюда 50 *куб. см* в стаканчик иенского стекла, прибавляют несколько капель фенол-фталеина и кипятят до появления красной окраски или, если она не появляется, до тех пор, пока в стаканчике не останется около 5 *куб. см* жидкости; одна из трех полученных таким образом вытяжек будет щелочной, а другая еще кислой; затем приготовляют три новых навески почвы по 10 *г* и на основании указаний, полученных от первой обработки, к каждой навеске прибавляют известковой воды, но так, чтобы количество ее, прибавленное к одной навеске отличалось от количества, прибавленного к другой навеске, всего на 1 — 2 *куб. см*; навески с известковой водой выпаривают на водяной бане досуха, переносят с помощью 100 *куб. см* дестиллированной воды в колбу иенского стекла и т. д., как при первой обработке. Наименьшее количество известковой воды, при котором получилось характерное красное окрашивание, даст кислотность почвы в CaO.

Автор метода указывает, что его способом определяется сумма *активной* кислотности, под которой он понимает кислотность, вызываемую находящимися в почве кислыми солями и свободными кислотами, и *пассивной* кислотности, не обнаруживаемой индикаторами и происходящей вследствие поглощения извести такими соединениями почвы, как, напр., водные и коллоидальные силикаты. Теперь с точки зрения теории ненасыщенности почв основаниями, в это деление необходимо ввести поправку, а именно: активной кислотностью приходится назвать ту, которая является результатом растворимости в воде почвенных кислых солей и свободных кислот; пассивной же кислотностью будет

та, которая обусловливается нерастворимыми в воде кислыми, т.-е. содержащими водородный ион в поглощенном состоянии алюмосиликатными и гуматными соединениями почвы. В отношении метода Veitch'a и является вопрос, достигается ли предложенной им обработкою почвы полный обмен поглощенного водородного иона почвы на кальций внесенной извести. Ответ может быть дан лишь экспериментальным сравнением этого метода с предложенным нами основным способом определения потребности почвы в известковании, как нейтрализаторе ненасыщенности.

Относительно метода Veitch'a нужно еще иметь в виду те побочные реакции, какие могут происходить между почвой и гидратом окиси кальция, как соединения с сильно щелочной реакцией; во-первых, это соединение может поглощаться почвою как таковое; здесь может иметь место чисто физическое поглощение, а кроме того возможны и чисто химические реакции между соединениями почвы (особенно органическими) и сильно щелочным $Ca(OH)_2$.

Метод A. Pagnoul'я [1]. Приготовляют раствор аммиака (M) прибавлением к 100 *куб. см* дестиллированной воды одного *куб. см* обыкновенного аммиака и точно устанавливают его содержание. С этой целью к 100 *куб. см* дестиллированной воды прибавляют 5 *куб. см* раствора M и отгоняют аммиак в стакан с 10 *куб. см* 0,1 норм. раствора серной кислоты; к серной кислоте прибавляют 3 капли метил-оранжа и перегоняют аммиак, пока в стакане не наберется 75 *куб. см* жидкости; количество не нейтрализованной кислоты определяется титрованием жидкости 0,1 норм. раствором едкого натра; для точности определения титрование ведут в присутствии второго стакана с таким же объемом дестиллированной воды и с таким же количеством индикатора. Для определения кислотности почвы берут 5 *г* почвы, прибавляют 100 *куб. см* дестиллированной воды и 5 *куб. см* аммиачного раствора (M) и, по вышеописанному, отгоняют аммиак и определяют его количество титрованием; разность между содержанием аммиака в 5 *куб. см* раствора M и выше полученным числом даст количество аммиака, задер-

[1]) *A. Pagnoul.* Méthode pour l'analyse de la terre arable. Paris, 1903, стр. 89.

жанного почвой; переведя на 100 *г* почвы, получим кислотность почвы в эквивалентах аммиака.

В этом методе аммиак может задерживаться почвою не только вследствие обмена его на водородный ион, но и на другие почвенные цеолитные и гуматные основания.

Метод R. Albert'a [1]. *Приблизительное определение.* К 3 *г* почвы с водой прибавляют несколько кристалликов фосфорнокислого лития и в течение нескольких дней оставляют стоять при частом встряхивании, пока интенсивность окраски (бурая различных оттенков) жидкости перестанет увеличиваться; по получившейся интенсивности судят о степени кислотности; способ этот основан на том, что свободные гумусовые кислоты вытесняют фосфорную кислоту из фосфорнокислого лития и дают с последним растворимые темного цвета соли [2].

Точное определение. 20—50 *г* почвы, смотря по степени кислотности, полученной приблизительным определением, обливаются в эрленмейеровской иенского стекла колбе (вместимостью около 1 л.) 200 *куб. см* дест. воды; сюда же вливают из бюретки с обычными предосторожностями точно измеренное количество раствора едкого барита (50—100 *куб. см*) определенной крепости (магнезия и известь для этой цели, по данным автора, менее подходящи) и около 10 *г* твердого хлористого аммония; после этого перегоняют кипячением в течение 20—25 мин. освобождающийся аммиак в приемник с 0,1 норм. раствором серной кисл.; количество аммиака определяют титрованием свободной серной кислоты 0,1 норм. раствором едкого натра, применяя как индикатор ализариносульфокислый натрий; последний имеет то преимущество перед другими индикаторами, что дает точные результаты и при титровании горячей жидкости, и кроме того он очень удобен для титрования, так как в кислом растворе перед концом нейтрализации он переходит из желтого в бурый, а конец титрования указывается переходом в фиолетовый цвет. При таком способе обработки кислой

[1] *R. Albert.* Eine neue Methode zur Bestimmung der Bodenacidität (Ztschr. f angew. Chem. 1908 г., с. 533; реф. в Ж. Оп. Агр. 1909 г., стр. 430).

[2] Необходимо иметь в виду, что растворимые гуматы лития получаются также вследствие обменной реакции между гуматами кальция и фосфорнокислым литием; поэтому качественная проба Albert'a ненадежна.

почвы, та часть едкого барита, которая останется свободной по нейтрализации почвенных кислот, вытеснит эквивалентное количество аммиака из хлористого аммония. По количеству вытесненного аммиака определяется количество $CaCO_3$ (или CO_2), эквивалентное количеству едкого барита, ушедшего на нейтрализацию почвы, и необходимое для нейтрализации свободных почвенных кислот. По мнению автора, при его способе нет опасности поглощения почвой освобождающегося аммиака: во-1-х, не кислая уже почва не может связывать его настолько прочно, чтобы он не выделился при кипячении; во-2-х, большая поглотительная способность почвы к аммонийным соединениям должна быть удовлетворена избытком даваемого хлористого аммония.

Для точности метода очень существенно тщательное размельчение и перемешивание органических и минеральных частей почвы. Параллельные определения, по данным автора, дают очень согласные результаты. По сравнению с цифрами, получаемыми по методу Tacke-Süchting'a, метод автора дает очень близкие результаты; из приводимых им семи почв только для одной эти два метода дали заметное разногласие.

Метод Albert'a, видоизмененный Bizzel'ем и Lyon'ом [1].

К 25 *г* исследуемой почвы в киельдалевской колбе прибавляют 50 *куб. см* прокипяченной дестиллированной воды и столько же 0,1 норм. раствора барита; колбу помещают на 1 час в сильно кипящую водяную баню, взбалтывая время от времени содержимое колбы; вынимают из бани, прибавляют 150 *куб. см* воды и 5 *г* твердого хлористого аммония, отгоняют аммиак в 0,1 норм. кислоту и определяют его количество титрованием в присутствии метилоранжа.

Метод Jones'a [2].

5 *г* почвы тщательно перемешивают в ступке с 0,5 *г* нейтрального уксуснокислого кальция и увлажняют таким количеством воды, чтобы получилось густое тесто; продолжая растирание, прибавляют еще 30 *куб. см* воды, перемешивают 30 сек. и переносят в колбу (емкость 200 *куб. см*); жидкость дово-

[1]) The Journ. of Ind. and Eng. Chem. T. 5, 1913 г., стр. 1011.

[2]) American Fertiliser, T. 39, 1913, стр. 29.

дят водою примерно до 160 *куб. см*, оставляют на 15 мин. (взбалтывая время от времени), затем прилпвают воды до черты и фильтруют, отбрасывая прочь первые 10—15 *куб. см* фильтрата. 100 *куб. см* фильтрата титруют в присутствии фенол-фталеина.

Метод MacIntire [1]. К 10 *г* почвы в фарфоровой чашке прибавляют 150 *куб. см* раствора двууглекислого кальция, содержащих около 0,15 *г* $CaCO_3$, и выпаривают до густого состояния; переносят затем содержимое чашки в эрленмейеровскую колбу водою (60—70 *куб. см*), не содержащей углекислоты, и определяют углекислоту. Рекомендуется вытеснение углекислоты производить фосфорною кислотою (5 *куб. см* концентрированной фосфорной кислоты) и в разреженном пространстве без применения нагревания.

Метод Hutchinson'a и MacLennan'a [2]. Навеска почвы в 10—20 *г* помещается в стклянку емкостью в 500—1000 *куб. см*; приливается 200—300 *куб. см* раствора двууглекислого кальция около 0,02 норм.; вытесняют воздух из стклянки током углекислоты, помещают затем стклянку в взбалтывающий аппарат на 3 часа; после этого отфильтровывают и в 100—150 *куб. см* фильтрата определяют количество оставшегося углекислого кальция титрованием 1,0 норм. кислотою в присутствии метил-оранжа.

Примечание. О методах определения потребности почв в нейтрализаторах по Daikuhara-Kappen'y, Hissink'y и Gehring'y см. стр. 111, 113 и 115.

Значение определения pH почвы в вопросе о потребности ее в извести, как нейтрализаторе. Величина pH почвенного раствора имеет большое значение в жизни почвы и растения, и знание этой величины чрезвычайно существенно в деле познания почвы и процессов, в ней протекающих; но все-таки значение ее не всеобъемлющее; это есть только одна из многих величин, характеризующих известную сторону явления. Нельзя не отметить слишком большого увлечения ею и стремления поставить эту величину во главу угла су-

---

[1]) The Journ. of Ind. and Eng. Chem. T. 7, 1915, стр. 864.

[2]) *H. Hutchinson* and *K. MacLennan.* Studies on the lime requirement of certain soils. Journ. of Agric. Sc. T VII, 1915, стр. 75—105.

ждения о почве. К числу неосновательных надежд, возлагающихся на знание концентрации водородного иона в почвенном растворе, нужно отнести и надежду по величине pH почвы определять количества извести, потребной для нейтрализации почвы. Нужно определенно сказать, что прямой зависимости между этими величинами нет. Зная величину концентрации водородного иона в почвенном растворе, ничего еще нельзя сказать о необходимом количестве извести; можно делать лишь одно заключение: если pH меньше 7, то почва нуждается в известковании; но это мы давно уже знали, и для этого достаточно качественной пробы, а тем более титровальной кислотности. И если бы по величине pH мы могли бы определять количественно потребность почвы в известковании, то тем более это давала бы нам титровальная кислотность водной вытяжки, так как pH есть величина производная от титровальной кислотности; она лишь указывает степень диссоциации кислот и кислых солей, находящихся в почвенном растворе; поэтому вполне понятно, что на основании pH нельзя даже решить, какое количество нейтрализатора надо прибавить *к кислой жидкости*, чтобы уничтожить, полностью нейтрализовать в ней все имеющиеся там кислоты. Титровальная кислотность почвенного раствора или водной вытяжки в свою очередь есть только производная ненасыщенности почвы; а так как последняя обусловливается очень разнообразными соединениями почвы и притом нам неизвестными, в разных почвах, может быть, различными и несомненно содержащимися в них в различных отношениях, то, очевидно, прямой какой-либо зависимости между титровальной кислотностью и ненасыщенностью нет и быть не может; имеющаяся зависимость настолько сложна, что быть выявленной она сможет лишь после изучения соединений, ненасыщенных основаниями, и выработки методов их определения. Для того, чтобы конкретно показать отсутствие прямой зависимости между степенью ненасыщенности почвы основаниями (количеством поглощенного водорода)—с одной стороны и титровальной и актуальной (pH) кислотностью—с другой стороны, привожу на стр. 535 таблицу этих величин, полученных в моей лаборатории Л. А. Фроловой и В. Н. Филипповой. Почвы расположены по убывающей величине pH водной вытяжки.

Соотношение между содержанием в почве поглощенного водорода, титровальной кислотностью водной вытяжки и концентрацией в ней водородного иона.

Номер почвы и горизонт	Поглощенный водород в милли-экв. на 100 г почвы	Титровальная кислотность в *куб.см* 0,02 норм. KOH на 100 г почвы	pH
I, гор. A_1	2,4	2,0	6,3
I, гор. B_1	2,1	3,0	6,1
V, гор. A_2	8,0	4,0	6,1
V, гор. B	3,0	2,5	6,1
VI, гор. A_1	2,8	2,0	6,1
II, гор. A_2	3,2	3,7	5,8
III, гор. A_1	4,5	5,1	5,8
V, гор. A_1	12,6	4,1	5,1
II, гор. A_1	19,8	9,3	4,8
VII, гор. A_1	4,0	6,0	4,8
X, гор. A_1	4,0	7,0	4,8
XI, гор. A_1	4,4	9,6	4,7
VIII, гор. A_1	5,7	7,0	4,5
XII, гор A_1	10,8	15,6	4,1

II. Определение потребности почв в извести, как факторе, улучшающем физические свойства почвы.

Среди многообразного действия извести на почву видное место занимает влияние ее на физические свойства почвы, от состояния которых в сильной степени зависит и величина урожайности почвы и эффект вносимых в почву удобрений. Из различных форм соединений кальция в почве (силикатный кальций, поглощенный кальций, кальций простых солей — углекислый и сернокислый) непосредственно на физические свойства влияет главным образом кальций поглощенный; остальные же формы кальция имеют главным образом значение как источники поглощенного кальция в почве.

Почвенный поглощенный кальций влияет на физические свойства почвы, создавая в ней известную структурность.

Для ясности последующего изложения прежде всего условлюсь относительно терминологии. Твердая фаза почвы есть тело сыпучее, и, как таковое, оно состоит или из отдельных, самостоятельных, индивидуальных твердых частиц (кристалликов или обломков кристалликов), так называемых *механических элементов*, или же из аггрегатов, комплексов этих механических элементов, склеенных между собою с большей или меньшей прочностью, так называемых *структурных элементов* или *структурных отдельностей*. Таким образом, под структурностью понимается свойство твердой фазы почвы давать из механических ее элементов структурные отдельности. Необходимо указать, что понятие „механический элемент", вполне определенное для сравнительно крупнозернистой части почвы, теряет эту определенность, когда мы переходим к коллоидной части почвы. Что здесь понимать под индивидуальной (первичной) частичкой, отдельным зерном, а что под аггрегатом их — более или менее точно определить очень трудно; вопрос упрощается, если принять вместе с фон-Веймарном, что кристалличность есть общее состояние материи; в таком случае первичными частичками, или механическими элементами, коллоидной части почвы, также как и для ее крупнозернистой части, будут отдельные микро-, ультрамикро- и амикро-кристаллики.

Структурность у различных почв и у различных горизонтов одной и той же почвы может быть очень различная. Во-первых, могут быть почвы совершенно бесструктурные, рассыпающиеся на отдельные механические элементы. Затем, у почв структурные отдельности могут быть различной величины, различной формы и различной прочности. Мы будем в дальнейшем различать макроструктурные и микроструктурные элементы; под последним мы будем понимать все те комплексы механических элементов, величина которых ниже того предела, при котором их комплексность можно установить простым глазом или растиранием. Далее, в отношении прочности структурных отдельностей почвы необходимо различать прочность структуры в сухом и прочность во влажном состоянии почвы. Почва может обладать

такими структурными свойствами, при которых ее структурные элемепты прочны и в сухом, и во влажном состоянии; иными словами, связь между отдельными механическими элементами в этом случае настолько сильна, что водою расклеить их очень трудно; такой случай структурности мы имеем в почвах черноземного типа почвообразования. Далее, структурные элементы могут обладать прочностью в сухом состоянии, но не обладать ею во влажном виде; такой вид структурности мы видим в почвах солонцеватого типа почвообразования; в почвах солонцовых структурные элементы в сухом состоянии могут достигать очень больших размеров и чрезвычайной прочности, но смоченные водой они теряют свою связность. Наконец, почва может обладать способностью давать структурные отдельности, достаточно прочные во влажном состоянии и рассыпающиеся при высыхании.

Два фактора, повидимому, играют решающую роль в явлениях структурности — давление и свертывание. Относительно роли первого фактора нужно сказать, что вопрос этот остается совершенно еще открытым; отметим здесь, что, повидимому, давление принимает большое участие в создании структуры в почве под влиянием культуры некоторых растений. Давно уже известен факт восстановления структурности у пахотных черноземов при оставлении их под залежь; но какую роль в этом случае играет залежная растительность, а какая принадлежит другим факторам, которых здесь целая совокупность, сказать совершенно невозможно.

Значительно более широкое значение в явлении структурности почвы принадлежит второму фактору — свертыванию мелких почвенных частиц в аггрегаты. Вместе с тем роль этого фактора и лучше изучена.

