

631.4

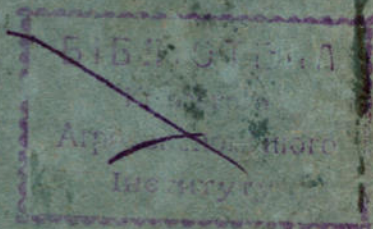
Г-28

К. К. ГЕДРОЙЦ

Професор Ленінградського Лісового Інституту

X  
Г-28

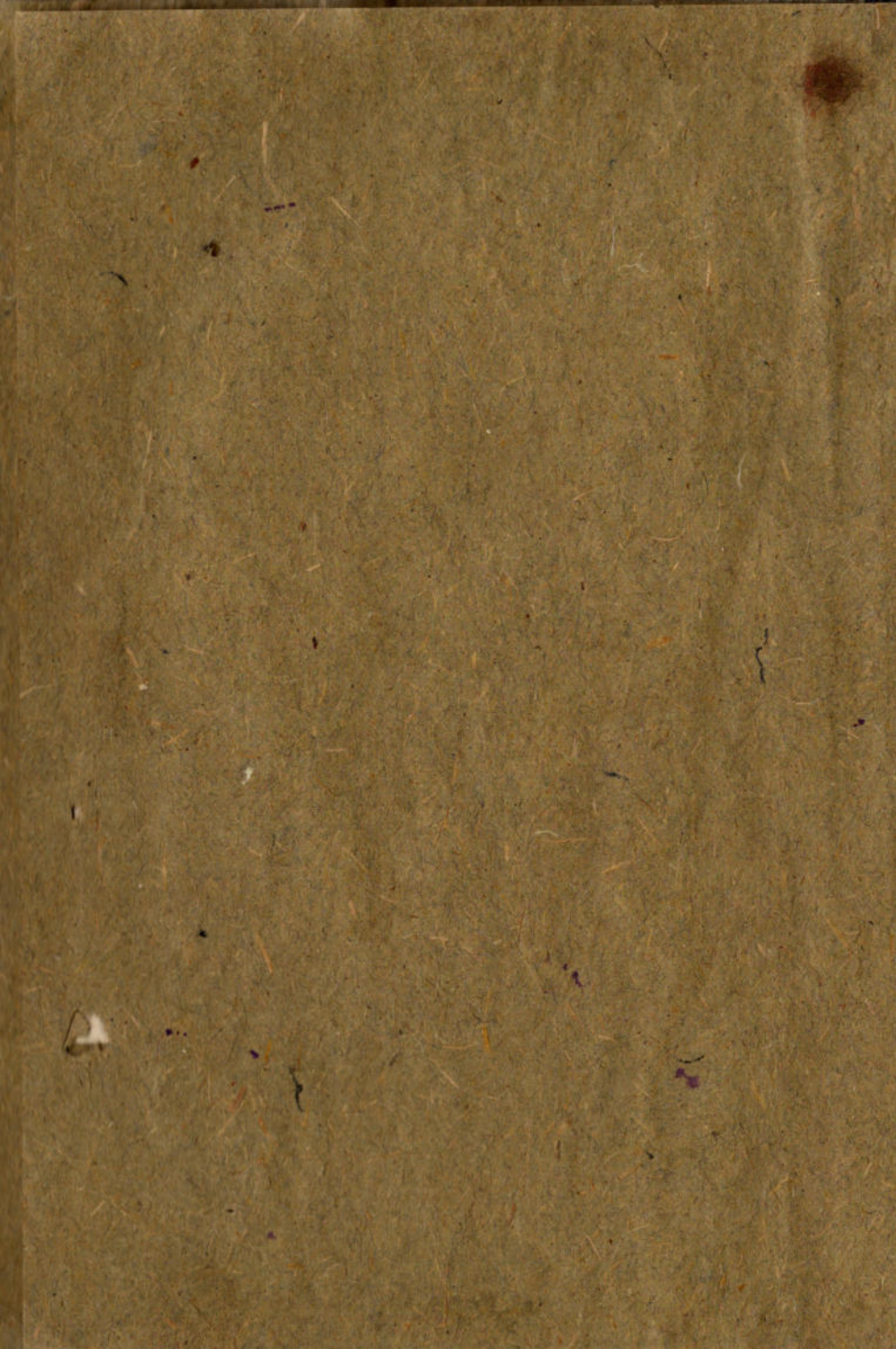
# ХЕМІЧНА АНАЛІЗА ГРУНТІВ













7

К. К. ГЕДРОЙЦ

Професор Ленінградського Лісного Інституту


631.4  
Г-28 У  
54  
Г-28  
2999/4

# ХЕМІЧНА АНАЛІЗА ГРУНТІВ

77843  
3153  
с/о

Государственный лесной институт Ленинград

Підсобна книга до лабораторного дослідження ґрунтів  
ПЕРЕКЛАД З РОСІЙСЬКОЇ МОВИ



Державний Науково-Методологічний Комітет Наркомосвіти УСРР  
по секції професійної освіти дозволив до вжитку як посібник  
для с.-г. ВУЗ'ів

ПЕРЕВІРКА 1934 року

Державний Науково-Методологічний Комітет Наркомосвіти УСРР  
Інститут і Кієві

БІБЛІОТЕКА  
Київського  
Агро-Економічного  
Інституту



И

ДЕРЖАВНЕ ВИДАВНИЦТВО УКРАЇНИ

ХАРКІВ — 1929 — КИЇВ





## РОЗДІЛ ПЕРШИЙ.

### ПІДГОТОВЛЕННЯ ҐРУНТУ ДО ЛЯБОРАТОРНИХ ДОСЛІДІВ.

Переданий до лябораторії на дослідження зразок ґрунту треба відповідно підготувати. Підготовляти його треба дуже уважно, бо коли негарзд підготовити ґрунт до лябораторного дослідження, то це дуже погано відіб'ється на наслідках дальшого вивчання ґрунту: дані аналізи можуть не відповідати пересічному складові та пересічним властивостям усього зразка, а з другого боку—пересічному складові та пересічним властивостям досліджуваного зразка можна приписати те, що напевно є лише випадкове для нього.

Щоб підготувати зразок, його кладуть на папір і, коли він досить сухий, роздрібнюють руками всі більш-менш великі грудки, а якщо він такий вогкий, що ґрунт розмазується між пальцями, то його трохи просушують попереду на повітрі. Цю роботу повинна робити досвідчена людина, бо при цьому треба старанно дослідити зразок, якою мірою він однорідний, чи не має він яких новотворів або сторонніх залучень; і ті, і ті треба відділити і в усякому разі все спостережене треба записати. Тільки старанно зробивши це, можна буде з даних аналізи мати максимум того, що вона може дати. Усякі залучення, якщо їх, розтираючи ґрунт, можна подрібнити, або дуже пильно відділяють (коли це, розуміється, можливо), визначаючи їх відсоткову кількість і, коли цього треба, досліджують їх окремо, ~~або коли~~ це з якихнебудь причин є непотрібне, незручне або неможливе, ці залучення йдуть на аналізу разом з усім ґрунтом; але тоді, поперше, присутність залучень у зразку повинно застерегти в описі зразка, щоб брати це до уваги, пояснюючи й порівнюючи наслідки аналізи; подруге, у цьому разі треба, щоб ці залучення, розтерті з головною масою ґрунту, коли береться

проба ґрунту для аналізу, були рівномірно розділені в цілій масі ґрунту. Цілком ясно, оскільки викривлені можна одержати результати визначення в ґрунті, прикладом, кальцію, коли там є залучення вапнового тиньку і коли вони потраплять до досліджуваної відсіпки ґрунту в більшій або меншій кількості проти останньої частини ґрунту.

Роздрібнений зразок старанно перемішують; з нього беруть частину в кількості від 500 до 1000 г<sup>1)</sup> і то в такий спосіб, щоб ця кількість становила собою пересічну по змозі пробу цілого зразка.

Взятий пересічний зразок розстелюється на папері тонким шаром на один-два дні в чистім і сухім та вільнім від усяких шкідливих газів приміщенні, аж поки не підсохне до повітросухого стану. Потім його розтирають у порцеляновій ступці товчачиком із пального дерева і пересівають на сито з одномоліметровою сіткою. Знаючи вагу зразка перед пересіванням і вагу висівок, визначають відсоткову кількість кістяка в ґрунті (частинок, більших за 0,1 мм).

Просіяну частину ґрунту (дрібна земля, частини, менші за 0,1 мм) всипають до банки з притертою скляною затичкою; у цій банці визначають гігроскопічну воду (див. далі) і з неї вже беруть відсіпки ґрунту для тих чи тих дослідів. Щождо тієї частини ґрунту, що лишилася в ситі, то її звичайно не досліджують хемічно; але коли мають на меті механічну аналізу, тоді цю частину розподіляють на окремі механічні фракції (механічні частини) за допомогою системи сит з відповідними отворами. Так одержані фракції промивають на ситі водою, щоб видалити прилипли до них частини ґрунту, а потім просушують і важать.

Для різних видів аналізу ґрунт беруть з банки з дрібною землею. Дуже важить тут те, щоб кожна проба ґрунту, брата з банки, була справді пересічною пробою всього ґрунту в банці; що менші відсіпки беруть із банки, то важче досягти пересічності проби, і особливо важко в тому разі, коли ґрунт має

---

<sup>1)</sup> Такий величиною пересічно зразок потрібен, коли передбачається більш або менш повну хемічну аналізу (гуртову аналізу, аналізу 10 0/0-ої хлоридної витяжки, аналізу водяної витяжки та ін. визначення) і механічну аналізу з розрахунком на можливу потрібність повторних аналіз.



в собі частинки від 0,1 мм до 0,25 мм<sup>1)</sup>). У такому разі треба висипати ґрунт із банки на папір, перемішати і розстелити його тонким шаром; потрібну відсіпку беруть частками потроху в кількох місцях на розстеленому шарі.

Точних і певних даних про вплив способу брати пробу ґрунту на характер аналізу майже не зустрічається в літературі. Дуже цінні щодо цього досліді зроблено в Земельному Департаменті Сполучених Штатів Північної Америки (дивись L. J. Briggs, F. O. Martin and I. R. Pearce, „The centrifugal method of mechanical soil analysis“, Bull. 24, Bureau of Soils, pag. 17, 18, 19). Результати їх ми тут і подамо.

Досліджувано вплив двох способів брати відсіпки для механічної аналізу.

*1-й спосіб.* ґрунт, пересіяний на двоміліметрове сито, старанно перемішано на папері за допомогою великої шпадлі; усю пробу поділено було на чотири частини. Одну з тих частин знов дуже старанно перемішували; з неї брали відсіпку 10—20 г; потім із неї вже брали відсіпку для механічної аналізу 5 г ґрунту; на ці 5 г бралось ґрунт з різних місць тоненького шару попередньої (10—20-грамової) відсіпки.

*2-й спосіб.* Приладом Е. Бровна до відбирання пересічних зразків насіння<sup>2)</sup> набирано відсіпку ґрунту. Цей прилад дає змогу розподіляти зразок насіння на дві рівні пересічні частини. Цим приладом беруть невелику пробу ґрунту і розподіляють на дві частини і так далі доти, доки не одержимо два зразки ґрунту, що з них кожен приблизно дорівнює потрібній кількості для механічної аналізу.

Результати механічної аналізу зразків ґрунту, взятих вище наведеними першим і другим способом, дали ось такі таблиці чисел (див. табл. на стор. 6).

Таблиця показує, що в ґрунтах, де є чимало частинок завбільшки від 2,0 до 0,5 мм, відсіпки, взяті першим способом,

1) ґрунт, що має частини менші від 0,25 мм, є майже однорідний і брати з нього пересічні проби, навіть дуже маленькі (вагою), не становить ніяких труднощів; тут можна обмежитися на тому, що добре поколотити ґрунт у банці і після цього можна брати потрібну відсіпку просто в банки.

2) Прилад цей описано й виображено в 34 Circular'i Revised Office of Experiment Stations: „Rules and regulations for seed testing“.



№ зразка ґрунту	Величина відсіпки	Спосіб взяття проби	% вмісту в ґрунті частинок						
			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	4,2	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

містять у собі значно менше частинок великих, проти відсіпок, взятих приладом Бровна, себто, якщо брати ґрунт на відсіпку руками, то до неї потрапляє менше великих частинок ґрунту; отже механічний спосіб брати проби є досконаліший. Крім того, механічний спосіб має ще одну перевагу, а саме — більшу подібність рівнобіжних аналіз; його хиба це є тільки те, що відсіпки виходять неоднакові на вагу. Для нас ці результати цікаві тим, що вони вказують, як важко звичайним способом взяти з ґрунту, де є чималі частинки (більші від 0,5 мм), маленьку відсіпку, що становила б собою справжню пересічну пробу даного зразка.

З банки з пересіяним на одноміліметрове сито ґрунтом береться безпосередньо відсіпки для таких аналіз: 1) для хлоридних витяжок, 2) сульфатних витяжок, 3) для водяних витяжок (виключаючи окремі випадки, що про них дивись нижче в описові ходу аналізу водяних витяжок), 4) для визначення цеолітових основ у ґрунті, 5) для визначення ненасиченості ґрунту основами, 6) для механічної аналізи ґрунту. Для гур-



тових визначень ґрунт, пересіяний на одноміліметрове сито, раніше, ніж брати з нього відсіпку, повинен ще перейти додаткове готування; про це дивись далі в ґрутовій аналізі.

### Визначення гігроскопічної води.

Визначення вологости висушуванням ґрунту за допомогою нагрівання.