В смеси, состоящей из отдельных самостоятельных механических элементов, может происходить соединение (свертывание, коагуляция) частиц в комплексы большей или меньшей величины, той или другой прочности. Мы знаем следующие причины, вызывающие это явление: 1) осаждающее действие электролитов, 2) высыхание, 3) замерзание и 4) присутствие в смеси частиц, несущих на поверхности противоположные электрические заряды (взаимная коагуляция коллоидальных частиц).

Свертывающее действие электролитов на почвенные частички зависит от величины частичек и от рода электролита. Законы этого действия изучены нами и опубликованы в статье „Действие электролитов на илистые суспензии“ (Сообщ. XXIV из Бюро по Земл. и Почвовед. Уч. Ком. М-ва Земл., 1915 г.), а в последнее время подтверждены исследованием Rene Gallay, произведенным под руководством проф. G. Wiegner'a, с применением новейших методов механического анализа, ультрамикроскопии и вискозиметрии („Contribution à l'étude de la coagulation de l'argile“, Lausanne, 1924, а также в Kolloidchem. Beihefte, Bd. XXI, 1925, H. 7—12). Для понимания явлений структурности нужно из полученных мною результатов отметить следующее.

В общей массе почвенные частички, способные коагулировать (а таковыми являются все механические элементы почвы, диаметр которых ниже примерно 0,01 *мм.*), заряжены отрицательным электричеством; поэтому коагулятором их является положительно заряженный ион электролита, т.-е. катион; анион же, наоборот, препятствует коагуляции, являясь таким образом стабилизатором раздельного существования отдельных механических элементов. По своей коагулирующей силе катионы, встречающиеся в почвенной влаге, располагаются в таком порядке:

$$Li < Na < NH_4 < K < Mg < Ca < H < Al < Fe.$$

Действие анионов, противоположное действию катионов, слабее коагулирующего действия катионов; поэтому в общем результате действия двух ионов соли на почвенные частички мы и имеем их свертывание. Между анионами электролитов, встречающихся в почвенном растворе, есть только один, а именно, гидроксильный ион, который по силе своего стабилизирующего действия превосходит коагулирующее действие слабо свертывающих катионов однозначных металлов. Сильное стабилизирующее влияние гидроксильного иона на почвенные частички играет очень существенную роль в почвах; в рассматриваемом случае присутствие даже ничтожных количеств этого иона в почвенном растворе сильно понижает свертывающее действие всех электролитов.

Если бы действие электролитов на почвенные частички заключалось только в нейтрализации их катионами отрицательного заряда этих частичек, то влияние их на структурность почвы продолжалось бы лишь то время, пока эти электролиты оставались в почве; как только соли, засоляющие почвы, вымывались бы дождевыми водами вниз, или при засухе, обратно, почти полностью подымались бы и сосредоточивались бы в самом поверхностном слое почвы в виде корочки, — структурность почвы, вызываемая свертыванием, исчезала бы, и почва распылялась бы до первоначальных механических элементов. Такой случай в действительности и имеет место в природе, напр., в натриевых солончаках. В этом случае мы имеем дело с обратимым процессом коагуляции. Но электролиты могут вызывать в почвах более глубокое изменение, которое не исчезает с удалением из почвы самого электролита. Такое изменение, если оно происходит, может обусловливать сохранение в почве созданной электролитом структурности и после удаления электролита из почвы промыванием (как мы увидим ниже, может быть и обратный случай — глубокое изменение, вызываемое электролитом в почве, может явиться причиной бесструктурности почвы в мокром состоянии после удаления свертывающих солей). Нам важно теперь отметить, что те изменения в твердой фазе почвы, о которых сейчас идет речь, возникают вследствие взаимодействия между электролитами и почвенным поглощающим комплексом; остальная часть почвы, иногда во много раз превышающая количество этого комплекса, практически в этом процессе роли не играет. В общем можно считать, далее, что почвенный поглощающий комплекс является в почве ее коллоидально раздробленной частью. *Таким образом можно сказать, что существенно на структурность почвы электролиты влияют своим действием на коллоидальную часть почвы*, а все остальные перечисленные выше факторы, влияющие на структурность почвы (высыхание, действие мороза, взаимное осаждение почвенных частиц), действуют тем, что изменяют состояние коллоидальной фракции почвы.

Таким образом коллоидальная фракция почвы является той частью почвы, от которой зависит структурность почвы; *структурность данной почвы обусловливается величиной и состо-*

янием коллоидальной фракции почвы, или почвенного поглощающего комплекса. Остальные две механические фракции почвенного мелкозема, песчаная (от 1 до 0,01 *мм*) и пылеватая (от 0,01 *мм* и до 0,0001 *мм*), играют пассивную роль, роль балласта.

Особая роль, принадлежащая коллоидальной фракции в явлениях структурности почвы, обусловливается, как и в прочих особых свойствах коллоидально распыленного вещества, величиной частиц этой фракции. Начиная примерно с величины 0,1 микрона, частицы обладают уже таким сильно выраженным молекулярным притяжением, что при встрече между собою в отсутствии отталкивающих сил (а таковыми у почвенных коллоидальных частиц является их отрицательный электрический заряд) и гидратации они соединяются между собою в прочные аггрегаты; чем выше степень дисперсности коллоидальных частиц, тем выше и клеющая их способность. Коллоидальные частички не только склеиваются между собою, но могут склеивать и частички более крупных фракций, являясь в этом случае цементом. Но чтобы структурные отдельности, получающиеся при высыхании почвы в результате склеивания почвенных частиц коллоидальной фракцией почвы, обладали достаточной прочностью и при увлажнении почвы не распадались на первоначальные механические элементы, для этого цементирующие коллоидальные частички должны быть свернуты необратимо. Таким образом, для создания в почве прочной, водоупорной структуры, кроме присутствия в почве коллоидальной фракции в достаточном количестве, необходимо, чтобы эта фракция обладала способностью к необратимой коагуляции. А для этого коллоидальная фракция почвы должна быть насыщена теми катионами, свертывающее действие которых сильнее, нежели стабилизирующее действие гидроксильного иона, т.-е. катионами двухзначных или трехзначных металлов. Если насыщающими катионами являются металлы однозначные, то необратимого свертывания коллоидальной фракции не получается, ибо стабилизирующее действие гидроксильного иона в этом случае сильнее свертывающего влияния катиона. Такая зависимость характера коагуляции от рода катиона, насыщающего поглощающий комплекс почвы, вызывается тем обстоятельством, что непосредственно примыкающий к поверхности

коллоидальной частички слой почвенной влаги всегда богат, вследствие обменной реакции между водородным ионом воды и поглощенными катионами почвы, гидратами окиси поглощенных оснований.

Применим высказанное положение к почвам различного типа. Рассмотрим прежде всего тучный чернозем. Почва эта богата гумусом, а значит и органическими коллоидальными веществами; количество минеральных коллоидальных частиц будет зависеть от степени глинистости материнской породы. Поглощающий почвенный комплекс насыщен кальцием и отчасти магнием; вокруг коллоидальных частиц поглощающего комплекса почвенная влага всегда богата сильным коагулятором — гидратом окиси кальция; поэтому в таких почвах, несмотря на богатство их коллоидальной фракцией, почти не имеется отдельных свободных коллоидальных частиц; частицы эти склеены в мелкие аггрегаты, образуя микроструктуру, которая не разрушается даже при взбалтывании с водою. Вследствие высокой клеющей способности главным образом высокодисперсной органической части поглощающего комплекса, способность эта сохраняется и у этих первичных аггрегатов, хотя и в меньшей степени, чем у коллоидальных частиц. Поэтому первичные аггрегаты дают далее более крупные структурные элементы, являясь вместе с тем цементом для склеивания частичек более крупных механических фракций; получаются макроструктурные элементы, которые, однако, не могут достигать сколько-нибудь крупных размеров, ибо клеящая способность коллоидальных частиц в той или другой своей части израсходована уже при образовании первичных аггрегатов. Но эта мелкая структура (зернистая) обладает большой стойкостью в отношении распыляющего действия воды и раздробляющего действия орудий обработки.

От полосы тучного чернозема на ю.-в. почвы постепенно приобретают все бо́льшую и бо́льшую солонцеватость, а в зоне полупустынных почв, за исключением тех местностей, где засоляющей солью является гипс, солонцеватость является уже обычным явлением, — то в чистом виде, то замаскированная присутствием растворимых солей натрия, то в той или другой степени нарушенная процессами осолодения. В этих почвах к двухзначным поглощенным

катионам тучного чернозема присоединяется однозначный катион натрия. В почвенном растворе вокруг каждой коллоидальной частички поглощающего комплекса появляется едкий натрий, т.-е. сильный стабилизатор OH и слабый коагулятор Na; поэтому во влажном состоянии почвы коллоидальная ее фракция не цементирует, а остается в распыленном состоянии. Вместо аггрегатов имеются отдельные коллоидальные частички; вследствие этого такие почвы во влажном состоянии не обладают ни микро-, ни макроструктурой. Так как при этом отдельные коллоидальные частички обладают способностью сильно удерживать вокруг себя слой воды большей или меньшей мощности в зависимости от их дисперсности и поэтому прилегают друг к другу и к частичкам других механических фракций не своей поверхностью,а поверхностью этой водной оболочки, то солонцеватые почвы (или солонцеватые горизонты этих почв) обладают способностью сильно набухать, становясь при этом водонепроницаемыми, водонеподымающими, вязкими и мажущими. Мы выше указывали, что засоленность почвы может придать почве структурность, не исчезающую после удаления из почвы засоляющих ее солей только в том случае, когда засоляющие соли в состоянии вызвать в поглощающем комплексе соответствующее внутреннее изменение; в противном случае структурность, созданная этими солями в результате их свертывающего действия, исчезает вместе с удалением солей. Как раз этот случай и имеет место в солонцах, если они, засолясь натриевыми солями, превратятся в натриевые солончаки; тогда бесструктурность бывшего солонца исчезнет вследствие свертывающего действия на распыленные коллоидальные частички засоляющих почву солей (конечно, если концептрация этих солей достаточна для этого); но как только солончак рассолится, он снова превратится в солонец со всеми выше описанными свойствами бесструктурного, высококоллоидального тела. И это потому, что хлористый или сернокислый натрий в поглощающем почвенном комплексе, насыщенном натрием, не может, конечно, изменить состав поглощенных катионов, а если и изменит, то только в сторону увеличения в почве поглощенного натрия, т. е. в сторону усиления бесструктурности. Иное дело, если солонец будет засолен какою-

нибудь кальциевою солью (напр., при гипсовании); тогда, рассолившись, он сохранит в той или другой степени структурность, созданную гипсом, так как присутствовавший раньше гипс оставит в почве глубокий след, заменив в большем или меньшем количестве поглощенный натрий солонца своим кальцием.

Когда бесструктурный солонец из влажного бесструктурного состояния перейдет в состояние сухое, то клеящая способность распыленной коллоидальной фракции его может проявиться в полной степени, так как не имеется уже распыляющего фактора, т.-е. нет жидкости, содержащей гидроксильный ион; в этом состоянии солонец представляет (обратно тому, что во влажном) высокоструктурное почвенное образование. Крупные структурные отдельности солонцов (столбы, призмы, глыбы), вследствие сильной клеящей способности распыленной коллоидальной фракции, обладают большой связностью и прочностью; но это только в сухом состоянии. Лишь только почва пропитается водой, она снова переходит в то же бесструктурное состояние, в каком она была до высыхания, так как свертывание коллоидов солонца при высыхании есть процесс обратимый, являющийся следствием появления в почвенной влаге гидроксильного иона.

На север от тучного чернозема постепенно падает в почве количество гумуса, и уменьшается мощность гумусового горизонта; уменьшается поэтому и количество в почве органических коллоидальных веществ. Постепенно, по мере движения на север, все сильнее и сильнее происходит разрушение и минеральных коллоидальных частиц с выносом вниз коллоидальных растворов кремнекислоты, глинозема и окиси железа. Таким образом, почвы на север от тучного чернозема и особенно почвы подзолистой зоны обеднены коллоидальной фракцией; естественно поэтому, что способность их давать структурные отдельности также понижается по мере перехода в подзолистую зону, где уже содержание коллоидальной фракции обычно так мало, что почвы становятся бесструктурными. Понижение структурности в этих почвах усиливается еще тем, что остающийся в них неразрушенным поглощающий комплекс в той или другой степени не насыщен основаниями; часть кальция

и магния в нем замещена водородом; таким образом понижается в почвенном растворе количество сильно свертывающих щелочно-земельных металлов; к тому же и вообще почвенные растворы этих выщелоченных почв, по сравнению с более южными почвами, бедны растворенными минеральными веществами. Правда, почвенные растворы этих почв обычно кислы, а водородный ион и сам по себе является сильным коагулятором и, кроме того, сильно повышает свертывающую силу других катионов; но дело в том, что кислотность достигает заметной величины лишь в торфянистых слоях, в непахотных же почвах без торфа и в пахотных слоях почти всех полевых почв кислотность ничтожна, что в связи с очень малым содержанием в почвенном растворе солей не дает этому фактору сказаться более или менее заметно на структурности. Часто наблюдающаяся в верхних горизонтах подзолистых почв пластинчатая структура отличается вообще непрочностью; ее происхождение не ясно; возможно, что здесь проявляет себя заметно второй фактор структурности — давление в вертикальном направлении; фактор этот не может оказывать заметного действия при большем или меньшем содержании в почве коллоидальной фракции, так как в данном случае этому должна мешать тенденция давать трещины и в других, кроме горизонтального, направлениях. Повидимому, именно, подзолистые почвы, сильно обедненные коллоидальной фракцией и относительно богатые пылеватыми элементами, наиболее благоприятны для проявления горизонтальной слоеватости в связи с колебаниями в увлажнении, а может быть и с действием мороза.

Появляющаяся в северных черноземах более крупная, чем в тучном черноземе, структурность в горизонте В стоит, по всей вероятности, в прямой связи со степенью деградации и вызывается вмыванием сюда тех высококоллоидальных растворов, которые являются продуктами оподзоливания верхнего горизонта. В подзолистых почвах этих продуктов уже может быть так много, что получаются не структурные отдельности, а плотные новообразования.

Что касается структурности солодей и осолодевших почв, возникающих путем деградации солонцов и солонцеватых почв с разрушением их поглощающего комплекса,

то в общем здесь наблюдается та же картина, что и в подзолистых почвах и деградированных черноземах.

Если смотреть на почву, как на культурную среду для растений, то приходится признать, что структурность почвы является одним из самых важных моментов, определяющих величину создаваемой почвою растительной массы. Особенно существенна подходящая структура для сельскохозяйственных растений. Для естественной растительности, как травянистой, так и древесной, вопрос о структурности не так важен; тут само растение своими корнями создает подходящую для себя структуру, не нарушаемую вмешательством человека.

Со стороны требований, предъявляемых растениями к почве в отношении воды и воздуха, существует антагонизм; в сущности говоря, чем больше запас в почве воды, тем лучше растению, но при непременном условии, чтобы в почве оставался достаточный запас воздуха и достаточно энергично происходила аэрация почвы; только при наличии этих условий почвенные химические и микробиологические процессы будут совершаться так, что будет получаться максимум возможного для данной почвы плодородия и вместе с тем в почве будут удовлетворительные для жизни растений санитарные условия. Обычно в почве этих условий не выполняется; обычно имеет место либо недостаток воды, либо недостаток кислорода. В первом случае растение страдает от засухи; во втором оно задыхается, не обеспечено достаточным количеством доступных питательных веществ вследствие пониженной химической и аэробной микробиологической деятельности почвы, а очень часто оно не может использовать и тех небольших количеств питательных веществ, какие в почве имеются или искусственно вносятся, так как в первом минимуме оказывается в почве кислород; наконец, в этом случае растение может страдать вследствие наличности в почве при недостатке кислорода восстановительных процессов, дающих вредные растениям недоокисленные продукты. Структурность почвы является естественным регулятором противоречий между водным и воздушным режимами почвы.

Рассмотрим с точки зрения этих режимов три обширные механические фракции почвенного мелкозема: песчаную

(1—0,01 *мм*), пылеватую (0,01—0,0001 *мм*) и коллоидальную (0,0001—0).

Песчаная фракция неблагоприятна для водного режима почвы, так как вследствие малой капиллярной порозности она обладает ничтожной способностью запасать воду; она неспособна поднимать воду уже с небольшой глубины, что, с одной стороны, может явиться причиной страдания растений от засухи даже в том случае, когда внизу недалеко, но вне области корневой системы, имеются запасы воды; с другой стороны, это обстоятельство может повести в известных случаях к заболачиванию. В отношении воздушного режима фракция эта вообще благоприятна в силу большой своей некапиллярной порозности, исключая, конечно, случаев заболоченности.

Фракция пыли обладает лучшей водонакопляющей, водозадерживающей и водоподымающей способностями, так что в отношении водного режима она благоприятнее, нежели фракция песка; но воздушный режим ее очень плохой, так как некапиллярная порозность у нее очень малая, почему водопроницаемость ничтожная, и атмосферные осадки даже незначительной величины вызывают заплывание, заболачивание ее и прекращают аэрацию.

Третья, самая мелкая фракция почвы, коллоидальная, если отдельные частички ее находятся в свободном несвернутом в прочные комочки состоянии (что имеет место в солонцеватых горизонтах), обладает наиболее плохим и водным, и воздушным режимом. Вследствие полного отсутствия в ней некапиллярной порозности и благодаря очень узким капиллярам, она водонепроницаема; увлажненная сверху дождем, она впитывает влагу лишь в самом поверхностном слое; дальнейшее передвижение воды вниз тогда прекратится, и аэрация станет невозможной. Но эта фракция, в противоположность остальным двум, способна, как мы видели выше, давать, при известных условиях, прочные аггрегаты своих частиц и с частицами других фракций.

В тех почвах, где этой фракции достаточно, где она, притом, насыщена основаниями, и именно кальцием (отчасти магнием), там создается в почве наиболее благоприятная и для водного, и для воздушного режимов мелкокомковатая

(зернистая, крупичатая) структура. В почве с такой структурой имеется достаточной величины некапиллярная порозность вследствие сравнительно широких некапиллярных промежутков между отдельными комочками. Атмосферные воды в этих промежутках не задерживаются; поэтому газовый обмен между почвой и атмосферой после дождя быстро восстанавливается. Вместе с тем у такой почвы большая способность удерживать воду, накоплять запасы ее — благодаря тому, что в отдельных комочках высокая капиллярная порозность, и такой комочек жадно впитывает в себя просачивающуюся между комочками атмосферную влагу. Наконец, почва с мелкокомковатой структурой обладает в отношении водного режима еще одним очень существенным свойством: она хорошо сохраняет запасенную ею воду, так как непрерывной капиллярной сети, по которой вода могла бы подниматься снизу вверх и теряться с поверхности испарением, в ней почти не имеется; сеть эта может существовать в такой почве только лишь в небольших областях непосредственного соприкосновения комочков между собою.

Теоретически должна существовать для данных климатических условий определенная величина комочков, наиболее благоприятная и для водного, и для воздушного режимов; если комочки крупнее, то воздушный режим будет оставаться в той же степени благоприятным, а водный режим станет хуже, так как большие комочки не будут успевать пропитываться целиком водою; в такой почве то же количество атмосферных осадков будет давать меньший запас воды. С уменьшением же величины комочков будут создаваться худшие условия проветривания почвы.

Таким образом кальций является тем поглощенным катионом, который придает почвам структуру, наиболее прочную и благоприятную в сельскохозяйственном отношении. Поэтому, раз почва содержит в своем поглощающем комплексе такие катионы, как натрий, водород, магний[1]), за-

[1]) Поглощенный магний по своему действию на почву несколько приближается к поглощенному натрию, но его отрицательное действие все-таки значительно слабее, чем действие натрия; вместе с тем он является необходимым питательным элементом; поэтому небольшие количества его в почве необходимы.

мена их кальцием повлечет за собой улучшение их структурных свойств, а значит и вообще физических свойств.

Из почв, содержащих поглощенный водородный ион, последний должен быть по возможности удален полностью, так как и небольшие его количества ухудшают физические свойства этих почв, вообще бедных поглощающим комплексом. Таким образом, потребность подзолистых почв в известковании для придания им возможно оптимальной структурности совпадает в отношении количества потребной извести с погребностью почвы в известковании для приведения ее в нейтральное состояние, т.-е. она вычисляется на основании процентного содержания в почве поглощенного водорода.

Точно также для придания солонцовым почвам возможно оптимальной структуры из них должен быть удален нацело поглощенный натрий и заменен кальцием; но достигнуть этого известкованием очень трудно; реакция замещения будет протекать чрезвычайно долго вследствие малой растворимости углекислого кальция, малой водопроницаемости солонцовых почв и малого количества атмосферных осадков в местностях, к которым приурочены эти почвы; для замены поглощенного натрия приходится применять более растворимые соли кальция; наиболее пригодным по целому ряду соображений для этой цели является гипс. Гипсование солонцовых почв является приемом во многих отношениях аналогичным известкованию подзолистых почв.

III. Определение потребности почв в извести, как факторе, защищающем почву от разрушения ее поглощающего комплекса.

Нам много раз приходилось уже указывать, что наиболее ценной частью в почве, как среде для роста высших растений, является почвенный поглощающий комплекс. Поэтому естественно, что в своем уходе за почвой человек должен прилагать все усилия для сохранения в почве этой части.

Разрушителем коллоидальной части почвы является вода, и усилия человека должны быть направлены к тому, чтобы создать в почве такие условия, при которых разрушитель-

ное действие воды было бы доведено до возможного минимума.

Мы знаем, что степень устойчивости почвенного поглощающего комплекса в отношении разрушающего действия воды находится в зависимости от состава его поглощенных катионов и что из всех катионов, естественно встречающихся в почвах в качестве поглощенных, наибольшую устойчивость поглощающему комплексу придает поглощенный кальций. Лабораторные исследования и все известное нам о черноземах центральной полосы черноземной зоны, почвы которой насыщены почти исключительно кальцием, определенно показывают, что пока поглощающий комплекс почвы насыщен кальцием и в него не проникли поглощенный водород или поглощенный натрий, оба даже в ничтожных следах, а поглощенный магний в заметных количествах,—заметного разрушения поглощающего почвенного комплекса не происходит. Может быть, конечно, при вековых наблюдениях некоторое разрушение этого комплекса и удалось бы констатировать, но во всяком случае другого какого-либо катиона из тех, которые естественно в почвах имеются, который придавал бы поглощающему комплексу еще большую устойчивость, нежели кальций, не имеется.

Среди всех естественных поглощенных катионов кальций отличается не только этой весьма существенной для нас особенностью; как мы видели выше, он вместе с тем придает почве по сравнению со всеми остальными катионами наиболее благоприятную в сельскохозяйственном отношении структуру почвы и наиболее благоприятные физические свойства почвы, обусловливаемые состоянием структурности. Но мало того, поглощенный кальций имеет еще одну особенность, резко отличающую его от всех не только естественно встречающихся в почве поглощенных катионов, но, повидимому, и от всех вообще катионов. А именно, он единственный катион, который может полностью насыщать почву без всякого вреда для растений. Из катионов, которые естественно могут быть поглощенными в почве, катионы Na, K, NH_4, H, Fe, Al даже в небольших сравнительно количествах очень вредят растениям, помимо влияния на физические свойства. Как показывают наши предвари-тель-

ные еще только опыты с выращиванием растений на почвах, насыщенных различными катионами, из всех остальных катионов, кроме кальция, наиболее безвредным является магний, но и он резко в этом отношении отличается от кальция, так как, еще далеко не полностью насыщая почву, он губит растения.

Таким образом, кальций, в состоянии поглощенном почвой, во всех отношениях является наиболее благоприятным для сельскохозяйственной культуры поглощенным катионом. Естественно поэтому, что мы должны всемерно поддерживать его в почве и при всех сельскохозяйственных приемах иметь в виду сохранение его в почве, а где он не полностью насыщает почву, где в поглощающий комплекс входят и другие катионы, там стремиться, по возможности, заменить кальцием все остальные (кроме небольших количеств магния) неблагоприятные катионы.

Собственно говоря, мы имеем два типа почв, нуждающихся в этой замене: 1) почвы, ненасыщенные основаниями (подзолистые и латеритные почвы), в которых для коренного улучшения их в сельскохозяйственном отношении и для прекращения дальнейшего разрушающего действия на них почвенных вод необходимо заменить поглощенный водород на кальций; и 2) почвы, содержащие поглощенный натрий (почвы солонцовые), где то же самое надо сделать с натрием.

Как достигнуть этого для почв первой группы, это совершенно ясно: их надо известковать; но при этом надо иметь в виду нижеследующее.

Поглощающий комплекс, содержащий кальций и небольшие количества магния и вовсе не содержащий водородного иона, в условиях климата подзолистой зоны (а тем более латеритной зоны), очень быстро начнет переходить опять в ненасыщенный основаниями, и только присутствие в почве простых солей может устранить эту опасность; совершенно ясно, что в нашем влажном климате только трудно растворимые соли могут успешно играть эту защитную роль, а так как введение в почву солей другого какого-либо катиона, нежели кальций, нежелательно, то такой солью, действительно могущей защитить почву от разрушения, может быть только углекислый кальций.

Таким образом и для защиты подзолистых почв от разрушения их поглощающего комплекса необходимо известкование, при чем придержкой для количества необходимой извести и в этом случае будет содержание в почве поглощенного водорода; но для действительной и длительной защиты таких почв от разрушения необходимо вносить в почву извести больше, чем соответствует количеству в почве поглощенного водорода. Само собой понятно, что все это необходимое количество извести может быть внесено и не сразу, а постепенно.

Что касается до солонцовых почв, то и они защищаются углекислым кальцием от разрушения их поглощающего комплекса, но только не полностью; таким образом и их известкование, когда они сами по себе не содержат углекислого кальция, полезно в отношении сохранения коллоидальной их части, но, как мы указывали раньше, здесь более действительным и более быстро действующим приемом будет гипсование.

ГЛАВА ДЕСЯТАЯ.

ИССЛЕДОВАНИЕ РАСПЫЛЯЮЩЕГО ДЕЙСТВИЯ НА ПОЧВУ ВОДЫ.

Мелкие механические элементы находятся в почве, вообще говоря, не в свободном состоянии, а в связи между собой и с более крупными механическими элементами; эта связь может быть различного рода: мелкие механические элементы могут образовывать в почве более крупные комплексы, склеиваясь в большем или меньшем количестве между собой и склеивая более крупные элементы и образуя таким образом различного рода структурные отдельности; кроме того мелкие механические элементы могут прилипать к поверхности крупных элементов, образуя на них налеты и пленки. В различных почвах состояние мелких механических элементов и прочность, с которой они связаны между собой и с другими механическими элементами, находятся прежде всего в тесной зависимости от *истинного* механического состава почвы; под истинным механическим составом почвы я понимаю полное разделение почвы, в том числе и микроструктурных ее элементов, на механические фракции, чего мы не достигаем на самом деле ни одним из предложенных до настоящего времени способов предварительной подготовки почвы к механическому анализу; из имеющихся способов подготовки ближе всего подходит к такому разделению предложенное мною полное насыщение почвы натрием (литием), т.-е. механический анализ почвы, насыщенной предварительно натрием. Говорю „ближе всего“ потому, что у меня нет никаких оснований утверждать, что при таком методе предварительной подготовки почвы к механическому анализу можно в действительности полностью разрушить аггрегатность почвы и разбить почву на действительные

механические фракции; возможно что и поглощенный натрий не вполне распыляет [1]) почву; но другого, более радикального способа, относительно которого вместе с тем можно было бы утверждать, что он не разрушает самые механические элементы, — у нас пока нет.

Главная цементирующая роль в почве, обусловливающая аггрегатность и ее сопротивляемость распыляющему действию воды, принадлежит той части почвы, которая составляет ее поглощающий комплекс, т.-е. коллоидальной части почвы; физическое же состояние этой части почвы, способность ее клеить и прочность получающейся цементации, как известно, зависит от того, какие катионы находятся в коллоидальной части почвы в поглощенном состоянии. Поэтому понятно, что состояние аггрегатности почвы и прочность этой аггрегатности зависит не только от механического состава почвы, но и от состава поглощенных катионов в почве, так что при совершенно одинаковом истинном механическом составе почвы будут в рассматриваемом отношении неодинаковы, если состав поглощенных катионов у них будет различен. Мы в настоящее время знаем, как будет изменяться клеящая способность коллоидальной части почвы в зависимости от того, какой катион ее насыщает; но в почвах мы имеем дело обычно не с одним насыщающим ее катионом; случаи почв, насыщенных одним только катионом очень редки; обыкновенно же их два (кальций и магний) или три (натрий, кальций и магний; кальций, магний и водород), а иногда и все четыре, и в самых разнообразных пропорциях.

Если бы мы знали, как те или иные комбинации поглощенных катионов количественно изменяют физическое состояние коллоидальной части почвы, и знали вместе с тем истинный механический состав почвы, то отсюда могли бы заключать об аггрегатном состоянии данной почвы. Но в данный момент ни то, ни другое нам неизвестно. Поэтому приходится искать иных, косвенных путей для познания этого чрезвычайно существенного свойства почвы [2]).

[1]) Под словом „распыляет почву" я всюду понимаю разрушение почвенных аггрегатов до механических элементов без разрушения или раздробления последних.

[2]) О попытках подойти к непосредственному изучению аггрегатности см. интересные работы проф. *А. Ф. Тюлина*: „Вопросы почвенной струк-

Одним из таких путей, простых и вместе с тем дающих довольно много для сравнительного познания аггрегатного состояния почв, является изучение распыляющего действия воды на почву, или „степени коллоидальности" (или „степени дисперсности") почвы по методу, применявшемуся мною для исследования влияния рода поглощенного катиона на коллоидальность почвы [1]).

Сущность метода очень простая: навеска почвы, растертой каучуковым или деревянным пестиком и просеянной через сито в 0,25 *мм* [2]), первоначальной или так или иначе обработанной, помещается в градуированный цилиндр и взбалтывается с тем или другим объемом воды в течение того или другого времени, а затем оставляется оседать на тот или другой период времени.

Наиболее подходящими нормами мы считаем: 10 *г* почвы, градуированные несслеровские цилиндры на 100 *куб. см*, воды вместе с почвой 100 *куб. см*, взбалтывание в течение 3 мин. и отстаивание, начиная от 1 суток и далее. Обычно одновременно с одной и той же почвой мы ставим ряд цилиндров с разными сроками отстаивания: 1 сутки, 3, 7, 14, 21 и т. д. суток до периода полного просветления, которое, конечно, у разных почв наступает через различный промежуток времени.

Для количественного учета распыляющего действия воды по истечении намеченного срока отстаивания из средины столба мутной жидкости над отстоявшимся осадком почвы берется пипеткой 10, 20 или 25 *куб. см* жидкости [3]), которая выпаривается во взвешенной платиновой чашечке; остаток просушивается 5 час. при 105° и взвешивается, после чего прокаливается и снова взвешивается. Полученные данные

туры". Результ. работ Агрох. Отд. Пермской с.-х. Оп. Ст. Вып. 2. 1928 г., стр. 1 — 24 и 77 — 122.

[1]) К. Гедройц. Ультрамеханический состав почвы и зависимость его от рода катиона, находящегося в почве в поглощенном состоянии... Ж. Оп. Агр Т. XXII, 1921—23 г.г., стр. 29

[2]) Метод в отношении предварительной обработки почвы допускает, в зависимости от задачи исследования, самые разнообразные изменения.

[3]) Пипетку при этом надо погружать в жидкость цилиндра до такого уровня, чтобы взятый объем жидкости приходился бы в действительности по средине столба мутной жидкости от верхнего уровня жидкости в цилиндре до уровня осадка почвы.

перечисляются на весь объем мутной жидкости в цилиндре а отсюда вычисляют процентное содержание в почве не осевших частиц.

Для полноты картины распыляющего действия воды на данную почву, подобное исследование интересно произвести

1) над первоначальной почвой, только растертой и просеянной; эти данные покажут нам, как действует вода на естественную почву, как таковую;

2) над почвой, растертой и просеянной и кроме того промытой водой для удаления имеющихся в ней легкорастворимых солей; если качественные пробы показывают отсутствие хлора и серной кислоты, то промывание надо вести определенное во всех случаях число раз и определенными порциями воды, напр.: взятую навеску в фарфоровой чашечке взмучивают с двойным количеством воды и переносят на фильтр из бумаги 602 extra hart и два раза еще смывают чашку на фильтр такими же объемами воды; если почва содержит хлориды или сульфаты, то после перенесения почвы из чашки на фильтр почву продолжают промывать до удаления растворимых солей; если при этом получается заметно солонцеватая почва и поэтому еще до полного удаления растворимых солей начинает фильтроваться темноокрашенная жидкость, — в ней следует учесть количество органического вещества и полуторных окислов; после промывания почва водой смывается в нессле-ровские цилиндры, и производится отстаивание, как и в предыдущем случае; такое исследование даст возможность решить вопрос, не являются ли простые соли, как коагуляторы, причиной малой коллоидальности почвы, слабого распыляющего действия на нее воды;

3) и наконец над почвой, насыщенной натрием; для этой цели навеску почвы насыщают на фильтре натрием, обрабатывая почву 1,0 норм. раствором хлористого натра до полного удаления кальция и промывая затем почву водой до полного удаления хлора; так как в этом случае должна получиться почва сильно солонцеватая и при промывании, начиная с некоторого момента, должно пойти в раствор заметное количество органических веществ и полуторных окислов, то количество их необходимо в этом случае учесть; лучше в этом случае почву промывать не водой, а 80%-м

винным спиртом, который вымоет начело засоляющий почву хлористый натрий, не затронув вовсе почвенного поглощающего комплекса; переносить таким образом промытую почву в несслеровский цилиндр надо лишь после полного испарения спирта из почвы.