Найпростіший і найпоширеніший спосіб визначати вологість повітро-сухого ґрунту (гігроскопічну воду) є ось такий: у зважену сушильну склянку (склянка до важення) з притертою склянню затичкою відважується 5 г ґрунту; його просушують 5 годин у сушильній шахві за температури 105—110° С. Втрата ваги, перерахована на 100 г ґрунту, дає відсоток гігроскопічної води, або вологість повітро-сухого ґрунту. Цей спосіб дає досить точне (щоб визначити кількість сухої речовини в ґрунті, або перерахувати результати аналізи повітро-сухого ґрунту на ґрунт сухий) визначення гігроскопічної води в ґрунтах. У тому разі, коли для якоїсь особливої мети, приміром, щоб точно визначити хемічно зв'язану воду, потрібно точніше визначити кількість води в ґрунті, то доводиться вдаватися до складнішої методи. У цих випадках можна радити, наприклад, визначати вологість за далі описаною методою Мічерліха.

*Увага I.* Точніших результатів визначення гігроскопічної води в ґрунті можна досягти тоді, коли просушування при 105°С. вести не постійний час, а до постійної ваги. Ґрунт у склянці сушиться спочатку три години, потім склянку виймають і охолоджують її в висушнику. По цьому її важать і знову сушать дві години при температурі 105—110°С. і знов важать. Коли за другого важення вага меншає, то висушування триває при тій самій температурі далі ще дві години. Таке просушування триває доти, доки вага або перестане змінятися, або почне зростати. Останнє спостерігається досить часто, особливо в ґрунтах, де є багато органічних складників. Коли сушити такі ґрунти, то вага спочатку меншає, а потім поступінно починає більшати. Це збільшення стається тому, що органічні складники починають оксидуватися.

*Увага II.* Найвигідніші сушильні склянки є склянки з місткістю 50 куб. см (із 5 см у поперечнику й 3 см завглибшки). Вага повітря в такій склянці при 110°С. має щось 0,02 г. Коли візьмемо на увагу те, що відсоток гігроскопічної води в ґрунтах може коливатися між 1 і 10% в залежності від багатства ґрунту на гумус і від його механічного складу, легко можна



бачити, що втрата в вазі склянки при нагріванні в наслідок розширення повітря може досягти в деяких випадках (ґрунти піщані, бідні на гумус) чималої величини проти втрати води в 5 г ґрунту: при 1% гігроскопічної води вага витісненого повітря виносить до 40% ваги випаруваної води. Отже навіть за дуже високого вмісту гігроскопічної води в точних визначеннях гігроскопічності треба неодмінно, висушуючи ґрунт, зважати на витіснене з склянки повітря; тому треба охолоджувати ґрунт у склянці в висушнику, не закриваючи склянки покришкою, а закривати її тоді, коли витягають склянку з ґрунтом із висушника. При цьому треба мати на увазі, що висушений ґрунт по висушенні дуже гігроскопічний, отож у висушнику, де охолоджується ґрунт, повинен бути гарно висушений кальційний двохлорид, і висушник повинен герметично закриватися.

*Увага III.* Щоб більш-менш точно визначити гігроскопічну воду в ґрунтах, уважаємо за неприпустиме вживати сушильні чашки з цинку, алюмінію та взагалі з металу; такий посуд зачинається не цілком герметично і сам матеріал їхній зазнає змін під час сушіння ґрунту, отже вага їхня під час і після сушіння може бути неаднакова. Так само не можна висушувати ґрунт на водяному нагрівнику, бо тоді не можна діяти цілковитого висушення води, а крім цього, вся операція триває порівнюючи надто довго, отож вага органічних речовин ґрунту може зазнати різних значних змін. Вживання металічних сушильних чашок і сушіння на водяних нагрівниках можна ще припустити тільки в тому разі, коли ніяк не можна мати скляних чашок і сушильної шахви, та й то тільки, щоб визначити воду в дуже вологих ґрунтах; у такому разі відносна помилка може бути не дуже висока.

*Увага IV.* Потрібний на висушування час скорочується чимало тим, що понад висушуванням ґрунтом перепускають струмини сухого повітря; коли ж замість повітря перепускати струмину сухого водню, то тим ми позбуваємося помилки, що виникала б у наслідок оксидації органічних складників ґрунту.

**Визначення гігроскопічної води висушуванням ґрунту над водовбирними речовинами.**

Досліди Г. Родевальда<sup>1)</sup> показують, що цілковите видалення гігроскопічної води з різних речовин відбувається за різних температур, наприклад, з клітковини дерева при 65°C., з картопляного крохмалю аж при 117,3°C., і дуже можливо, що в

<sup>1)</sup> H. Rodewald, Theorie der Hygroskopizität. Die Landw. Jahrbuch 1902, стор. 689—691.



ґрунті, де є різноманітні сполуки з різними хемічними й фізичними прикметами, ми не досягнемо повного висушення при 105 до 110°C. Ми позбуваємося цієї хибі, коли містимо ґрунт у порожні разом із такими речовинами, що дуже вбирають у себе воду. Із таких голодних на воду речовин рекомендуємо сульфатну кислоту і п'ятиоксид двофосфоровий (P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>). Проте сульфатна кислота має деякі хибі: вона випаровує вже в хатній температурі і, розуміється, ґрунт вбирає її пару; зате цілком придатною речовиною до вбирання води є двофосфоровий п'ятиоксид. Але всі такі методи сушіння ґрунту, основані на вбиранні речовинами водяної пари, що випаровується в порожні при хатній температурі, мають одну спільну хибу, що практично робить їх майже непридатними до цього, а саме, процес сушіння навіть у дуже гарних умовах потребує пересічно від 8 до 14 днів і навіть більше, щоб досягти постійної ваги проби. Коли ґрунт був досить вологий, то за цей час сушіння в порожні на ньому має час і змогу розвинутися грибна флора. Тому Е. Мічерліх радить комбіновану методу визначення вологости ґрунту: висушування ґрунту в порожні над двофосфоровим п'ятиоксидом у парі кип'ячої води; при такому способі сушіння закінчується за чотири години. Ми тут коротенько опишемо цей спосіб, що відзначається, на нашу думку, особливою точністю, а, разом із цим, при доброму устаткуванні лабораторії, визначається також хуткістю й придатністю до масових визначень гігроскопічної води в ґрунті.

#### Визначення вологости ґрунту способом Мічерліха.

*Прилад.* Кожна відсіпка ґрунту висушується в окремому висушнику. Це є скляна порожниста півкуля (рекомендується вельке скло) з грубими (3—4 мм) стінками, см із 8 у поперечнику, з мосяжевою, трохи опуклою в центральній частині покриткою. Покритка повинна герметично закривати посудину; для цього до вінець півкулі прилютоване скляне кільце завширшки 2 см з унутрішнім проясом 6,5 см; верхня кільця мусить бути добре шліфована. Вінець кільця й край покритки намазують товщем і між ними вкладається кавчукове кільце, завтовшки 0,8 мм і завширшки 1—1,5 см. У покритці є для висмоковування повітря мосяжева туба, закри-

вана кавчуковою товстостінною трубкою (d) з скляною паличкою. На дно висушника всипають двофосфоровий п'ятиоксид і вставляють скляний триніжок. Відсіпку ґрунту висипають на скляну чашечку; її вінця мусять бути пришліфовані, щоб під час важення після сушіння можна було герметично прикрити її так само пришліфованим скляним кружечком. Чашечку не ставлять безпосередньо на скляний триніжок, а між ними кладуть скляну платівку з поперечником не меншим за поперечник чашечки. Вона захищає зовнішню поверхню чашечки від осідання частинок двофосфорового п'ятиоксиду тоді, коли висмоковується повітря з висушника.