Из перечисленных трех серий исследований только последняя представляет известную сложность, особенно если почва богата поглощающим комплексом. Конечно, постановка этой серии не обязательна; и первые две и даже одна только первая дают уже ценный материал для суждения о коллоидальности почвы и о распыляющем действии воды; но, только проведя все эти три серии, мы будем знать относительно исследовавшейся почвы, во-первых, физическое состояние поглощающего комплекса и, во-вторых, причины того, что это состояние именно такое, а не другое какое-либо; а именно, мы будем знать: не обусловливается ли это состояние, и если да, то в какой мере, коагулирующим действием легкорастворимых солей (влияние непостоянного характера, могущее изменяться в зависимости от времени года и погоды), или оно вызывается, и опять-таки в какой мере, составом поглощенных катионов и истинным механическим составом почвы, т.-е. причинами уже коренными.

Если почвы сравнительно мелко структурны, то представляет интерес проведение подобного же исследования без предварительного растирания почвы.

Интересно также изучение влияния на коллоидальность почвы пребывания ее, до постановки вышеизложенного исследования, то или другое время при полной влагоемкости или при другом каком проценте влажности. Вообще предлагаемый метод даст возможность изучать различные влияния на степень коллоидальности почвы.

ГЛАВА ОДИННАДЦАТАЯ.

ПРИГОТОВЛЕНИЕ ГЛАВНЕЙШИХ РЕАКТИВОВ.

1. Приготовление титрованных растворов.

Приготовление титрованных растворов кислот и щелочей.

Наиболее простой способ приготовления титрованных растворов кислот и щелочей таков: исходят от кислоты, а именно, приготовляют 1,0 норм. раствор серной (49,05 *г* H_2SO_4 в литре) или соляной кислоты (36,5 *г* HCl в литре). Так как в почвенных лабораториях идут сравнительно большие объемы титрованных растворов, то практичнее всего приготовить сразу довольно много титрованной серной кислоты, напр., литров 10. Для этого из имеющейся в лаборатории более крепкой серной кислоты приготовляют по удельному весу 10 литров кислоты немного более концентрированной, нежели 1,0 норм. (напр., разводят до удельного веса 1,035), а затем устанавливают ее титр точно.

Для установки точного титра кислоты могут служить различные вещества. Мы здесь остановимся лишь на трех веществах.

Установка титра кислоты по щавелевокислому натрию, $Na_2C_2O_4$ (молекулярный вес 133,96; эквивалентный вес 66,98); считается идеальным веществом для этой цели; служит также для установки титра марганцевокислого калия; легко получается безводным; не гигроскопичен.

Продажную соль растворяют в необходимом количестве воды (растворимость при 15° 1 *г* в 32 *куб. см* воды), делают раствор слабо щелочным и оставляют стоять до полного просветления; при этом осаждаются в воде нерастворимые

примеси (главным образом щавелевокислый кальций). Фильтруют и сгущают фильтрат выпариванием до 0,1 его объема, при этом выкристаллизовывается щавелевокислый натрий; он отсасывается, размельчается и много раз промывается водой; некоторые примеси при этом остаются в растворе (щавелевокислый калий). Описанная операция повторяется, пока маточный раствор не будет прозрачным, не будет содержать серной кислоты и будет реагировать на фенолфталеин практически нейтрально [1]).

Для установки титра кислоты помощью щавелевокислого натрия последний переводится в углекислый. Для этого прокаливают точно отвешенное количество щавелевокислого натра в платиновом тигле, покрытом крышкой, $^1/_4$—$^1/_2$ часа на спиртовой лампе или на небольшом пламени газовой горелки (защита от SO_2, содержащегося в светильном газе!). Производство титрования, см. ниже.

Установка титра кислоты по углекислому натрию (молекулярный вес 106; эквивалентный вес 53). Его проще всего получить достаточно чистым из химически чистой двууглекислой соды.

Помещают в объемистый платиновый тигель или в платиновую чашечку (то и другое предварительно прокаленное и взвешенное) около 8 *г* химически-чистого сухого двууглекислого натра и нагревают на горелке так, чтобы только дно нагревалось до темнокрасного каления (около 300°); спекания и плавления соды *необходимо* избегать; затем необходимо, чтобы пламя горелки не содержало сернистого газа, поэтому операцию лучше всего производить на спиртовой горелке; нагревание продолжается около $^1/_2$ часа при помешивании соды платиновым шпателем или толстой платиновой проволокой. По прошествии указанного времени тигель снимают с горелки, охлаждают (без шпателя) в эксикаторе и взвешивают; операцию сушки повторяют до получения постоянного веса. Соду переносят в проверенную мерную колбу емкостью в 200 *куб. см*, растворяют дестиллированной водою и жидкость доводят водою до черты.

Для установки титра кислоты из полученного раствора соды берут 50 *куб. см* (бюреткой!) и титруют в присутствии

[1]) Цитирую по *J. Kolthoff.* Die Massanalyse, T. II, стр. 79, 1928 г.

метил-оранжа устанавливаемой кислотой; то же проделывают еще несколько раз, беря каждый раз раствора соды 25—50 *куб. см.* Так как большое содержание углекислоты в растворе влияет несколько на точность титрования и с метил-оранжем, то следует достигнув изменения окраски испытуемого раствора по сравнению с холостым, прокипятить его несколько минут, охладить и тогда дотитровать.

Из полученных данных выводят среднее, а по этому среднему вычисляют титр кислоты. Если обозначить через А вес прокаленной соды, растворенной в мерной колбе емкости в 200 *куб. см*, а через В число *куб. см* кислоты, идущей на титрование 50 *куб. см* этого раствора соды, то титр кислоты в нормальных единицах вычислится по формуле:

$\frac{50.\ A}{200} \cdot \frac{2.20}{106} \cdot \frac{50}{B}$, где 106—молекулярный вес нормальной безводной соды, а весь множитель $\frac{2.20}{106}$ представляет величину обратную количеству соды (в *г*), содержащемуся в 50 *куб. см* нормального раствора соды.

Применяющаяся сода должна быть испробована на чистоту.

1) *На хлориды:* азотнокислое серебро, прибавленное к раствору 0,5 *г* соды в 10 *куб. см* 2,0 норм. азотной кислоты (не содержащей хлора), не должно давать помутнения и во всяком случае лишь самую ничтожную опалесценцию.

2) *На сульфаты:* раствор 0,5 *г* соды в 10 *куб. см* 2 норм. уксусной кислоты не должен давать мути от прибавления азотнокислого бария после 15 мин. стояния.

3) *На калий:* не должно появиться никакой мути через 5 мин. после прибавления к раствору 0,5 *г* соды в 10 *куб. см* 2 норм. уксусной кислоты одного *куб. см* натрий-кобальт-нитритного раствора и 10 *куб. см* алкоголя. Раствор натрий-кобальт-нитрита готовится так: А) растворяют 50 *г* кристаллического азотнокислого кобальта в 1 литре воды и подкисляют 40 *куб. см* 4 норм. азотной кислоты; В) растворяют 300 *г* кристаллического азотистокислого натра в 1 литре воды. При помешивании вливают раствор А в В и после 24 час. стояния отфильтровывают.

4) *На гидрат окиси натрия:* в колбе иенского стекла кипятят 2 мин. 30 *куб. см* воды, после чего в колбу приба-

вляют 2 *г* соды и закрывают колбу пробкой с трубкой, содержащей натронную известь. Тотчас же после растворения соды прибавляют 25 *куб. см* теплого 20%-го раствора хлористого бария, охлаждают с трубкой, содержащей натронную известь, а затем прибавляют 2 капли фенол-фталеина; если жидкость окрасится, то для обесцвечивания ее не должно пойти больше, чем 0,1 *куб. см* 0,01 норм. соляной кислоты.

5) *На воду и двууглекислую соду:* быстро взвешивают около 10 *г* испытуемой соды во взвешенном платиновом тигле; нагревают один час при 300° и снова быстро взвешивают; разновесы должны быть предварительно поставлены на чашку. Потеря в весе не должна превышать 1 *мг*.

6) *На нерастворимые вещества:* 5 *г* соды должны полностью растворяться в 25 *куб. см* воды.

Установка титра кислоты по буре, $Na_2B_4O_7 + 10H_2O$ (молекулярный — вес 381,43; эквивалентный вес — 190,71). Бура считается очень хорошим веществом для установки титра; посредством ее можно устанавливать также титр щелочи; она имеется достаточно чистой в продаже и может быть очищена перекристаллизацией в воде. Хорошо сохраняется, при взвешивании не поглощает воду; имеет высокий эквивалентный вес, поэтому ошибка взвешивания мало отражается на точности установки титра. Так как бура сравнительно мало растворима (около 10 *г* $Na_2B_4O_7 + 10H_2O$ в 100 *куб. см* воды при 15°), то установка ею титра кислот требует, чтобы концентрация кислоты не очень превышала 0,5 норм.

Рекомендуется [1]) вести титрование в присутствии холостого стакана, содержащего такой же объем жидкости (приблизительно с таким же количеством борной кислоты, хлористого натра, если титруется соляная кислота, или сернокислого натра, если титруется серная кислота) и индикатора, какие будут в титруемом стаканчике, когда будет окончено титрование. Напр., если взято такое количество буры, которое соответствует 40 *куб. см* устанавливаемой 0,1 норм. соляной кислоты, то в холостой стакан приливают 80 *куб. см* раствора, содержащего 0,1 мол. раствор борной

[1]) См. *J. Kolthoff.* Die Massanalyse. T. 2, 1928, стр. 94

кислоты и 0,05 мол. раствор хлористого натра. Если титруемые кислоты не выше 0,2 норм., то применяют в качестве индикаторов метил-красный, диметил-желтый и метил-оранж; если же кислота выше 0,2 норм., то два последних.

Испытание буры на чистоту (по N. Schoorl'ю [1]).

1) *На хлориды*: 10%-й раствор не должен давать с азотной кислотой и азотнокислым серебром большей опалесценции, нежели раствор, содержащий 5 *мг* хлора в литре.

2) *На сульфаты*: в 10%-м растворе прибавление уксусной кислоты и хлористого бария не должно вызывать осадка даже после получасового стояния.

3) *На кальций*: теплый 10%-й раствор не должен давать никакой мути даже после охлаждения.

4) *На магний*: раствор 1 : 20 от прибавления аммиака и фосфата не должен давать микрокристаллического осадка даже после 24-часового стояния.

5) *На калий*: 5 *куб. см* раствора 1 : 20 не должны давать мути при прибавлении 1 *куб. см* уксусной кислоты 4—6 норм., 5 *куб. см* натрий-кобальт-нитритного реактива и 5 *куб. см* алкоголя.

6) *На содержание воды*: 10 *г* буры после высушивания и сплавления не должны терять в своем весе больше, чем 4,722 + 0,001 *г*.

7) *На нерастворимые примеси*: 5 *г* соли должны нацело растворяться в 45 *куб. см* воды; раствор должен быть прозрачным и бесцветным.

Приготовленная таким образом концентрированная титрованная кислота служит, с одной стороны, для приготовления ее титрованных растворов нужных для анализа более слабых концентраций (0,1 норм., 0,02 норм.); с другой стороны, для установки титрованием титра растворов щелочи (едкого натра, едкого кали, едкого барита, соды), приближающихся по крепости своей к нормальным; вообще надо иметь в виду, что наиболее точные результаты титрование дает тогда, когда титры титрующей и титруемой жидкости близки между собою; поэтому устанавливать титр щелочей концентрации 0,1, 0,02 и т. п. нормальности следует не

[1]) *N. Schoorl.* De lommentaar op de Nederlandische Pharmacopee: 4 изд. 1927, стр. 352. Цитирую по *Kolthoff'y*, стр. 93 (см. предшествующую выноску).

1,0 норм. кислотой, а соответственно разбавленной. Приготовление из установленной 1,0 норм. кислоты титрованных растворов более слабой концентрации можно производить соответствующим разведением, применяя для этого *выверенную* мерную посуду (мерные колбы и бюретки, но не пипетки). Растворы щелочей, более слабых, нежели 1,0 норм. концентрации, также можно готовить точным разведением более крепкого установленного по кислоте раствора щелочи, но это лишь в том случае, когда присутствие углекислоты в приготовленном растворе щелочи не вредит тем титрованиям, для которых растворы эти предназначаются. Если же присутствия углесолей необходимо избегнуть, то, во-первых, в основной раствор едкого натра или едкого калия (1,0 норм.) при самом его приготовлении прибавляют хлористый барий для осаждения в нем углекислоты (такому раствору необходимо до установки его титра дать совершенно отстояться и предохранить от прохождения в него углекислоты воздуха); а, во-вторых, приготовляемые из него более слабые растворы должны *непременно* устанавливаться титрованной кислотой, соответствующей концентрации, и содержаться с предохранителями от прохождения в них углекислоты; но как бы тщательно ни были устроены эти предохранители, все-таки время от времени следует проверять титр этих растворов.

Необходимо иметь в виду, что продажные едкие щелочи [KOH, NaOH, $Ba(OH)_2$] всегда содержат соответствующие углесоли, а иногда и в очень значительных количествах; поэтому при приготовлении несодержащего CO_2 основного их раствора (наиболее концентрированного) нужно брать навески заметно большие, чем следует по вычислению.

Наиболее сложно приготовление основного титрованного раствора едкого барита, так как он всегда значительно загрязнен углекислым барием и. в процессе приготовления очень жадно поглощает из воздуха углекислоту; растворимость едкого барита на холоду — 30 — 40 *г* в литре, а в литре нормального раствора должно содержаться 85,7 *г* $Ba(OH)_2$, поэтому наиболее концентрированные растворы его будут слабее 0,5 норм. Сначала приготовляется насыщенный раствор $Ba(OH_2)$ при нагревании; раствору дают охладиться и вполне отстояться (оседает углекислый барий и

выкристаллизовавшийся на холоду избыток едкого барита); посуду с раствором при этом необходимо держать закрытой пробкой, в одно отверстие которой вставляется предохранительная от CO_2 трубка с натронной известью, а другое отверстие, затыкается стеклянной палочкой. После полного охлаждения и оседания твердого вещества вынимают из отверстия пробки затыкающую его стеклянную палочку, вводят в стклянку осторожно сифон и осторожно сливают прозрачную жидкость, не взмучивая осадка, в другую стклянку; последняя должна быть подготовлена следующим образом: она затыкается пробкой с двумя отверстиями; в одно вставляется предохранительная против CO_2 трубка с натронною известью, а через второе отверстие аспиратором просасывается воздух, который таким образом лишен углекислоты и будет вытеснять CO_2, находящуюся в воздухе стклянки; удалив углекислоту, вставляют во второе отверстие этой стклянки наружный конец сифона стклянки с едким баритом и спускают сюда раствор.

Разбавление раствора едкого барита, а также растворов едкого натра и едкого калия, если они не должны содержать углекислоты, должно производиться хорошо прокипяченной дестиллированной водой (удаление CO_2) и охлажденной в сосуде, закрытом пробкой с предохранительной от CO_2 трубкой, содержащей натронную известь.

Индикаторы для установки титра сильных кислот и щелочей.

Такими индикаторами могут служить следующие.

1) *Метил-оранж.* Он может применяться и тогда, когда щелочь не содержит CO_2 и когда она содержит ее; в присутствии его нужно титровать щелочь кислотою, но не обратно; применим и для сильных и для слабых оснований, а для кислот лишь сильных. Для точного определения конца титрования необходимо титровать в присутствии холостого стакана с таким же количеством жидкости, с таким же количеством индикатора. На каждые 20 *куб. см* титруемой жидкости прибавляют по 1 капле индикатора.

Область перехода от розового цвета в желто-оранжевый соответствует pH 3,0 — 4,4.

Приготовление: 0,05 *г* метил-оранжа растворяют в 100 *куб. см* воды.

2) *Фенол-фталеин.* Пригоден лишь в случае щелочей, не содержащих углекислоты; титровать нужно кислоту щелочью; можно титровать и слабые кислоты, но для слабых оснований (аммиак) не применим. На каждые 10 *куб. см* титруемой жидкости прибавляют одну каплю индикатора.

Область перехода от бесцветного в красный цвет соответствует pH 8,2 — 10,0.

Приготовление: растворяют 1 *г* фенол-фталеина в 100 *куб. см* 96%-го алкоголя.

3) *Лакмоид.* Применим для титрования и сильных и слабых (аммиак) оснований; к слабым кислотам не вполне применим, так как они сообщают ему лишь переходную окраску; один из наиболее употребительных индикаторов при определении общего азота в почве.

Область перехода от красного в синий цвет соответствует pH 4,4 — 6,4.

Приготовление, см. стр. 75.

4) *Конго.* Применим и к слабым и к сильным основаниям, но к кислотам лишь сильным.

Область перехода от синего к красному цвету соответствует pH 3,0 — 5,2.

Приготовление раствора конго, см. стр. 75.

5) *Розоловая кислота.* По своему отношению к кислотам схожа с фенол-фталеином, и потому этот индикатор применим для титрования не только сильных, но и слабых кислот; к слабым основаниям он не применим; для титрования при определении общего азота применим.

Область перехода от красного в желтый цвет соответствует pH 6,9 — 8,0.

Приготовление: 0,5 *г* розоловой кислоты растворяют в 50 *куб. см* алкоголя и разбавляют до 100 *куб. см* водой.

На 10 *куб. см* испытуемой жидкости прибавляют 1—3 капли индикатора.

Приготовление титрованного раствора марганцевокислого калия.

См. стр. 107.

Приготовление титрованного раствора серноватистокислого натрия.

См. стр. 116.

Приготовление титрованного раствора иода.

См. стр. 117.

Приготовление титрованного раствора азотнокислого серебра.

Приготовляется сначала раствор азотнокислого серебра (молекулярный и эквивалентный вес — 169,89) немного более концентрированный, нежели его желательно иметь (в литре 1,0 норм. раствора должно содержаться 169,89 г $AgNO_3$); затем титр приготовленного раствора точно устанавливается по одному из нижеследующих способов.

1) *По хлористому натру* (молекулярный и эквивалентный вес 58,46). Покупной хлористый натр, даже puriss. pro analysi, для этой цели непосредственно не пригоден; он должен быть предварительно очищен перекристаллизацией. Для этого в насыщенный на холоду раствор хлористого натра пропускают ток хлористого водорода или осаждают его дымящейся соляной кислотой; выпавший кристаллический осадок NaCl отфильтровывается, высушивается при 120—150°, а затем осторожно прокаливается, не доводя его до сплавления; мелко растирают еще в теплом состоянии и сохраняют в баночке с притертой пробкой. Отсюда берутся навески NaCl для установки титра азотнокислого серебра. Для каждой установки титра берутся 3 — 4 навески такой величины, чтобы концентрация раствора, получившегося по растворении каждой из них в 20 — 30 *куб. см* воды, была близка к концентрации устанавливаемого раствора азотнокислого серебра. Навески помещаются в фарфоровые чашечки или в стаканчики, содержимое растворяется в 20 — 30 *куб. см* воды и титруется, по прибавлении нескольких капель раствора среднего хромовокислого калия, испытуемым раствором азотнокислого серебра; во все чашечки одной установки следует брать одинаковые навески и к ним прибавлять одинаковые количества воды; одна из чашечек служит для сравнения окраски: к ней прибавляется азотнокислого серебра немного меньше, чем нужно до появления неисчезающей краснобурой окраски, а в остальные чашечки азотнокислое серебро прибавляется из бюретки до первого изменения окраски в краснобурую

по сравнению с окраской первой чашки. Из полученных данных титрования выводится среднее, и, если нужно иметь раствор точно 1,0 норм. или 0,1 норм. и т. п., устанавливаемый раствор соответственно разбавляется водой. Непосредственно готовить очень разведенные растворы (напр., 0,02 норм.) не следует; лучше приготовить сначала, напр., 0,1 норм. (17,0 *г* $AgNO_3$ в литре), точно установить его, а затем уже из него точным разведением приготовлять более разжиженные растворы.

2) *По химически чистому металлическому серебру* (атомный и эквивалентный вес 107,88). 0,5 *г* серебра растворяют в 10 *куб. см* азотной кислоты уд. вес 1,2 (не должна содержать хлора!); удаляют из раствора кипячением азотную кислоту и по этому раствору, как основному, устанавливают титр 0,1 норм. раствора хлористого натра, приготовленного из химически чистого хлористого натра, не очищенного перекристаллизацией.

Титрованные растворы азотнокислого серебра должны сохраняться защищенными от света; время от времени необходимо проверять их титр.

2. Приготовление различных реактивов.

Концентрированный раствор едкого натра или кали.

Такие растворы требуются в почвенных лабораториях в больших количествах (для определения гумуса, углекислоты, азота по Киельдалю). Необходимое количество сухого реактива, обычно все содержимое купленной банки, т.-е. 500 *г*, 1000 *г* и т. д., или нескольких банок, пересыпается в фарфоровую чашку соответствующей величины и обливается соответствующим количеством воды; обыкновенно приливается вдвое больше воды, чем реактива („50%“-й раствор щелочи; напр., для отгонки азота); иногда же готовится еще более концентрированный раствор, тогда воды берется столько же, сколько реактива (напр., едкий калий для кали-аппаратов).

Растворы хранятся в стклянках, закрытых каучуковыми пробками; но так как каучук разъедается щелочью, то всегда следует перед закрытием стклянки хорошенько обтереть ее горлышко.

Молибденовая жидкость.

1) Для двойного осаждения фосфорной кислоты и для метода Nyssens'a, см. подстрочное примеч. на стр. 90.

2) Для метода Lorenz'a, см. стр. 99 (сульфатмолибденовая жидкость).

Магнезиальная микстура.

См. подстрочное примечание на стр. 92.

Лимоннокислый аммоний по Petermann'у.

См. стр. 96.

Известковое молоко.

См. подстрочное примечание на стр. 138.

Смесь карбонатов калия и натрия для сплавления почвы.

См. стр. 155.

Реактивы для нолориметрических методов.

Описание их приготовления дано при каждом методе.

Приложение.

ТАБЛИЦА I.
Атомные веса элементов.

Порядковый номер и название элемента	Обозначение элементов	Атомные веса		
		международной комиссии 1925 г.	германской комиссии 1928 г.	округленные до 0,1% (для практических целей) по Kolthoff'y
7 Азот	N	14,008	14,00	14,0
13. Алюминий	Al	26,97	26,96	27,0
18. Аргон	Ar	39,91	39,94	—
56. Барий	Ba	137,37	137,4	137,4
4. Бериллий	Be	9,02	9.02	—
5. Бор	B	10,82	10,82	10,8
35. Бром	Br	79,916	79,92	79,9
23. Ванадий	V	50,96	51,0	51,0
83. Висмут	Bi	209,0	209,0	209,0
1. Водород	H	1,008	1,008	1,0
74. Вольфрам	W	184,0	184,0	184,0
64. Гадолиний	Gd	157,26	157,3	—
31. Галлий	Ga	69,72	69,72	—
2. Гелий	He	4,00	4,00	—
32. Германий	Ge	72,6	72,6	—
26. Железо	Fe	55,84	55,84	55,8
79. Золото	Au	197,2	197,2	197.2
49. Индий	In	114,8	114,8	—
77. Иридий	Ir	193,1	193,1	—
70. Иттербий	Yb	173,6	173,5	—
39. Иттрий	Y	88,90	89,0	—
53. Иод	J	126,932	126,92	127,0
48. Кадмий	Cd	112,41	112,4	112,4
19. Калий	K	39,096	39.10	39,1
20. Кальций	Ca	40,07	40,07	40,1
8. Кислород	O	16,000	16,000	16,0
27. Кобальт	Co	58,94	58,97	58.9
14. Кремний	Si	28,06	28.06	28.05
36 Криптон	Kr	82,9	82,9	—

Порядковый номер и названиие элемеита	Обозначение элементов	Атомные веса		
		междувародиой комиссиив 1925 г.	германской комиссии 1928 г.	округленные до 0,1% (для практических целей) по Kolthoff'y
54. Ксенон	X	130,2	130,0	—
57. Лантан	La	138,90	138,9	—
3. Литий	Li	6,94	6,94	6,94
12. Магний	Mg	24,32	24,32	24,3
25. Марганеп	Mn	54,93	54,93	54,9
42. Молнбден	Mo	96,0	96,0	96,0
33. Мышьяк	As	74,91	74,96	75,0
29. Медь	Cu	63,57	63,57	63,6
11. Натрий	Na	22,997	23,000	23.0
60. Неодимии	Nd	144,27	144,3	—
10. Неон	Ne	20,2	20,2	—
28. Никкель	Ni	58,69	58,68	58,7
41. Ниобий	Nb	93,1	93,5	—
50. Олово	Sn	118,7	118,7	118,7
76. Осмий	Os	190,8	190,9	—
46. Палладий	Pd	106,7	106,7	—
78. Платина	Pt	195,23	195,2	195,2
59. Празеодимиа . .	Pr	140,92	140,9	—
88. Радий	Ra	225,95	226,0	—
45. Родий	Rh	102,91	102,9	—
80. Ртуть	Hg	200,61	200,6	200,6
37. Рубидий	Rb	85,44	85,5	—
44. Рутений	Ru	101,7	101,7	—
62. Самарий	Sm	150,43	150,4	—
82. Свивец	Pb	207,2	207,2	207,2
34. Селен	Sc	79,2	79,2	79,2
47. Серебро	Ag	107,880	107,88	107,9
21. Скандий	Se	45,10	45,10	—
38. Стронций	Sr	87,63	87,6	87,6
51. Сурьма	Sb	121,77	121,8	121,8
16. Сера	S	32,064	32,07	32,05
81. Талии	Tl	204,4	204,4	204,4

Порядковый номер и название элемента	Обозначение элементов	Атомные веса		
		международной комиссии 1925 г.	германской комиссии 1928 г.	округленные до 0,1% (для практических целей) по Kolthoff'у
73. Тантал	Ta	181,5	181,5	—
52. Теллур	Te	127,5	127,5	127,5
65. Тербий	Tb	159,2	159,2	—
22. Титан	T	48,1	47,90	48,1
90. Торий	Th	232,15	232,1	—
69. Туллий	Tu	169,4	169,4	—
6. Углерод	C	12,000	12,00	12,0
92. Уран	U	238,2	238,2	238,0
15. Фосфор	P	31,027	31,04	31,0
9. Фтор	F	19,000	19,00	19,0
17. Хлор	Cl	35,457	35,46	35,44
24. Хром	Cr	52,01	52,01	52,0
55. Цезий	Cs	132,81	132,8	—
58. Церий	Ce	140,25	140,2	—
30. Цинк	Zn	65,37	65,37	65,4
40. Цирконий	Zr	91,2	91,2	—
68. Эрбий	Er	167,7	167,7	—

ТАБЛИЦА II.

Таблица коэффициентов перевода.

Дано	Ищется	Коэффициент перевода	Дано	Ищется	Коэффициент перевода
Азот			N_2O_5	N	0,259
				NO_3	1,148
N	NO_3	4,427		$NaNO_3$	1,574
	N_2O_5	3 856	NH_4	N	0,776
	$NaNO_3$	6,069		NO_3	3,437
NO_3	N	0,226		N_2O_5	2,994
	N_2O_5	0,871		$NaNO_3$	4,712
	$NaNO_3$	1,371		NH_3	0,944

Дано	Ищется	Коэффициент перевода
	Алюминий	
Al_2O_3	Al	0,529
	$Al_2(SO_4)_3$	3,356
	Барий	
$BaSO_4$	Ba	0,588
	BaO	0,657
	Ca	0,172
	CaO	0,240
	$CaCO_3$	0,429
	$CaSO_4$	0,583
	$CaSO_4.2\,aq$	0,737
$BaCrO_4$	Ba	0,542
	BaO	0,605
	Гумус	
Гумус	C	0,579
	CO_2	2,123
C	CO_2	3,667
	гумус	1,727
CO_2	гумус	0,471
	Железо	
Fe_2O_3	Fe	0,699
	FeO	0,900
Fe	FeO	1,286
	Fe_2O_3	1,430
	Калий	
KCl	K	0,524
	K_2O	0,632
K_2SO_4	K	0,449
	K_2O	0,541
	KCl	0,856

Дано	Ищется	Коэффициент перевода
K_2PtCl_6 теоретич.	K	0.161
	K_2O	0.194
	KCl	0,307
K_2PtCl_6 практич.	K	0,160
	K_2O	0,193
	KCl	0,306
$KClO_4$	K	0,282
	K_2O	0,340
	KCl	0,538
Cl	KCl	2,103
	Кальций	
CaO	Ca	0,715
	$CaCO_3$	1,785
	$CaSO_4$	2,428
	$CaSO_4.2\,aq$	3,070
$CaCO_3$	Ca	0,400
	CaO	0,560
	$CaSO_4$	1,360
	$CaSO_4.2\,aq$	1,720
$CaSO_4$	Ca	0,294
	CaO	0,412
	$CaCO_3$	0,735
CO_2	Ca	0,911
	CaO	1,274
	$CaCO_3$	2,274
	Кремний	
SiO_2	Si	0,467
	SiO_3	1,266
	SiO_4	1,533
	Магний	
$Mg_2P_2O_7$	Mg	0,218
	MgO	0,362
	$MgCO_3$	0,757

Дано	Ищется	Коэффициент перевода	Дано	Ищется	Коэффициент перевода
$MgSO_4$	Mg	0,202		SO_3	0,343
	MgO	0,335		SO_4	0,411
	$MgCO_3$	0,700		H_2SO_4	0,420
MgO	Mg	0,603			
	$MgCO_3$	2,019	**Углерод**		
			CO_2	C	0,273
Марганец				CO_3	1,364
Mn_3O_4	Mn	0,720	$CaCO_3$	C	0,120
	MnO	0,930		CO_2	0,440
	MnO_2	1,140		CO_3	0,600
Натрий			**Фосфор**		
NaCl	Na	0,393	$Mg_2P_2O_7$	P	0,279
	Na_2O	0,530		PO_4	0,853
	Na_2CO_3	0,907		P_2O_5	0,638
	$NaHCO_3$	1,437	$(NH_4)_3PO_4$.	P	0,0165
Cl	NaCl	1,649	. $12\,MoO_3$	PO_4	0,0506
				P_2O_5	0,0378
Сера			$P_2O_5\ 24\,MoO_3$	P	0,0173
$BaSO_4$	S	0,137		PO_4	0,0528
	SO_2	0,274		P_2O_5	0,0395

ТАБЛИЦА Ш.

Количество вещества в 1 литре нормального раствора, т.-е. эквивалентный вес.

Название вещества	Формула	Атомный или молекуляр. вес	Эквивалентный вес
Азотная кислота	HNO_3	63,02	63,02
Азотистая кислота	HNO_2	47,02	47,02
Алюминий	Al	26,97	8,99
Алюминия гидрат окисн . . .	$Al(OH)_3$	77,99	26,00

Название вещества	Формула	Атомный или молекуляр. вес	Эквивалентный вес
Алюминия квасцы аммои. . .	$AlNH_4(SO_4)_2.12\,aq$	453,40	113,45
Алюминия квасцы калиевые .	$AlK\,SO_4).12\,aq$	474,45	118,61
Алюминия квасцы натриевые .	$AlNa(SO_4).12\,aq$	458,35	114,59
Алюминия окись	Al_2O_3	101,94	33,98
Алюминий хлористый	$AlCl_3$	133,35	44,45
Аммиак	NH_3	17,03	17,03
Аммоний	NH_4	18,04	18,04
Аммоний азотнокислый . . .	NH_4NO_3	80,05	80,05
Аммоний сернокислый . . .	$(NH_4)_2SO_4$	132,15	66,08
Аммоний уксуснокислый . . .	$NH_4C_2H_3O_2$	80,08	80,08
Аммоний фосфорнокислый . .	$(NH_4)_3PO_4$	149,17	49,72
Аммоний хлористый	NH_4Cl	53,50	53,50
Аммоний щавелевокислый . .	$C_2O_4(NH_4)_2$	106,05	53,03
„ „ . .	$C_2O_4(NH_4)_2.aq$	124,06	62,03
Барий	Ba	137,4	68,7
Бария гидроокись	$Ba(OH)_2$	171,4	85,7.
Барня окись	BaO	153,4	76,7
Барий углекислый	$BaCO_3$	197,4	98,7
Барий хлористый	$BaCl_2$	208,3	104,2
„ „	$BaCl_2.2\,aq$	244,4	122,2
Железо	Fe	55,84	18,61
Железа закись	FeO	71,84	35,92
Железа окись	Fe_2O_3	159,68	26,61
Железа сериокислая закись (соль Мора)	$Fe(NH_4)_2(SO_4)_2+2\,aq$	392,16	98,04
Железа сернокислая окись . .	$Fe_2(SO_4)_3$	399,89	66,65
Иод	J	126,92	126,92
Иодистый водород	HJ	127,03	127,03
Калий	K	39,10	39,10
Калий азотнокислый . . .	KNO_3	101,11	101.11
Калий азотистокислый	KNO_2	85,11	85,11
Калий виннокислый	$C_4H_4O_6K_2$	226,23	113,12
Калии двувиниокислый . .	$C_4H_4O_6HK$	188,14	188,14
Калия гидроокись	KOH	56,11	56,11

Название вещества	Формула	Атомный или молекулярн. вес	Эквивалентный вес
Калия окись	K_2O	94,20	47,10
Калий сернокислый	K_2SO_4	174,24	87,12
Калий сернокислый кислый .	$KHSO_4$	136,18	68,09
Калий железоцианистый . . .	K_3FeCy_6	329,19	109,73
Калий железистоцианистый .	K_4FeCy_6 3 aq	422.34	105,59
„ „ . . .	K_4FeCy_6	368,29	92,07
Калий иодистый	KJ	166,02	166,02
Калий маргацевокислый . .	$KMnO_4$	158,03	как окислит. 31,61
Калий углекислый	K_2CO_3	138,20	69,10
„ „	$K_2CO_3 \cdot 2$ aq	174,23	83,12
Калий двууглекислый	$KHCO_3$	100,11	50,06
Калий фосфорнокислый (перв).	KH_2PO_4	136,16	45,39
Калий фосфорнокислый (втор.)	K_2HPO_4	174,25	58,08
Калий фосфорнокислый (трет.)	K_3PO_4	212,34	70,78
Калий хлористый	KCl	74,56	74,56
Калий хлориокислый	$KClO_4$	138,56	138,56
Калий хлорноватокислый . .	$KClO_3$	122,56	122,56
Калий хлороплатинат	K_2PtCl_6	486,16	243,08
Калий хромовокислый	K_2CrO_4	194,21	97,11
Калий двухромовокислый . .	$K_2Cr_2O_7$	294.20	49,03
Кальций	Ca	40,07	20,04
Кальций азотнокислый . . .	$Ca(NO_3)_2$	164,09	82,05
„ „ . . .	$Ca(NO_3)_2 \cdot 4$ aq	236,13	118,07
Кальций гидроокись	$Ca(OH)_2$	74,09	37,05
Кальций окись	CaO	56,07	28,04
Кальций сернокислый	$CaSO_4$	136,14	68,07
„ „	$CaSO_4 \cdot 2$ aq	172,16	86.08
Кальций углекислый	$CaCO_3$	100,07	50,04
Кальций двууглекислый . . .	$Ca(HCO_3)_2$	162,09	81,05
Кальций хлористый	$CaCl_2$	110,99	55,50
„ „	$CaCl_2 \cdot 6$ aq	219,09	109,55
Кальций щавелевокислый . .	CaC_2O_4	128,07	64,04
Кобальт	Co	58,97	29,49