*Хід визначення.* Зважують скляну чашечку разом із покривним скляним кружечком; чашку з відсіпкою ґрунту (Мічерліх бере 30—50 г), але без покривного кружка, ставлять до висушника, висмоковують з нього повітря (до 1—2 см живосрібного стовпа) звичайним водяним смоком, закривають отвір трубочки (d) і ставлять висушник у паровий нагрівник на 4 години. Висушника обсушують і охолоджують; після цього до нього пускають сухе повітря, відкривають його й важать чашку з відсіпкою, покривши чашку скляним кружечком.

---



## РОЗДІЛ ДРУГИЙ.

### ГУРТОВА АНАЛІЗА ҐРУНТУ.

За гуртову аналізу вважають, з одного боку, визначення в Ґрунті загальної кількості деяких сполук (визначення так званих „головних складових частин Ґрунту“), а з другого боку— визначення елементарного складу Ґрунту.

До перших визначень належать: визначування втрати від прожарювання Ґрунту, загальної кількості мінеральних речовин Ґрунту, гігроскопічної води, хемічно зв'язаної води, двооксиду вуглецевого з Ґрунтових карбонатів, карбонатів кальційного та маґнезійного, гумусу, вираховуючи це з кількості вуглецю в Ґрунті; сюди треба зарахувати й такі визначення, що не підходять під розділ „головних складових частин Ґрунту“, як, наприклад, визначення вмісту нітратної кислоти в Ґрунті, амоніаку, гіпсу та інших простих солей; але тому, що сполуки цієї групи розпускаються в воді, визначення їх викладається в описі аналізи водяних витяжок (див. далі).

До других визначень належить визначення загальної кількості елементів, що входять до складу Ґрунту: органічного вуглецю, азоту, фосфору, сірки, титану, силіцію, алюмінію, заліза, мангану, кальцію, маґнезю, калію, натрію, а також таких елементів, що дуже рідко бувають у Ґрунтах, або трапляються в малих кількостях; для більшої зручності методику визначення рідких елементів буде викладено в окремому розділі, там також буде викладено методу визначення титану в Ґрунті.

#### Готування Ґрунту до гуртової аналізи.

Здебільшого для визначень при гуртовій аналізі беруть дуже малі відсипки; а для таких відсипок Ґрунт, пересіяний на одноміліметрове сито, не є однорідний величиною своїх зерен;



взяти з загальної кількості невеличку відсіпку так, щоб вона була дійсно пересічна, є просто неможливо. Тому для гуртової аналізи треба ще краще підготувати ґрунт. Для цього з загальної кількості ґрунту, що просіялася крізь одноміліметрове сито, беруть дві пересічні відсіпки величиною 25—50 г, додержуючи всіх потрібних пересторог, що забезпечують пересічність складу (розстелюють ґрунт на папері тонким шаром і на відсіпку беруть його в кількох місцях цього шару); величина цих відсіпок є в оберненій залежності від кількості в ґрунті гумусу, карбонатів і глинястості ґрунту; одна з цих відсіпок іде на визначення—втрати від прожарювання, гігроскопічної води<sup>1)</sup>, органічного вуглецю й азоту; з цієї відсіпки дуже пильно треба вибрати всі корінчики за допомогою люпи й пінцета; потім ґрунт розтирають у порцеляновій ступці так, щоб він увесь пересіався на сито з 0,25 мм сіткою. Пересіяний отак ґрунт зсипають до банки з притертою скляною затичкою, визначають у ґрунті гігроскопічну воду і потім відтіля беруть потрібні відсіпки для вищеназваних визначень.

Другу із взятих пересічних відсіпок розтирають спочатку цілком так само, як попередню, в порцеляновій ступці і пересівають на сито з 0,25 мм сіткою. Одна частина так пересіяної відсіпки йде на визначення двооксиду вуглецевого, а останню частину відсіпки ґрунту розтирають ще в агатовій ступці; розтирати треба дуже старанно так, щоб ґрунт між пальцями давав почуття порошку без найменших крупок. Розтертий отак ґрунт зсипають до банки з притертою затичкою, визначають гігроскопічну воду і беруть відтіля відсіпки ґрунту для стоцлювання, спікання і для дослідження з флюоридною кислотою. Хуткість і успішність цих операцій залежить дуже від того, як м'яко розмелено ґрунт. Щоб узяти відсіпки на визначення вуглецевого двооксиду в ґрунті, не треба ні вибирати корінчиків, ані розтирати ґрунт в агатовій ступці; треба тільки роз-

<sup>1)</sup> Знати кількість води в зразкові ґрунту, просіяному на 1 мм сито, не досить, бо кількість води в ґрунті, розтертим до 0,25 мм, може бути інша; різниця доходить не раз до 2% ваги ґрунту. Особливо потрібне це нове визначення гігроскопічної води в ґрунті в тих випадках, коли в дрібно-розтертому ґрунті на основі відсотка цієї води втрати від прожарювання й гумусу вираховують хемічно зв'язану воду.



терти ґрунт так, щоб просівався крізь 0,25 мм сито; на це визначення може піти лишок ґрунту з другої відсіпки, нерозтертий в агатовій ступці.

### Визначення головних складових частин ґрунту.

Втрати від прожарювання ґрунту й загальна кількість мінеральних речовин у ґрунті.

До прожареної заздалегідь і зваженої платинової чашечки засипають 5 г повітряно-сухого ґрунту й прожарюють на пальнику, перемішуючи зрідка ґрунт платиновою шпадлею. Прожарювати треба досить обережно, спочатку легко нагріваючи, і тільки поволі збільшуючи полум'я пальника. Коли органічна речовина згорить, пальника прибирають і дають ґрунтові охолонути. Старанно перемішують його пензлем, змітають із шпадлі прилиплий до неї ґрунт і знову сильно прожарюють чашечку на пальнику протягом десятих хвилин, але вже без шпадлі. Потім охолоджують чашечку в висушнику й важать. Прожарений ґрунт дуже гігроскопічний, отож точно зважити з першого разу не вдається; зваживши вперше, можна звичайно визначити вагу ґрунту до сотих грама; після цього знову прожарюють ґрунт 10—15 хвилин і тоді вже важать остаточно.

Коли помножимо визначену отак втрату від прожарювання 5-х грамів повітряно-сухого ґрунту на 20, відкинувши від добутку відсоткову кількість води у повітряно-сухому ґрунті і перераховуючи одержану різницю на 100 грамів сухого ґрунту

(тобто помножити на  $\frac{100}{100-A}$ , де А—гігроскопічна вода на %

у повітряно-сухому ґрунті), то одержимо кількість втрати від прожарювання сухого ґрунту на %% від сухого ґрунту. 100 мінус здобуте отак число покаже відсоткову кількість мінеральних речовин у сухому ґрунті.