Название вещества	Формула	Атомный или молекулярн. вес	Эквивалентный вес
Кобальт-калий азотистокисл.	$CoK_3(NO_2)_6$	434,30	72,38
Кобальт-калий азотистокисл.	$CoK_3(NO_2)_6 \cdot aq$	452,32	75,39
Кобальт-калий-иатрий азотистокислый	$CoK_2Na(NO_2)_6$	436,23	72,71
Кобальт-калий-натрий азотистокислый	$CoKNa_2(NO_2)_6$	420,13	70,02
Кобальт-натрий азотистокисл.	$CoNa_3(NO_2)_6$	395,01	65,84
» » »	$CoNa_3(NO_2)_6 \cdot {}^1/_2\,aq$	404,02	67,34
Лнтий	Li	6,94	6,94
Лития гидроокись	LiOH	23,95	23,95
Лития окись	Li_2O	29,88	16,94
Литий углекислый	Li_2CO_3	73,88	34,94
Литий хлористый	LiCl	42,40	42,40
Магний	Mg	24,32	12,16
Магний азотнокислый	$Mg(NO_3)_2$	148,33	74,17
» »	$Mg(NO_3)_2 \cdot 6\,aq$	256,43	178,22
Магния гидроокись	$Mg(OH)_2$	58,34	29,17
Магния окись	MgO	40,32	20,16
Магний сернокислый	$MgSO_4$	120,39	60,20
» »	$MgSO_4 \cdot 7\,aq$	246,50	123,25
Магний углекислый	$MgCO_3$	84,32	42,16
» »	$MgCO_3 \cdot 3\,aq$	138,37	69,19
Магний-аммоний фосфориокислый	$MgNH_4PO_4$	137,40	45,80
Магний-аммоний фосфориокислый	$MgNH_4PO_4 \cdot 6\,aq$	245,50	81,83
Магний хлористый	$MgCl_2$	95,24	47,62
» »	$MgCl_2 \cdot 6\,H_2O$	203,34	101,67
Натрий	Na	23,0	23,00
Натрий азотнокислый	$NaNO_3$	85,01	85,01
Натрий азотистокислый	$NaNO_2$	69,01	69,01
Натрия гидроокись	NaOH	40,01	40,01
Натрия окись	Na_2O	62,00	31,00
Натрий сериокислый	Na_2SO_4	142,07	71,04
» »	$Na_2SO_4 \cdot 10\,aq$	322,23	161,12

Название вещества	Формула	Атомный или молекуляр. вес	Эквивалентный вес
Натрий сернокислый кислый	$NaHSO_4$	120,08	60,04
Натрий сернокислый кислый .	$NaHSO_4 \cdot aq$	138,09	69,05
Натрий сернистокислый . . .	Na_2SO_3	126,07	63,04
„ „ . . .	$Na_2SO_3 \cdot 7\,aq$	252,18	126,09
Натрий серноватистокислый .	$Na_2S_2O_3$	158,14	158,4 (для иодометр.)
„ „ .	$Na_2S_2O_3\ 5\,aq$	248,22	248,22 (для иодометр.)
Натрий углекислый	Na_2CO_3	106,00	53,00
„ „	$Na_2CO_2 \cdot 10a\,q$	286,16	143,08
Натрий двууглекислый	$NaHCO_3$	84,01	42,0
Натрий фосфорнокислый (перв.)	NaH_2PO_4	120,06	40,02
„ „ .	$NaH_2PO_4\ aq$	138,07	46,02
Натрий фосфорнокислый (втор.)	Na_2HPO_4	142,05	47,35
„ „	$Na_2HPO_4\ 12\,aq$	358,24	119,41
Натрий фосфорнокислый (трет.)	Na_3PO_4	164,04	54,68
„ „ .	$Na_3PO_4 \cdot 12\,aq$	380,23	126,74
Натрий хлористый	$NaCl$	58,46	58,46
Натрий хлороплатинат . .	Na_2PtCl_6	453,96	226,98
„ „ . . .	$Na_2PtCl_6 \cdot 6\,aq$	562,06	281,03
Натрий уксусиокислый . . .	$NaC_2H_3O_3$	82,03	82,03
„ „ . . .	$NaC_2H_3O_3 \cdot 3\,aq$	136,06	136,06
Платина	Pt	195,2	—
Платина хлориая	$PtCl_4$	337,04	—
„ „	$PtCl_4\ 5\,aq$	427,12	—
Платиново-хлористоводородная кислота	H_2PtCl_6	409,97	—
Серная кислота	H_2SO_4	98,09	49,05
Серный ангидрид	SO_3	80,07	40,04
Сернистая кислота	H_2SO_3	82,09	41,05
Сернистый ангидрид	SO_2	64,07	32,04
Серебро	Ag	107,88	107,88
Серебро азотнокислое . . .	$AgNO_3$	169,89	169,89
„ азотистокислое . . .	$AgNO_2$	153,89	153,89
„ сернокислое . . .	Ag_2SO_4	311,83	155,92

Название вещества	Формула	Атомный или молекулярн. вес	Эквивалентный вес
Серебро сернистокислое . . .	Ag_2SO_3	295,83	147,92
Серебро хлористое	AgCl	143,34	143,34
Уксусная кислота	CH_3CO_2H	60,03	60,03
Уранил уксуснокислый . .	$UO_2(C_2H_3O_2)_2 \cdot 2aq$	424,58	212,29
Уранил уксуснокислый . . .	$UO_2(C_2H_3O_2)_2$	392,56	196,28
Уранил-цинк уксуснокислый .	$(UO_2)_3Zn \cdot (CH_3COO)_8$	1361,09	170,14
Уранил-цинк-натрий уксуснокислый	$(UO_2)_3ZnNa \cdot (CH_3COO)_9 \cdot 6H_2O$	1551,21	172,36
Фосфорная кислота	H_3PO_4	98,06	36,02
Фосфорный ангидрид	P_2O_5	142,08	23,68
Хлористоводородная кислота .	HCl	36,47	36,47
Щавелевая кислота	CO_2HCO_2H	90,03	45,02
„ „	$CO_2HCO_2H \cdot 2aq$	126,05	63,03

ТАБЛИЦА IV.

Удельный вес (15°/4°) и нормальность растворов некоторых кислот и щелочей.

(по Kuster'y, из Kolthoff'a, Die Massanalyse, II, стр. 72).

Удельный вес	HCl	H_2SO_4	KOH	NaOH	Удельный вес	NH_3
1.010	0.593	0.324	0.213	0.239	0.995	0.666
1 020	1.155	0.634	0.413	0.464	0.990	1.224
1.030	1.737	0 951	0.616	0.700	0.985	1.934
1.040	2.328	1 264	0.822	0.939	0 980	2.637
1.050	2.929	1 578	1.032	1.182	0.975	3.343
1.060	3.544	1.896	1.246	1.431	0.970	4.043
1.070	4.158	2.223	1.462	1.684	0.965	4.740
1.080	4.784	2.555	1.682	1.942	0.960	5 453
1.090	5.414	2.887	1.903	2.205	0.955	6.208
1.100	6.037	3.219	2.128	2.472	0 950	6.966
1.110	6.673	3.556	2.356	2.744	0.945	7.722
1.120	7.317	3.885	2.586	3.021	0.940	8.480
1.130	7.981	4.219	2.819	3 302	0 935	9.251
1.140	8.648	4.559	3.046	3.588	0.930	10.03
1.150	9.327	4.903	3.292	3.878	0.925	10.81

Удельный вес	HCl	H_2SO_4	KOH	NaOH	Удельный вес	NH_3
1.160	10.03	5.249	3.532	4.173	0.920	11.59
1.170	10.74	5.60	3.778	4.472	0.915	12.39
1.180	11.45	5.958	4.023	4.776	0.910	13.19
1.190	12.15	6.319	4.272	5.084	0.905	13.99
2.000	12.87	6.685	4.524	5.397	0.900	14.80
2.210	—	7.052	4.776	5.714	0.895	15.61
2.220	—	7.424	5.030	6.039	0.890	16.42
2.230	—	7.803	5.288	6.365	0.885	17.30
2.240	—	8.162	5.550	6.693	0.880	18.26
2.250	—	8.521	5.811	7.032	—	—
2.260	—	8.882	6.075	7.375	—	—
2.270	—	9.248	6.341	7.722	—	—
2.280	—	9.623	6.609	8.078	—	—
2.290	—	10.00	6.882	8.432	—	—
3.000	—	10.39	7.153	8.795	—	—
3.001	—	10.76	7.423	9.166	—	—
3.002	—	11.17	7.704	9.542	—	—
3.003	—	11.57	7.981	9.921	—	—
3.004	—	11,95	8.264	10.309	—	—
3.005	—	12.34	8.547	10.704	—	—

ТАБЛИЦА V.

Удельный вес и содержание HCl водных растворов соляной кислоты при 15°/4°.

(по Lunge и Marchlewski).

Удельный вес	Содержание HCl в г		Удельный вес	Содержание HCl в г		Удельный вес	Содержание HCl в г	
	в 100 г раствора	в 1000 к. см раствора		в 100 г раствора	в 1000 к. см раствора		в 100 г раствора	в 1000 к. см раствора
1,000	0,16	1,6	1,075	15,16	163	1,145	28,61	328
1,005	1.15	12	1,080	16,15	174	1,150	29,57	340
1,010	2,14	22	1,085	17,13	186	1,152	29,95	345
1,015	3,12	32	1,090	18,11	197	1,155	30,55	353
1,020	4,13	42	1,095	19,06	209	1,160	31,52	366
1,025	5,15	53	1,100	20,01	220	1,163	32,10	373
1,030	6,15	63	1,105	20,97	232	1,165	32,49	379
1,035	7,15	74	1,110	21,92	243	1,170	33,46	391
1,040	8,16	85	1,115	22,86	255	1,171	33,65	394
1,045	9,16	96	1,120	23,82	267	1,175	34,42	404
1,050	10,17	107	1,125	24.78	279	1,180	35,39	418
1,055	11,18	118	1,130	25,75	291	1,185	36,31	430
1,060	12,19	129	1,135	26,70	302	1,190	37,23	443
1,065	13,19	140	1,140	27,66	315	1,195	38,16	456
1,070	14,17	152	1,1425	28,14	321	1,200	39,11	469

ТАБЛИЦА VI

Удельный вес и содержание HNO_3 водных растворов азотной кислоты при 15°/4°.

(По Lunge и Rey)

Удельный вес	Содержание HNO_3 в г		Удельный вес	Содержание HNO_3 в г		Удельный вес	Содержание HNO_3 в г	
	В 100 г раствора	В 1000 к. см раствора		В 100 г раствора	В 1000 к. см раствора		В 100 г раствора	В 1000 к. см раствора
1,000	0,10	1	1,140	23,31	266	1,280	44,41	568
1,005	1,00	10	1,145	24,08	276	1,285	45,18	581
1,010	1,90	19	1,150	24,84	286	1,290	45,95	593
1,015	2,80	28	1,155	25,60	296	1,295	46,72	605
1,020	3,70	38	1,160	26,36	306	1,300	47,49	617
1,025	4,60	47	1,165	27,12	316	1,305	48,26	630
1,030	5,50	57	1,170	27,88	326	1,310	49,07	643
1,035	6,38	66	1,175	28,63	336	1,315	49,89	656
1,040	7,26	75	1,180	29,38	347	1,320	50,71	669
1,045	8,13	85	1,185	30,13	357	1,325	51,53	683
1,050	8,99	94	1,190	30,88	367	1,330	52,37	697
1,055	9,84	104	1,195	31,62	378	1,3325	52,80	704
1,060	10,68	113	1,200	32,36	388	1,335	53,22	710
1,065	11,51	123	1,205	33,09	399	1,340	54,07	725
1,070	12,33	132	1,210	33,82	409	1,345	54,93	739
1,075	13,15	141	1,215	34,55	420	1,350	55,79	753
1,080	13,95	151	1,220	35,28	430	1,355	56,66	768
1,085	14,74	160	1,225	36,03	441	1,360	57,57	783
1,090	15,53	169	1,230	36,78	452	1,365	58,48	798
1,095	16,32	179	1,235	37,53	463	1,370	59,39	814
1,100	17,11	188	1,240	38,29	475	1,375	60,30	829
1,105	17,89	198	1,245	39,05	486	1,380	61,27	846
1,110	18,67	207	1,250	39,82	498	1,3833	61,92	857
1,115	19,45	217	1,255	40,58	509	1,385	62,24	862
1,120	20,23	227	1,260	41,34	521	1,390	63,23	879
1,125	21.00	236	1,265	42,10	533	1,395	64,25	896
1,130	21.77	246	1,270	42,87	544	1,400	65,30	914
1,135	22,54	256	1,275	43,64	556	—	—	—

ТАБЛИЦА VII.

Удельный вес и содержание H_2SO_4 водных растворов серной кислоты при 15°/4°.

(По Lunge, Isler'y и Naef'y).

Удельный вес	Содержание H_2SO_4 в г		Удельный вес	Содержание H_2SO_4 в г		Удельный вес	Содержание H_2SO_4 в г	
	в 100 г раствора	в 1000 к. см раствора		в 100 г раствора	в 1000 к. см раствора		в 100 г раствора	в 1000 к. см раствора
1,000	0,09	1	1,145	20,26	231	1,290	38,03	490
1,005	0,95	9	1,150	20,91	239	1,295	38,61	500
1,010	1,57	16	1,155	21,55	248	1,300	39,19	510
1,015	2,30	23	1,160	22,19	257	1,305	39,77	519
1,020	3,03	31	1,165	22,83	266	1,310	40,35	529
1,025	3,76	39	1,170	23,47	275	1,315	40,93	538
1,030	4,49	46	1,175	24,12	283	1,320	41,50	548
1,035	5,23	54	1,180	24,76	292	1,325	42,08	557
1,040	5,96	62	1,185	25,40	301	1,330	42,66	567
1,045	6,67	71	1,190	26,04	310	1,335	43,20	577
1,050	7,37	77	1,195	26,68	319	1,340	43,74	586
1,055	8,07	85	1,200	27,32	328	1,345	44,28	596
1,060	8,77	93	1,205	27,95	337	1,350	44,82	605
1,065	9,47	102	1,210	28,58	346	1,355	45,35	614
1,070	10,19	109	1,215	29,21	355	1,360	45,88	624
1,075	10,90	117	1,220	29,84	364	1,365	46,41	633
1,080	11,60	125	1,225	30,48	373	1,370	46,94	643
1,085	12,30	133	1,230	31,11	382	1,375	47,47	653
1,090	12,99	142	1,235	31,70	391	1,380	48,00	662
1,095	13,67	150	1,240	32,28	400	1,385	48,53	672
1,100	14,35	158	1,245	32,86	409	1,390	49,06	682
1,105	15,03	166	1,250	33,43	418	1,395	49,59	692
1,110	15,71	175	1,255	34,00	426	1,400	50,11	702
1,115	16,36	183	1,260	34,57	435	1,405	50,63	711
1,120	17,01	191	1,265	35,14	444	1,410	51,15	721
1,125	17,66	199	1,270	35,71	454	1,415	51,66	730
1,130	18,31	207	1,275	36,29	462	1,420	52,15	740
1,135	18,96	215	1,280	36,87	472	1,425	52,63	750
1,140	19,61	223	1,285	37,45	481	1,430	53,11	759

Удельный вес	Содержание H_2SO_4 в г		Удельный вес	Содержание H_2SO_4 в г		Удельный вес	Содержание H_2SO_4 в г	
	в 100 г раствора	в 1000 к. см раствора		в 100 г раствора	в 1000 к. см раствора		в 100 г раствора	в 1000 к. см раствора
1,435	53,59	769	1,600	68,70	1.099	1,765	83,01	1.465
1,440	54,07	779	1,605	69,13	1.110	1,770	83,51	1.478
1,445	54,55	789	1,610	69,56	1.120	1,775	84,02	1.491
1,450	55,03	798	1,615	70,00	1.131	1,780	84,50	1.504
1,455	55,50	808	1,620	70,42	1 141	1,785	85,10	1 519
1,460	55,97	817	1,625	70,85	1.151	1,790	85,70	1.534
1,465	56,43	827	1,630	71,27	1 162	1,795	86.30	1 549
1,470	56,90	837	1,635	71,70	1.172	1,800	86,92	1.564
1,475	57,37	846	1,640	72,12	1.182	1,805	87,60	1.581
1,480	57,83	856	1,645	72,55	1 193	1,810	88,30	1 598
1,485	58,28	865	1,650	72,96	1.204	1,815	89,16	1.618
1,490	58,74	876	1,655	73,40	1 215	1,820	90,05	1.639
1,495	59,22	885	1,660	73,81	1.225	1,821	90,20	1.643
1,500	59,70	896	1,665	74,24	1.230	1,822	90,40	1 647
1,505	60,18	906	1,670	74,66	1.246	1,823	90,60	1.651
1,510	60,65	916	1,675	75,08	1.259	1,824	90,80	1.656
1,515	61,12	926	1,680	75,50	1.268	1,825	91,00	1.661
1,520	61,59	936	1,685	75,94	1.278	1,826	91,25	1.666
1,525	62,06	946	1,690	76,38	1.289	1,827	91,50	1.671
1,530	62,53	957	1,695	76,76	1.301	1,828	91,70	1 676
1,535	63,00	967	1,700	77,17	1.312	1,829	91,90	1.681
1,540	63,43	977	1,705	77,60	1.323	1,830	92,10	1 685
1,545	63,85	987	1,710	78,04	1.334	1,831	92,43	1.692
1,550	64,26	996	1,715	78,48	1.346	1,832	92,70	1.698
1,555	64,67	1 006	1,720	78,92	1.357	1,833	92,97	1.704
1,560	65,20	1.017	1,725	79,36	1.369	1,834	93,25	1.710
1,565	65,65	1.027	1,730	79,80	1.381	1,835	93,56	1.717
1,570	66,09	1.038	1,735	80,24	1.392	1,836	93,80	1 722
1,575	66,53	1.048	1,740	80,68	1.404	1,837	94,25	1.730
1,580	66,95	1.058	1,745	81,12	1.416	1,838	94,60	1.739
1,585	67,40	1.068	1,750	81,56	1.427	1,839	95,00	1.748
1,590	67,83	1.078	1,755	82,00	1 439	1,840	95,60	1.759
1,595	68,26	1.089	1,760	82,44	1.451	—	—	—

ТАБЛИЦА VIII.