Значно складніше стоїть справа з визначенням втрат від прожарювання (мінеральних речовин) ґрунту в тому разі, коли в ньому є мінеральні речовини, що вивітрюються від нагрівання, або розкладаються з частковим вивітрюванням. Ми тут розглянемо тільки такі випадки, коли в ґрунті є карбонати лугувато-



земельних металів і хлориди, що найчастіше з речовин такої категорії трапляються в ґрунті.

1. Коли в ґрунті карбонати лугувато-земельних металів то трудно визначити більш-менш точно втрату від прожарювання, бо ці карбонати частково розкладаються й вивітрюється їх складник  $\text{CO}_2$ ; втрата від прожарювання й вирахована з неї хемічно зв'язана вода будуть вищі за дійсну втрату на кількість вивітрілого вуглецевого двооксиду. При цьому одержуване перевищення буде залежати не тільки від кількості карбонатів, але й від температури та тривалости прожарювання. Найчастіше, щоб обминути цю неточність, вдаються до такого способу, що прожарений ґрунт змочують розчином двоамонійного карбонату й просушують у сушильній шахві при  $150^\circ\text{C}$ . до постійної ваги. Цей спосіб дуже ненадійний і ось із яких причин: поперше, трапляються ґрунти, де ніяк не можна відновити двоамонійним карбонатом усього вуглецевого двооксиду (навіть змочуючи двоамонійним карбонатом кілька разів), а, подруге, бувають такі ґрунти, що дуже енергійно затримують двоамонійний карбонат. Краці наслідки взагалі дають, на нашу думку, ось такі два способи:

а) Видаляють увесь двооксид карбонатів сильним прожарюванням ґрунту до постійної ваги; до одержаної так втрати від прожарювання додають таку кількість вуглецевого двооксиду, яка була в ґрунті до прожарювання. Цей спосіб має ту хибу, що при прожарюванні на газі (пальник Теклю!) ґрунт, якщо в газі є сульфатна кислота, вбирає її, і вага прожарюваного ґрунту від якогось моменту не меншає, а ступнево починає більшати<sup>1)</sup>; тому такого визначення на газовій лампі робити не можна; у таких випадках доводиться вживати спиртових або бензинових пальників Бартеля.

б) Органічну речовину випалюють з ґрунту на малім увесь час полум'ї; чашечка не повинна розпикатися дужче ніж до темночервоного жару; прожарювати в цьому разі треба на пальнику з грибуватим насадом; коли вживають лампи Теклю (середнього розміру), то, збільшуючи поволі полум'я при віддалі

<sup>1)</sup> Вживати охоронних азбестових кружків для такого визначування не можна, бо азбест вбирає багато тепла і полум'я пальника не вистарчає на те, щоб видалити весь  $\text{CO}_2$  карбонатів.



дна чашечки від поверхні гриба см із 6, можна довести полум'я пальника до повної сили без усякої небезпеки розкласти кальційний карбонат. У такому разі температура на дні чашечки, накритої платівкою, не перевищує  $600^{\circ}\text{C}$ ., а при цій температурі кальційний карбонат не розкладається. Але якщо в ґрунті є магnezійний карбонат, то способу цього вживати не можна, бо магnezійний карбонат може розкладатися вже при  $200^{\circ}\text{C}$ .. Тому при ґрунтах з наявністю магnezійного карбонату треба миритися з хибами й забарністю першого способу й прожарювати ґрунт до повного видалення  $\text{CO}_2$ .

2. Присутність хлоридів у ґрунті також ускладнює визначення втрати від прожарювання, бо ці солі так само досить легко вивітрюються. Коли кількість натрійного хлориду в ґрунті така велика, що помилка від його вивітрювання може відбитися на величині втрати від прожарювання, то треба ґрунт прожарювати в відомих нам умовах: або на дуже великому полум'ї, щоб видалити весь натрійний хлорид (від одержаної величини втрати від прожарювання треба відкинути в цьому разі кількість натрійного хлориду, вираховану на основі визначення кількості хлору у водяній витяжці), або, навпаки, прожарювати нижче від тієї температури, що при ній починається вивітрювання натрійного хлориду (при температурі топлення натрійного хлориду,  $770\text{—}820^{\circ}\text{C}$ . вже починається помітне нарування цієї соли).

Щодо цих двох способів, то наші досліди показують ось що: прожарюючи натрійний хлорид на повнім полум'ї пальника Теклю, справді можна цілком видалити його; проте, поперше, навіть при невеликій кількості натрійного хлориду, треба прожарювати кілька годин; подруге, цілком видалити натрійний хлорид у присутності ґрунту не вдається і, потретьє, в ґрунті можуть бути ще інші хлориди. На основі наведених міркувань ми вважаємо спосіб сильного прожарювання за непридатний. У тому разі, коли можна видалити органічні речовини з ґрунту при температурі не вищій за  $600^{\circ}\text{C}$ . (цього на ділі можна досягти в більшості ґрунтів) і коли ґрунт не має в собі помітної кількості магnezійних карбонатів, тут так само, як при ґрунтах, де є тільки  $\text{CaCO}_3$ , придатнішим способом є прожарювання ґрунту при температурі не вищій за  $600^{\circ}\text{C}$ . (при цій температурі натрійний хлорид ще не вивітрюється).



Визначення втрати від прожарювання, важачи ґрунт у човнику, після визначення гумусу способом Ґуставсона.

Тому що спалювання органічних речовин відбувається при температурі, нижчій від температури розкладу кальційного карбонату, то важачи ґрунт у човнику (закінчивши визначення гумусу), ми одержуємо (коли в ґрунті нема магнезійного карбонату, що легко розкладається) точну величину втрати від прожарювання. Проте цей спосіб має дві хиби: 1) часто для визначення гумусу беруть надто малу для більш-менш точного визначення втрати від прожарювання відсіпку; 2) головне те, що при такому способі визначення не можна зважити ґрунту в цілком безводному стані, бо при операціях, що роблять із човником, ґрунт встигає увібрати в себе якусь кількість води. Отож цього способу визначати втрати від прожарювання, не вважаючи на його зручність, рекомендувати не можна.

*Увага.* Треба мати взагалі на увазі те, що, як у цьому визначенні, так і визначаючи інші сполуки та елементи в ґрунті, часто треба вважати на властивості аналізованого зразка, бо спосіб, цілком добрий для одного ґрунту, може давати недобрі або невірні результати з ґрунтом іншим.

#### Визначення вуглецевого двооксиду.

Кількість вуглецевого двооксиду в ґрунтових карбонатах визначають звичайно, безпосередньо зважуючи двооксид, витіснений хлоридною кислотою з ґрунту й увібраний 50% розчином калійного гідроксиду в калійовім апараті (калі-апарат), або в U-подібній трубці <sup>1)</sup>.