Удельный вес и содержание NH_3 водиых растворов аммиака при 15°/15°.

(По Lunge и Wiernik).

Удельный вес	Седержание NH_3 в г		Удельный вес	Содержание NH_3 в г		Удельный вес	Содержание NH_3 в г	
	в 100 г раствора	в 1000 к. см раствора		в 100 г раствора	в 1000 к. см раствора		в 100 г раствора	в 1000 к. см раствора
1,000	0,00	0,0	0,958	10,47	100,2	0,920	21,75	199,9
0,998	0,45	4,5	0,954	11,60	110,6	0.914	23,68	216,2
0,996	0,91	9,1	0,952	12,17	115,8	0,910	24,99	227,2
0,994	1,37	13,6	0,950	12,74	120,9	0,908	25,65	232,7
0,992	1,84	18,2	0,948	13,31	126,1	0,906	26,31	238,2
0,990	2,31	22,8	0,946	13,88	131,2	0,904	26,98	243,7
0,986	3,30	32,5	0,944	14,46	136,4	0,902	27,65	249,2
0,982	4,30	42,2	0,942	15,04	141,4	0,900	28,33	254,7
0,980	4,80	47,0	0,940	15,63	146,8	0,898	29,01	260,3
0,974	6,30	61,3	0,938	16,22	152,0	0,894	30,37	271,3
0,970	7,31	70,8	0,936	16,82	157,3	0,892	31,05	276,7
0,968	7,82	75,6	0,934	17,42	162,6	0,890	31,75	282,3
0,966	8,33	80,4	0,932	18,03	167,9	0,888	32,50	288,3
0,964	8,84	85,1	0,930	18,64	173,2	0,886	33,25	294,3
0,962	9,37	90,1	0,926	19,87	183,8	0,884	34,10	301,2
0,960	9,91	95,1	0,922	21,12	194,6	0,882	34,95	308,0

ТАБЛИЦА IX

Удельный вес и содержание КОН водных растворов едкого кали при 15°.

(по Lunge)

Удельный вес	Содержание КОН в г		Удельный вес	Содержание КОН в г		Удельный вес	Содержание КОН в г	
	в 100 г раствора	в 1000 см³ раствора		в 100 г раствора	в 1000 см³ раствора		в 100 г раствора	в 1000 см³ раствора
1,007	0,9	9	1,162	18,6	216	1,370	36,9	506
1,014	1,7	17	1,171	19,5	228	1,383	37,8	522
1,022	2,6	26	1,180	20,5	242	1,397	38,9	543
1,029	3,5	36	1,190	21,4	255	1,410	39,9	563
1,037	4,5	46	1,200	22,4	269	1,424	40,9	582
1 045	5,6	58	1,210	23,3	282	1,438	42,1	605
1,052	6,4	67	1,220	24,2	295	1,453	43,4	631
1,060	7,4	78	1,231	25,1	309	1,468	44,6	655
1,067	8,2	88	1,241	26,1	324	1,483	45,8	679
1,075	9,2	99	1,252	27,0	338	1,498	47,1	706
1,083	10,1	109	1,263	28,0	353	1,514	48,3	731
1,091	10,9	119	1,274	28,9	368	1,530	49,4	756
1,100	12,0	132	1,285	29,8	385	1,546	50,6	779
1,108	12,9	143	1,297	30,7	398	1,563	51,9	811
1,116	13,8	153	1,308	31,8	416	1,580	53,2	840
1,125	14,8	167	1,320	32,7	432	1,597	54,5	870
1,134	15,7	178	1,332	33,7	449	1,615	55,9	902
1,142	16,5	188	1,345	34,9	469	1,634	57,5	940
1,152	17,6	203	1,357	35,9	487			

ТАБЛИЦА X.

Удельный вес и содержание NaOH водных растворов едкого ватра при 15°

(по Lunge).

Удельный вес	Содержание NaOH в г		Удельный вес	Содержание NaOH в г		Удельный вес	Содержание NaOH в г	
	в 100 г раствора	в 1000 к. см раствора		в 100 г раствора	в 1000 к. см раствора		в 100 г раствора	в 1000 к. см раствора
1,007	0,59	6,0	1,142	12,69	145,0	1,320	28,83	380,6
1,014	1,20	12,0	1,152	13,50	155,5	1,332	30,00	399,6
1,022	1,85	18,9	1,162	14,35	166,7	1,345	31,20	419,6
1,029	2,50	25,7	1,171	15,15	177,4	1,357	32,50	441,0
1,036	3,15	32,6	1,180	16,00	188,8	1,370	33,73	462,1
1,045	3,79	39,6	1,190	16,91	201,2	1,383	35,00	484,1
1,052	4,50	47,3	1,200	17,81	213,7	1,397	36,36	507,9
1,060	5,20	55,0	1,210	18,71	226,4	1,410	37,65	530,9
1,067	5,86	62,5	1,220	19,65	239,7	1,424	39,06	556,2
1,075	6,58	70,7	1,231	20,60	253,6	1,438	40,47	582,0
1,083	7,30	79,1	1,241	21,55	267,4	1,453	42,02	610,6
1,091	8,07	88,0	1,252	22,50	281,7	1,468	43,58	639,8
1,100	8,78	96,6	1,263	23,50	296,8	1,483	45,16	669,7
1,108	9,50	105,3	1,274	24,48	311,9	1,498	46,73	700,0
1,116	10,30	114,9	1,285	25,50	327,7	1,514	48,41	732,9
1,125	11,06	124,4	1,297	26,58	344,7	1,530	50,10	766,5
1,134	11,90	134,9	1,308	27,65	361,7	—	—	—

ОГЛАВЛЕНИЕ.

Стр.

Предисловие 3

Глава I. **Подготовка почвы к лабораторному исследованию** 5

Взятие среднего образца и растирание почвы 5

Определение гигроскопической воды в почве и влажности почвы 10

1. Определение гигроскопической воды высушиванием почвы помощью нагревания 11

2. Определение гигроскопической воды высушиванием почвы над водоотнимающими веществами 14

3. Определение влажности почвы по способу Mitscherlich'a 15

4. Карбидный метод определения воды в почве 16

весовой метод 17

газометрический метод 18

Определение наибольшей гигроскопичности почвы 19

1. Определение наибольшей гигроскопичности почвы по способу Богданова 19

2. Определение наибольшей гигроскопичности почвы по способу Mitscherlich'a 20

Определение влажности почвы 22

высушиванием 22

пикиометрическим способом 22

Глава II. **Валовой анализ почвы** 24

Подготовка почвы к валовому анализу 25

А. Определение главных составных частей почвы 26

1. Потеря от прокаливания почвы и общее содержание в почве минеральных веществ 26

в присутствии углесолей щелочно-земельных металлов . 27

в присутствии хлористых солей 29

в лодочке после определения гумуса по Густавсону . . 30

1. Определение углекислоты почвенных карбонатов 31

a) Весовое определение углекислоты 31

b) Объемное определение углекислоты 37

c) Газометрическое определение углекислоты почвенных карбоиатов 38

Стр.

Способ M. Passon'a 39
2. Определение карбонатов 40
посредством предварительного их растворения 42
посредством предварительного разложения углекислого магния 43
Таблица для перевода процентного содержания в почве карбоиатов на площадь 44
3. Определение гумуса в почве 44
a) Методы определения органического углерода в почве . . 46
Метод сухого сжигания гумуса по Густавсону 46
Метод мокрого сжигания гумуса по Кнопу 50
Метод мокрого сжигания гумуса по Колленсу в модификации Запрометова 54
b) Определение окисляемости гумуса 57
Метод Ищерекова 57
Модификация метода Ищерекова 59
Метод Шмука определения окисляемости органического вещества почвы двухромовокислым калием 63
Способ Schollenberger'a быстрого определения приблизительного содержания гумуса в почве сжиганием хромовой кислотой . 64
c) Определение степени гумификации органического вещества почвы 65
Метод Robinson'a и Jones'a 66
d) Непосредственное определение гумуса в почве 68
Метод Robinson'a 68
4 Определение общего азота в почве 71
Определение азота по способу Kjeldahl'я 71
Приготовление растворов метил-оравжа, метил-рот, лакмоида и конго 75
Модификации метода Kjeldahl'я 76
Применение борной кислоты для улавливания аммиака по Winkler'y 77
Определение азота в малом количестве вещества. Микро-Кильдаль по Pregl'ю 78
Объемное определение 80
Колориметрическое определение 82
Метод Chouchak'a и Pouget для определения общего азота в почве 82
5. Химически-связанная вода 83
B. Минеральный валовой анализ почвы . . 83
Разложение почвы фтористоводородной кислотой 84
в присутствии серной кислоты 85
в присутствии соляной кислоты 88
Анализ раствора, полученного разложением почвы фтористоводородной кислотой 89
I. Определенне фосфорной кислоты 90
1 Определение фосфорной кислоты методом двойного осаждения 90

Стр

Приготовление молибденовой жидкости 90
Приготовление магнезиальной микстуры 92
2 Объемное определение фосфорной кислоты по Nyssens'y . 94
Приготовление лимоннокислого аммония по Petermann'y . . 96
3. Определение фосфорной кислоты в виде фосфорномолибденовокислого аммония по Lorenz'y 96
Определение железа, алюминия, марганца, кальция и магния 100
II. Определение суммы полуторных окислов двойным осаждением 100
осаждение в виде основных уксуснокислых солей . . 100
осаждение аммиаком 104
III. Методы определения железа 105
1. Определение железа титрованием марганцевокислым калием закиси железа в сернокислом растворе 105
Восстановление окиси железа в закись цинком 105
Приготовление титрованного раствора марганцевокислого калия 107
Восстановление окиси железа в закись металлическим серебром по Hoenig'y 109
Восстановление окиси железа в закись амальгамой кадмия . 110
Восстановление окиси железа в закись хлористым оловом по Zimmermann'y и Reingardt'y 110
Титрование марганцевокислым калием закиси железа в солянокислом растворе по Zimmermann'y-Reingardt'y 111
2. Определение закиси железа титрованием раствором четырехвалентного сернокислого церия 111
Приготовление сернокислого церия 112
Установка титра раствора сернокислого церия 113
Титрование соли закиси железа сернокислым церием . . . 114
3. Объемное определение закиси железа посредством иноватокислого калия 114
первая модификация 114
вторая модификация 115
4 Иодометрический метод определения железа 116
5. Определение железа титрованием окиси хлористым оловом в присутствии метиленблау 117
6. Определение окисного железа титрованием хлористым оловом по Фрезениусу 118
7. Определение окисного железа титрованием треххлористым титаном по Knecht'y и Hibbert 120
IV. Методы определения алюминия 120
1. Определение алюминия по разности 120
2. Отделение алюминия от железа и определение алюминия помощью смеси хлористого ацетила и ацетона 121
3. Разделение алюминия и железа помощью эфира 121
Анализ фильтрата от уксуснокислых солей алюминия и железа. Определение марганца, кальция и магния 123

Стр.

V. Методы определения марганца 123
1. Весовой способ определения марганца окислением бромом 123
2. Колориметрический метод определения марганца по Horvàth'y 124
VI. Методы определения кальция 126
1. Весовое определение кальция 127
в виде окиси кальция 128
в виде щавелевокислого кальция 128
в виде углекислого кальция 128
2. Объемный метод определения кальция 129
титрованием раствором марганцовокислого калия 129
титрованием раствором четырехвалентного сернокислого церия 130
VII. Методы определения магния 131
1. Весовой метод определения магния осаждением фосфорнокислым аммонием 131
2. Модификация весового метода определения магния по Schmitz'y 132
3. Объемный метод определения магния 133
4. Определение кальция и магния титрованием в одном и том же растворе по Fox'y 133
Определение серной кислоты и щелочных металлов 134
VIII. Определение серной кислоты в виде сернокислого бария 135
Определение щелочных металлов 137
Определение суммы хлоридов щелочных металлов 138
Разделение калия и натрия в сумме их хлоридов 140
IX. Методы определения калия 141
1. Метод платиновохлористоводородной кислоты 141
2. Определение калия методом хлорной кислоты 144
Первая модификация метода хлорной кислоты 144
Вторая модификация метода хлорной кислоты 145
Третьи модификация метода хлорной кислоты. Определение натрия и лития 146
3. Определение калия методом винной кислоты 148
4. Объемный метод определения калия помощью кобальтнитритного реактива 149
X. Методы определения натрия 152
1. Метод Pellet'a 152
2. Метод Hill'я 152
3. Метод уксуснокислого цинк-уранила 153
4. Метод Smith'a 147
Непрямое определение калия и натрия в смеси их хлоридов известного веса 154
Разложение почвы сплавлением ее с углекислыми щелочами . 155
I. Приготовление сплава 155
Выделение и определение кремнекислоты из полученного сплава 157

Стр.

II. Анализ солянокислого раствора из сплава почвы 158
Определение серной кислоты 159
Определение фосфорной кислоты 159
Определение в сплаве алюминия, железа, марганца, кальция и магния 160
Разложение почвы спеканием ее с хлористым аммонием и углекислым кальцием для определения щелочных металлов по Smith'y 160
Производство спекания 161
Анализ фильтрата 162
Определение закиси железа разложением почвы фтористоводородной кислотой 163
1. Модификация Gooch-Cooke'a 165
2. Модификация Treadwell'a 166
3. Модификация Pratt-Hillebrand'a 167
4. Модификация Sarver'a 167

Глава III **Определение в почвах лития, рубидия, цезия, титана, циркония и ванадия** 169
I. Определение лития 170
1. Определение лития после выделения калия в виде хлороплатината 170
2. Определение лития по методу Smith'a 147
II. Определение рубидия (цезия) 172
1. Качественное определение 172
2. Количественное определение по Вернадскому и Ненадкевичу 173
3. Количественное определение по Robinson'y 174
III. Определение титана и циркония 174
1. Определение титана 175
Колориметрический способ Weller'a 175
Весовой метод Baskerville 176
Весовой метод Dittrich'a 176
Объемный метод Knecht'a 178
2. Определение циркония 179
IV. Определение ванадия, хрома, мышьяка и молибдена . . 180

Глава IV. **Солянокислая вытяжка** 181
I. Приготовление 10%-ой солянокислой вытяжки 183
Нагревание почвы с соляной кислотой 183
Фильтрация солянокислой вытяжки 184
Сжигание органических веществ и выделение кремнекислоты 185
II. Анализ солянокислой вытяжки 188
1. Определение фосфорной кислоты 188
Метод двойного осаждения 188
Объемный метод Nyssens'a 189
Метод Lorenz'a 189

Стр.