1) В U-подібні трубки містять натрійне вапно і зернястий безводний кальційний двохлорид. Натрійним вапном наповнюється ближче до колби (в апараті Ґуставсона—ближче до човника) коліно трубки; загінка її й нижня половина другого коліна трубки наповнюється кальційним двохлоридом; натрійне вапно вбирає двооксид вуглецевий, при чому виділяється вода, а воду вбирає кальційний двохлорид. В апарат вмикається завжди дві такі трубки одну за одною. Майже весь двооксид вуглецевий повинна увібрати перша трубка, а друга є контрольна; збільшення її ваги не повинно перевищувати кількох міліграмів; тільки в такому разі можна бути певним, що весь двооксид вуглецевий увібрано.



Для визначення беруть відсіпку від 2 до 50 г в залежності від кількості вуглецевого двооксиду в пробі <sup>1)</sup>. Прилад для визначення двооксиду вуглецю складається з звичайної або ерленмаєрівської колби з місткістю 200—250 куб. см; колбу затикається кавчуковою затичкою з двома дірками; в одну з тих дірок вставляють лійку, нижній кінець якої сягає майже до дна колби; у другу дірку вставляють прямовисно невеликий холодильник (см із 20); нижній кінець внутрішньої трубки холодильника кінчається врівень із нижньою поверхнею затички, а верхній кінець злучено кавчуком з скляною трубкою, далі двічі зігнутою під прямим кутом; трубку цю злучають з калійовим апаратом, де є концентрована сульфатна кислота для висушування вуглецевого двооксиду, що виділяється в колбі; калі-апарат з сульфатною кислотою злучено з апаратом, що вбирає вуглецевий двооксид, після якого йде U-подібна трубка, що в неї одне коліно наповнено кальційним двохлоридом, а друге коліно—натрійним вапном; цією трубкою кінчається апарат, і вона охороняє його від водяної пари і від вуглецевого двооксиду з повітря. Колбу з холодильником прикріплюють на залізному стативі, а калійовий апарат і U-трубки чіпляють на товстій скляній налиці, укріпленій на стативах. Відсіпку ґрунту вливають у колбу, підливають дистильованої води і, щоб висалити з ґрунту механічно зв'язаний з ним вуглецевий двооксид, пропускають через ґрунт з 1 годину повітря, в якому немає  $\text{CO}_2$ . Для цього, не прилучаючи калі-апарату або U-трубок, горішній отвір лійки затикають кавчуковою затичкою з скляною трубкою, що злучає колбу (коли відчинено ґрант лійки) з зовнішнім повітрям через дві колонки, одну з сульфатною кислотою (просушування повітря), а другу з натрійним гідроксидом, або з натрійним вапном (що вбирає  $\text{CO}_2$  з повітря); до протилежного кінця апарату прилучають аспіратор. Просмоктувати повітря крізь апарат треба повільно (так, прикладом, щоб можна було рахувати бульбашки повітря в калі-апараті з сульфатною кислотою). Закінчивши пропускати повітря, до приладу прилу-

<sup>1)</sup> Аналітикові треба вміти на око визначати приблизно кількість карбонатів у досліджуваному ґрунті; для цього треба порівняти скипання від хлоридної кислоти досліджуваного зразка з скипанням зразків ґрунту, де кількість карбонатів відома. Зауважимо, що помітне на око скипання починається в ґрунті з кількістю  $\text{CO}_2$  від 0,3%.



чають зважений калі-апарат або U-трубки і вливають крізь розподільчу лійку в колбу з ґрунтом поступінно 10—20 куб. см 10% HCl; течиво в колбі доводять до кипіння (кип'ятити не слід, бо можуть розкладатися органічні речовини), потім злучають апарат з аспіратором і перепускають крізь апарат 1—2 літри повітря, позбавленого вуглецевого двооксиду. Важать калі-апарат або U-трубки; прибуток на вазі дає кількість CO<sub>2</sub> з карбонатів в аналізованій відсипці ґрунту.

Вищеописана метода дає дуже велике поширення, навіть більше, майже виключно з неї користуються в лябораторіях для дослідів ґрунту, а проте вона дає взагалі неточні результати, бо при операції органічні речовини розкладаються, витворюючи CO<sub>2</sub>; що більша концентрація вжитої для витіснення кислоти і що довше триває кипіння, то більша помилка цієї методи. У аналізі ґрунтів, порівнюючи багатих на карбонати, ця помилка методи особливої ваги не має, бо у всякім разі вона нижча за ту величину, що її, як різницю між кількістю двооксиду вуглецевого в зазначених ґрунтах, беруть до уваги за теперішнього стану ґрунтознавства. Інша річ, коли йде справа про ґрунти бідні на карбонати, або ґрунти, де карбонатів взагалі немає. Коли вищеописана метода показує, що двооксиду вуглецевого в ґрунті є щось до 0,05%, то не можна вважати, ні що в ґрунті є карбонати, ані що їх немає зовсім. Справа лишається нерозв'язана, а проте точна відповідь на таке питання багато важить і для пізнання ґрунту, як також і для самої практики.

У таких випадках, а також тоді, коли взагалі бажано точніше визначити карбонати в ґрунті, можемо рекомендувати недавно розроблену методу, що полягає ось у чому: до 2—30 г ґрунту в колбі з місткістю 250 куб. см доливають із 80 куб. см дистильованої води, перепускають повітря без вуглецевого двооксиду, щоб видалити з ґрунту механічно зв'язаний вуглецевий двооксид, а потім злучають з вбирним апаратом, наповненим, наприклад, 4% натрійним гідроксидом, і з смоком; розріджують смоком повітря в колбі до 5—10 мм тиску; доливають із 20 куб. см 5% HCl і кип'ятять 30 хвилин<sup>1)</sup>.

1) A. A. Mos, Journal of Agric. Sc., Vol. I, pag. 322; F. M'arr, Vol. III, pag. 155; E. Gaither, Journ. of Ind. and Eng. Chem., Vol. IV, pag. 611, Vol. 5, pag. 138; А. Набоких, Дневн. XII С'езда рус. естеств. исп. и вр., стр. 632.



### Визначення карбонатів.

За спільну міру всієї суми присутніх у ґрунті карбонатів править вуглецевий двооксид, визначений вищевказаним способом; але, крім цього, дуже важно знати, які саме основи є в ґрунті і в якій кількості зв'язані вони з вуглецевим двооксидом. У ґрунті можуть бути карбонати натрію, кальцію й магnezію. Карбонати натрію трапляються в солонцях; їх кількість взагалі буває дуже невелика, і визначити її можна аналізою водної витяжки (див. визначення лугуватости водяних витяжок), бо карбонати натрію легко розчиняються в воді. Коли в ґрунті нема карбонату магnezійного, то визначити  $\text{CaCO}_3$ , врахувавши його з кількості  $\text{CO}_2$  в ґрунті, не становить труднощів (відсоткова кількість  $\text{CO}_2$  в ґрунті, помножена на  $\frac{100}{44}$ , дорівнює відсотковій кількості  $\text{CaCO}_3$ ). Коли ж у ґрунті є ще, крім того, магnezійний карбонат, то справа дуже ускладнюється, бо для визначення кількості  $\text{CaCO}_3$  і  $\text{MgCO}_3$  в суміші з ґрунтом ми не маємо надійних метод. Усі методи, що в своїй основі мають попереднє розчинення ґрунтових карбонатів, є, наперед відомо, неточні: 1) реактиви розчиняють лугуваті землі не тільки зв'язані з вуглецевим двооксидом, але в більшій або меншій мірі також і ті, що є в ґрунті в виді гуматів і силікатів, міра такого впливу розчинників буде залежати від властивостей реактиву й, очевидно, від властивостей ґрунту, 2) найголовніше те, що кальцій і магnezій карбонатів, розчинившись, будуть впливати на той кальцій і магnezій, що є в ґрунті в увібраному стані; у наслідок такого впливу зміниться склад розчину; характер і ступінь цієї зміни залежать від властивостей ґрунту, від абсолютної і відносної кількості в ґрунті карбонатів кальційного й магnezійного, отже ми цієї зміни обрахувати не можемо. А тому що звичайно в ґрунтах далеко більше проти карбонату магnezійного є карбонату кальційного, а ґрунт вибирає кальцій енергійніше, ніж магnezій, то треба думати, що при всіх методах визначати лугувато-земельні карбонати в ґрунті, розчиняючи їх, у розчин витісняється також більша або менша частина й того магnezію, що є в ґрунті в „цеолітовому“ й „гуматному“ виді.



Визначення лугуватих земель, зв'язаних з вуглецевим двооксидом за допомогою попереднього розчинення.

Щоб розчиняти такі землі, вживають або легких кислот в можливо низьких концентраціях, або амонійного нітрату.

*Застосування кислот.* Треба добиватися того, щоб уживана кислота якнайменше впливала на цеолітові основи ґрунту (витіснення водневим йоном кислоти основ, тобто кальцію і магnezію з убирного ґрунтового комплексу); через те треба брати малодисоціативні кислоти і в низьких концентраціях; найбільше надається для цього оцтова (ацетатна) кислота в концентрації  $\frac{1}{6}$  норм. (1%-ова); на кожен відсіпку ґрунту беруть таку кількість цієї кислоти, щоб кількість  $\text{CH}_3\text{COOH}$  в течиві разів у три перевищувала її кількість, потрібну для зв'язування лугуватих земель ґрунтових карбонатів. Коли ґрунт має в собі, наприклад, із 2,5%  $\text{CO}_2$ , тоді до 10 г такого ґрунту ми доливаємо, приміром, 200 куб. см 1%-ї оцтової кислоти. Щоб цілком бути певним того, що взаємний вплив між карбонатами та оцтовою кислотою закінчився, треба залишити ґрунт із течивом у заткнутий затичкою колбі 24 години в хатній температурі і від часу до часу збовтувати її; нагрівати колби не можна. Коли проміне вказаний час, течиво проціджують і в певному його обсязі (в нашому випадкові 50 куб. см) визначають спочатку кальцій, а потім магnezій; обмежуватися на визначенні тільки одного з них, а другий вираховувати з різниці не слід; бо, тільки визначивши окремо той і той, можна пізнати точність методи для даного ґрунту (кількість  $\text{CO}_2$ , вирахована з кількості знайденого кальцію, плюс кількість  $\text{CO}_2$ , вирахована з знайденого магnezію, завжди буде більша від загальної кількості  $\text{CO}_2$  в ґрунті, визначеної безпосередньо; величина перебільшення вкаже на міру придатності методи для даного ґрунту й міру правдивості одержаного результату).

*Застосування амонійного нітрату.* Карбонати ґрунту розчиняються від повторного кип'ятіння ґрунту з насиченим розчином амонійного нітрату. Відсіпку ґрунту (від 2—10 г в залежності від  $\text{CO}_2$ ) кип'ятять 30 хвилин з насиченим розчином амонійного нітрату (на кожен грам ґрунту 2 куб. см. розчину); убуток розчину поповнюється в міру википання водою. Коли



течиво встоїться й проясниться, його зливають і, якщо треба, переціджують (коли воно ще гаряче); до ґрунту знову додають розчину амонійного нітрату, кип'ячать і т. д.; цю операцію повторюють 1—2 рази, а потім промивають ґрунт на цідилі гарячим розведеним розчином амонійного нітрату. У всій або тільки в певній частині одержаного таким чином течива визначають спочатку кальцій, а потім магnezій. Метода ця не дуже добра; міра її точности дуже залежить від характеру ґрунту, бо ґрунт зазнає при вказаній методі такого обробітку, що більша частина „цеолітових“ і „гуматних“ основ повинна витіснутися з нього йоном амонію й перейти в розчин; отож цією методою ми визначаємо кальцій і магnezій, зв'язані не тільки з  $\text{CO}_2$ , але також і зв'язані з „цеолітовими“ і „гуміновими“ речовинами.

Визначення кількості кальцію, зв'язаного в ґрунті з вуглецевим двооксидом, після попереднього розкладу магnezійного карбонату.

Ми пробували підійти до цієї справи за допомогою прожарювання ґрунту; наші досліди з магnezійним карбонатом різного походження показують, що всі випробувані форми карбонату магnezію розкладаються при далеко нижчих температурах, ніж карбонат кальцію. І коли ґрунт з доданою певною кількістю того й того карбонату будемо прожарювати так, щоб температура не перевищувала тієї, коли дно чашечки стає темночервоне (градусів із  $550^\circ\text{C}$ .), то весь доданий магnezійний карбонат розкладається, а карбонат кальцію не змінється. Отож, коли ми визначаємо  $\text{CO}_2$  в ґрунті перед прожарюванням і потім по прожарюванні, можна з різниці кількості  $\text{CO}_2$  визначити кількість вуглецевого двооксиду, зв'язаного з магnezієм у ґрунті перед операцією. Проте, практика з дольомітом показала нам, що він розкладається відмінно від того, як розкладається штучно зроблена суміш карбонатів кальцію й магnezію.