2. Определение железа, алюминия, марганца, кальция и магния 189
Осаждение суммы полуторных окислов в виде основных уксусвокислых солеи 189
Определение суммы полуторных окислов и фосфорной кислоты 190
Определение железа 190
Определение марганца 190
Определение кальция 191
Определение магния 191
Определенин серной кислоты 191
Определение щелочных металлов 192
III. Анализ остатка почвы после обработки ее соляной кислотой 192
1. Определение веса воздушно-сухого остатка 187
2. Определение потери от прокаливания остатка почвы и соцержания минеральных веществ в почве, нерастворимых в соляной кислоте 192
Првмер вычисления 193
3. Определение „цеолитной“ кремнекислоты 193
Содовый метод 193
Пример вычисления 19
Определение „цеолитной“ кремнекислоты по разности 196
Пример вычисления 197
Определение „цеолитнсй“ кремнекислоты методом 5%-го едкого калия 198

Глава V. **Исследование почвенного поглощающего комплекса** („гуматной“ и „цеолитной“ части почвы) 200
I. Определение поглощенных (обменных) основании (металлических катионов) в почве. 207
1. Влияние на вытеснение поглощенных оснований концентрации вытесняющей соли 210
2. Влияние объема вытеснителя 213
3. Влияние времени воздействия 216
Методы определения поглощенных (обменных) оснований . 219
1. Метод вытеснения аммонийным ионом 219
Модификация Шмука и Неговелова 221
Определенне вытесненных извести и магнезии 224
Определение вытесненных калия и натрия 225
2. Метод вытеснения ионом натрия по Hissink'y 230
Модификация Шмука 232
3. Метод иытеснения поглощенных оснований обработкой почвы спиртовым раствором хлористого бария по Magistad'y и Burgess'y 234
4. Метод вытеснения водородным ионом 236
5. Метод Kappen'a для определения общего количества поглощенных оснований в почве 238

Стр.

6. Специальный метод определения в почве поглощенного натрия 239
весовое определение вытесненного натрия 244
объемное определение вытесненного натрия 245
7 Определение поглощенного кальция обработкой почвы уксусной кислотой 249
II. Определение в почвах поглощенного водорода 250
Вступление в почвенный поглощающий комплекс водородного иона воды и образование почв, ненасыщенных основаниями 251
Разрушение водою поглощающего почвенного комплекса, ненасыщенного основаниями 254
Характеристика процесса оподзаливания с химической стороны 259
Методы определения поглощенного (обменного) водорода в почве 260
1. Определение поглощенного водорода вытеснением его катионом бария 260
2. Определение поглощенного водорода по методу Daikuhara-Kappen'a 264
3. Определение степени ненасыщенности почвы по Hissink'y 265
4. Определение максимального количества оснований, которое почва способна связать, по методу Gehring—Wehrmann'a . . . 269
5. Определение гидролитической кислотности по Kappen'y . 270
III. Способ выражения результатов определения в почве поглощенных катионов 272
IV. Определение емкости поглощения 274
1. Определение емкости поглощения почвы вычислением . . 275
2. Непосредственное определение емкости поглощения . . . 275
Насыщением почвы аммонием по Kelley 278
Определение емкости поглощения насыщением почвы барием по Бобко и Аскинази 279
Определение емкости поглощения насыщением почвы никелем по Шмуку 279
Вычисление степени насыщенности почвы тем или другим катионом 280
V. Определение аморфной кремнекислоты в почве 282
Метод 5%-го едкого калия 285
VI. Отделение органической части почвенного поглощающего комплекса от минеральной части 287
VII. Выделение из почвы обменных оснований электродиализом 290
1. Прибор Mattson'a для электродиализа в модификации Humfeld'a 299
2. Прибор Bradfield'a для электродиализа почвы 303

Стр.

Глава VI. Водные вытяжки 304

Различные виды действия воды на почвенные соединения (растворение, разрушение, гидролиз) 305

1. Влияние отношения между количествами почвы и воды на результаты, даваемые водными вытяжками 308

2. Влияние времени взаимодействия воды и почвы на результаты водной вытяжки 312

3. Результат последовательного действия воды на одну и ту же навеску почвы 313

Подготовка почвы для водных вытяжек . . . 318

Приготовление водной вытяжки 318

Анализ водной вытяжки 321

1. Общая сумма воднорастворимых веществ 322

2. Сумма воднорастворимых минеральных веществ 322

3. Определение хлор-иона в водных вытяжках 325

4. Определение кремнекислоты в водных вытяжках 327

5. Определение полуторных окислов в водных вытяжках . 327

6. Определение кальция в водных вытяжках 327

a) щавелевокислым методом 327

b) сульфатно-оксалатным методом 328

7. Определение серной кислоты 330

a) весовым методом в виде сернокислого бария 330

b) объемным методом помощью хлористого бензидина, по Raschig'y 331

c) объемным методом помощью хромовобариевой соли по Комаровскому 332

8. Определение щелочей 334

9. Определение растворимого гумуса 335

10. Определение нитратов газометрически 338

11. Определение аммиака 341

a) способ Schloesing'a 341

b) способ McLean'a и Robinson'a 342

Качественно-количественное определение в водных вытяжках кальция, хлора и серной кислоты 343

Определение реакции почвенных водных вытяжек 345

I. *Определение титровальной щелочности водной вытяжки* 346

1. Определение щелочности, вызываемой нормальными карбонатами, или количества иона CO_3 347

Приготовление раствора фенол-фталеина 347

2. Определение общей щелочности 348

Приготовление раствора метил-оранжа 348

3. Определение щелочности, вызываемой углекислыми щелочами 349

Вычисление на основании данных анализа различных видов щелочности 350

Стр.

Особенности определения щелочности в водных вытяжках из солонцов 351
II. *Определение титровальной кислотности в водной вытяжке* 352
1. Определение общей кислотности 352
2. Определение кислотности, вызываемой присутствием в водной вытяжке нелетучих свободных органических кислот и ненасыщенных соединений 353
3. Определение кислотности, вызываемой CO_2 353
Случай водной вытяжки кислой на фенол-фталеин и щелочной на метил-оранж 353
III. *Определение актуальной реакции водной вытяжки, или определение концентрации в вытяжке водородного и гидроксильного ионов* 355
Общее понятие 355
Таблица растворимости CO_2 в воде и величина pH в получаемых растворах 360
Таблица растворимости $CaCO_3$ в воде, содержащей CO_2, и величина pH в получаемых растворах 360
Колориметрическое определение pH помощью штандартных растворов 361
A. Метод буферных штандартных растворов Sörensen'a-Clark'a 361
Индикаторы для колориметрического определения pH по Sörensen'y-Clark'y 362
Буферные смеси 366
Буферные смеси для колориметрического определения pH по Sörensen'y 370
Буферные смеси Clark'a 370
Приготовление их 370
Таблицы их состава 373
Таблица буферных смесей McIlvaine'a 376
1. Определение pH в водных вытяжках по шкале Clark'a . 378
B. Метод Michaelis'a определения pH без буферных смесей при помощи одноцветных индикаторов 380
Общее понятие 380
Индикаторы Michaelis'a 386
2. Определение pH индикаторами Michaelis'a без цветовой шкалы 388
3. Определение pH индикаторами Michaelis'a при помощи цветовой шкалы 389
Приготовление шкалы Michaelis'a 389
Определение pH в исследуемой жидкости 390
C. Методы определения pH без буферных смесей при помощи двуцветных индикаторов 391
1. Метод Gillespie определения pH с помощью шкалы . . . 393
2. Метод Gillespie определения pH с помощью колориметра . 395
3. Определение pH при помощи аппарата Bjerrum'a 397

Стр.

Глава VII. **Колориметрический и нефелометрический анализ** 400
А. Общая часть 400
I. Колориметрия 400
Сравнение окраски методом цветовой шкалы 400
Сравнение окраски методом дублирования 401
Сравнение окраски методом разбавления 402
Сравнение окраски методом уравновешивания 403
Описание некоторых колориметров 405
Колориметр Вольфа 405
Колориметр Дюбоска 405
Диафонометр Кенига 405
Колориметр Доннана 406
Колориметр Kennicott-Campbell-Hurley 407
Колориметр White'a 409
Поляризационный колориметр Клюсса 411
Колориметр Yoe 413
Микроколориметр Kleinmann'a 413
Обесцвечивание водных вытяжек для колориметрии 416
II. Нефелометрия 417
Нефелометр Kleinmann'a 421
Колориметр-нефелометр Kober'a 423
В. Методы колометрического определения отдельных ионов 426
1) *Методы колориметрического определения иона аммония* 427
1. Определение аммония посредством реактива Несслера . . 427
Влияние кальция и магния на колориметрическое определение аммония реактивом Несслера 429
Влияние хлористых и сернокислых щелочей на то же определение 429
2. Определение аммония посредством фенола 430
Извлечение из почвы аммиака для колориметрического его определения 431
2) *Методы колориметрического определения иона калия* . 433
1. Определение калия восстановлением хлороплатината калин хлористым оловом 433
2. Определение калия действием на хлороплатинат калия иодистым калием 435
3) *Методы колориметрического определения иона магния* . 437
1. Определение магния по количеству фосфорной кислоты, связывающей его в соль NH_4MgPO_4 437
2. Определение магния в виде олеата 439
4) *Методы колориметрического определения окисного и закисного железа* 440
1. Определение окисного железа роданистым калием . . . 440
2. Определение окисного железа железисто-цианистым калием 441

Стр.

3 Определение закисного железа диметил-глиоксимом . . 442
4. Определение окисного железа ацетилацетоном 443
5. Определение закисного железа сернистым аммонием . . 444
6. Определение закисного железа помощью железосинеродистого калия 446
5) *Методы колориметрического определения марганца* . . 447
1. Определение марганца окислением его в марганцевую кислоту посредством перекиси свинца 447
2. Определение марганца окислением иодокислым калием . 448
3. Определение марганца окислением надсернокислым аммонием 448
6) *Методы колориметрического определения алюминия* . . 449
1. Метод F. A. Atack помощью ализарин-моносульфоновокислого натрия 449
2. Определение алюминия помощью аммонийной соли аурин-трикарбоксиловой кислоты (алюминона) 451
a) Качественная проба на алюминий по Hammett'y и Sottery 452
b) Количественное определение алюминия по Yoe и Hill'ю . 453
3. Определение алюминия гематоксилином 455
7) *Методы колориметрического определения азотной кислоты* 456
1. Определение азотной кислоты дисульфофенольной кислотой 456
2. Определение азотной кислоты бруцином 459
3. Определение азотной кислоты дифенилбензидином . . . 460
8) *Методы колориметрического определения азотистой кислоты* 461
1. Определение азотистой кислоты смесью уксуснокислого α-нафтиламина и сульфаниловой кислоты 461
2. Определение азотистой кислоты по Lombard'y 462
3. Определение азотистой кислоты хлористоводородным α-нафтиламином 463
4. Определение азотистой кислоты метафенилен-диамином . 464
5. Определение азотистой кислоты крахмальным раствором иодистого цинка 465
6. Определение азотистой кислоты диметиланилином . . . 466
9) *Методы колориметрического определения фосфорной кислоты* 467
A. Определение фосфорной кислоты помощью молибденовой жидкости 467
1. Определение фосфорной кислоты по способу Woodman'a и Cayvan'a 467
2. Определение фосфорной кислоты по методу Schreiner'a и Brown'a 468
B. Определение фосфорной кислоты помощью молибдатов алкалоидов 470

Стр.

3 Нефелометрическое определение фосфорной кислоты по методу Пуже и Шушака 470
4. Нефелометрическое определение фосфорной кислоты по Kober'y и Egerer'y 472
5. Модификация Шатиловской Опытной Станции метода Пуже и Шушака нефелометрического определения фосфорной кислоты 473
Подготовка растворов для колориметрического определения в почвах общего количества фосфорной кислоты и фосфорной кислоты, извлекаемой из почвы различными растворителями . 477
Положения общего характера 477
Определение общей фосфорной кислоты в почве 478
Определение фосфорной кислоты, извлекаемой из почвы 10%-ой солянокислой вытяжкой 480
Определение фосфорной кислоты, извлекаемой 2-%-ой лимонной кислотой 482
Определение фосфорной кислоты, извлекаемой из почвы 0,5%-ой щавелевой кислотой 483
Определение фосфорной кислоты, извлекаемой из почвы 1%-ой азотнокислой вытяжкой 484
Определение фосфорной кислоты, извлекаемой 2%-ой уксуснокислой вытяжкой 484
Определение фосфорной кислоты, извлекаемой из почвы водной вытяжкой 485
С. Определение фосфорной кислоты восстановлением окиси молибдена из фосфорномолибденовокислого аммония 486
6. Способ Denigés определения фосфорной кислоты 486
Исследование метода Denigès Шмуком и Курило 489
Исследование метода Denigès Левицким 490
Исследование метода Denigés Малюгиным и Хреновой . 491
7. Определение фосфорной кислоты по способу Fiske и Subbarow'a 493
8. Определение фосфорной кислоты восстановлением фосфорномолибденовокислого аммония сернокислым гидразином . 495
9. Определение фосфорной кислоты по Nêmec'y восстановлением фосфорномолибденовой кислоты гидрохиноном 496
10. Определение фосфорной кислоты по Losana восстановлением фосфорномолибденовой кислоты надсернокислым натрием 496
10) *Методы колориметрического определения серной кислоты* 496
Определение серной кислоты помощью хромовокислого бария 496
11) *Методы колориметрического определения кремнекислоты* 497
1. Определение кремнекислоты молибденовокислым аммонием по разности 497

Стр.

2. Определение кремнекислоты молибденовокислым аммонием с разновременным внесением азотной кислоты 499

Глава VIII. **Методика изучения почвенного раствора** 501

I. Методы выделения из почвы почвенного раствора и методы изучения выделенной жидкости 502

1. Метод Шлезинга 503

2. Метод Ищерекова 504

3. Метод Van Suchtelen'a 505

4. Центрифугальный метод Briggs'a и McLane 505

5. Эмульсионный метод Шмука 505

II. Косвенные способы определения концентрации почвенного раствора 507

1. Определение концентрации почвенного раствора измерением сопротивления почвы электрическому току 507

2. Криоскопический метод определения концентрации почвенного раствора 509

Глава IX. **Исследование потребности почвы в извести, как факторе поднятия производительности почвы** 513

Общее понятие 513

I. Определение потребности почвы в извести, как факторе, нейтрализующем ненасыщенность почвы основаниями 517

Общее понятие 517

1. Метод определения потребности почвы в извести по содержанию в ней водородного иона в поглощенном состоянии . 520

2. Метод Tacke 520

3. Метод Tacke, видоизмененный Сел.-Хоз. Химической лабораторией 522

4. Вакуум-метод 524

5. Метод Tacke, видоизмененный Ramann'ом 525

6. Метод Tacke, видоизмененный Süchting'ом 525

7. Метод Hopkins'a, Knox'a и Petit 526

8. Метод Veitch'a 528

9. Метод Pagnoul'я 530

10. Метод Albert'a 531

11. Метод Albert'a, видоизмененный Bizzel'ом и Lyon'ом . . 532

12. Метод Jones'a 532

13. Метод MacIntire 533

14. Метод Hutchinson'a и McLennan'a 533

Значение определения pH почвы в вопросе о потребности ее в извести, как нейтрализаторе 533

Соотношение между содержанием в почве поглощенного водорода, титровальной кислотностью водной вытяжки и концентрацией в ней водородного иона 535

Стр.

II. Определение потребности почв в извести, как факторе, улучшающем физические свойства почвы 535
III. Определение потребности почв в извести, как факторе, защищающем почву от разрушения ее поглощающего комплекса 548

Глава X. Исследование распыляющего действия на почву воды 552

Глава XI. Приготовление главнейших реантивов 557

I. Приготовление титрованных растворов . 557
1. Приготовление титрованных растворов кислот и щелочей 557
Установка титра кислоты по щавелевокислому натрию . 557
Установка титра кислоты по углекислому натрю 558
Исследонание соды на чистоту 559
Установка титра кислоты по буре 560
Испытание буры на чистоту 561
Индикаторы для установки титра сильных кислот и щелочей 563
2. Приготовление титрованного раствора марганцевокислого калия 564
3. Приготовление титрованного раствора серноватистокислого натрия 565
4. Приготовление титрованного раствора иода 565
5. Приготовление титрованного раствора азотнокислого серебра 565
II. Приготовление различных реактивов . . 566
1. Коицентрированный раствор едкого натра или кали . . . 566
2. Молибденовая жидкость 567
3. Магнезиальная микстура 567
4. Лимоннокислый аммоний по Petermann'у 567
5. Известковое молоко 567
6. Смесь карбонатов калия и натрия для сплавления почвы 567
7. Реактивы для колориметрическвх методов 567

Приложения 568

Таблица I. Атомные веса элементов 568
Таблица II. Коэффициенты переиода 570
Таблица III. Количество вещества в 1 литре нормальиого раствора 572
Таблица IV. Удельный пес и пормальность растворов некоторых кислот и щелочей 577
Таблица V. Удельный вес и содержание HCl водных растворов соляной кислоты при 15°/4° 578

Стр

Таблица VI Удельный вес и содержание HNO_3 водных растворов азотной кислоты при 15°/4° 579

Таблица VII. Удельныи вес и содержанпе H_2SO_4 водных растворов серной кислоты при 15°/4° 580

Таблица VIII Удельный вес и содержание NH_3 водных растворов аммиака при 15°/4° 582

Таблица IX. Удельный вес и содержание KOH водных растворов едкого кали при 15° 583

Таблица X Удельный нес и содержание NaOH водных растворов едкого натра при 15° 584