#### Визначення гумусу.

Гумус ґрунту є надзвичайно складна суміш різних органічних сполук. Методи, щоб безпосередньо визначити загальну кількість цієї суміші сполук ґрунту, немає, але є можливість визначити загальну кількість одного з тих елементів, що завжди



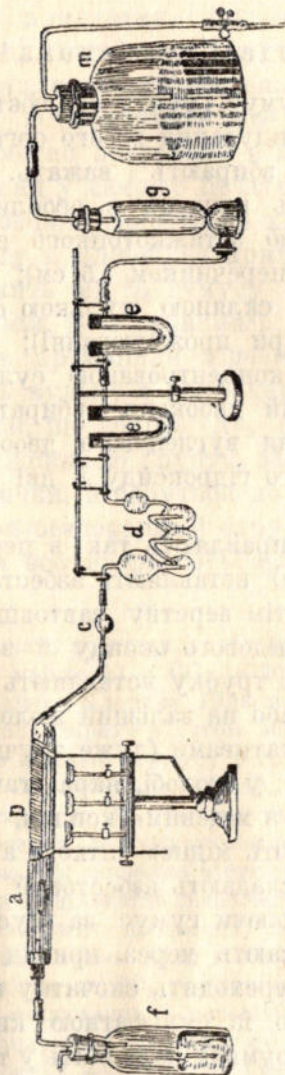
входять до складу органічних сполук. Такі елементи в вуглець і водень. Ці обидва елементи входять і до інших складових частин ґрунту. Водень входить до хемічно зв'язаної води, а вуглець входить до карбонатів. Визначити окремо водень у гумусі без водню, що входить у хемічно зв'язану воду, ми не вміємо. Не знаємо також методи безпосередньо визначати хемічно зв'язану воду. Тому, розуміється, з гуртової кількості водню в ґрунті ми не можемо визначувати водню, належного тільки гумусові в ньому. Щождо вуглецю в ґрунті, то ми маємо методи на те, щоб визначити його окремо в органічній частині ґрунту. Методи визначення вуглецю в органічних речовинах у ґрунті звуть у ґрунтознавстві методами „визначення гумусу“. Принципом цих метод є оксидація тим чи тим способом гумусу в ґрунті й визначення кількості вуглецевого двооксиду, витвореного з органічного вуглецю при цій оксидації. Із кількості цього двооксиду вуглецевого вираховують кількість гумусу, беручи за основу дані, що в ґрунтовім гумусі пересічно є 58% С (знайдену кількість  $\text{CO}_2$  або С множать відповідно на 0,471 або 1,724).

Само собою розуміється, що методами „визначення гумусу“ визначається точно (тобто в межах точности даної методи) тільки кількість вуглецю в ґрунті; сама вирахована з вуглецю кількість гумусу є величина наближена, що тим більше відхиляється від справжньої кількості гумусу, чим дужче елементарний склад органічної речовини даного ґрунту відмінний від того пересічного складу, на основі якого вираховано вищевказаного сучинника. У деяких ґрунтах різниця між вирахованою і справжньою кількістю гумусу така велика, що її видно вже з даних звичайної аналізи ґрунту. Так, для торфових ґрунтів дуже часто „вирахована кількість гумусу“ виходить більша від величини втрати при прожарюванні, а до неї ж входить, крім органічних речовин, ще й хемічно зв'язана вода. Причиною цього розходження є великий відхил складу органічної речовини в торфі від того пересічного, на основі якого було вираховано вищевказаний сучинник. Через це ми вважаємо за поправніше в даній аналізі ґрунтів показувати не фіктивну кількість гумусу, а кількість вуглецю в ґрунті, як це заведено в американській ґрунтознавчій літературі.

Для безпосереднього визначення органічного вуглецю в



АППАРАТ ДЛЯ ВИЗНАЧЕННЯ ГУМУСУ ЗА ГУСТАВСОНОМ.



Мал. 1. *ab* — скляна трубка з тяжкотопкого скла; *d* — калі-апарат з  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ; *ee* — U-подібна трубка з натрійним ванном; *f* — колонка з сульфатною кислотою, а перед нею така сама з KOH; *g* — колонка з KOH.

ґрунті вживається в ґрунтознавстві дві методи: спалювання органічної речовини сухим способом (метода Ґуставсона) і спалювання мокрим способом (метода Кнопа).

Дей

### Метода Ґуставсона<sup>1)</sup>.

Принцип методи: гумус ґрунту спалюється прожарюванням ґрунту в умовинах оксидування всього органічного вуглецю на двооксид; двооксид цей збирають і важать.

*Прилад.* Визначають вуглець в особливому приладі, що складається з трубки *ab* з тяжкотопкого скла (завдовжки із 50 см з внутрішнім поперечником 1,5 см); передній її кінець відтягнуто й злучено з скляною кулькою *c* (в ній збирається вода, що втворюється при прожарюванні); за кулькою йдуть далі: 1) калі-апарат з концентрованою сульфатною кислотою, щоб сушити вуглецевий двооксид і вбирати азотові оксиди, і 2) прилади до вбирання вуглецевого двооксиду (калі-апарат з 5% розчином калійного гідроксиду і дві U-трубки *ee* з натрійним валпом).

Трубку приладу заправляють так: в передню частину її *b* (біля відтягнутого кінця) вставляють азбестову затичку (з волокнистого азбесту), потім верству завтовшки з 10 см зернястого або лускуватого мідєвого оксиду й знову азбестову затичку. Приготовану так трубку вставляють або в особливу піч (наприклад, піч Мінке), або на залізний жолоб, укріплений притискачами між двома стативами (дуже зручно брати подвійний жолоб для двох трубок); у жолобі, якраз там, де буде приходитися частина трубки з мідєвим оксидом, робиться виріз; цю частину трубки обвивають мідною сіткою, а в останню частину жолоба під трубку підкладають азбестовий папір.

*Хід аналізу.* Визначаючи гумус за Ґуставсоном, протягом усієї операції перепускають через прилад струмину повітря або краще кисню, що переходить спочатку крізь колонки з калійним гідроксидом або із сульфатною кислотою (видалення  $\text{CO}_2$  і  $\text{H}_2\text{O}$ ), потім ця струмина надходить у трубку через скляну трубочку в кавчуковій затичці, що затикає задній отвір трубки

<sup>1)</sup> Ґуставсон. Об упрощениях в приемах органического анализа при определении углерода в почвах. Изв. Петр. Лесн. Академии, 1886, год 9-й, вып. 2, стр. 65. Він же. Двадцать лекций по агрономической химии.



в приладі. Швидкість струмини має бути така, щоб легко можна було рахувати бульбашки газу. Пустивши струмину крізь трубочку, ще не злучену з калі-апаратом, що містить у собі сульфатну кислоту, і з приладами, призначеними для вбирання вуглецевого двооксиду, нагрівають ту частину трубки, де міститься мідевий оксид, спочатку обережно, а потім дуже. Мета такого нагрівання є: 1) оксидувати всю мідь, 2) спалити органічні речовини, що могли потрапити в мідь, 3) мати дуже розжарений мідевий оксид у самому початку операції з ґрунтом. Це прожарювання повинно тривати 15 хвилин; за цей час беруть відсіпку ґрунту з відповідно приготованого зразка; величина відсіпка залежить від  $\%$  гумусу в ґрунті і може коливатися здебільшого між 1—5 грамами<sup>1)</sup>.

Коли вже досить прожарили мідевий оксид, не змінюючи нагрівання, злучають кульку з калі-апаратом (де є сульфатна кислота) і з апаратом, що вбирає  $\text{CO}_2$ ; потім через задній отвір вводять човника з відсіпкою ґрунту, засуваючи його майже до самої азбестової затички, й беруться до спалювання органічних речовин у ґрунті при безперервній струмині повітря або кисню. Для цього перше за все нагрівають малим полум'ям всю ту

1) Вибираючи величину відсіпки, треба мати на увазі, що при 5 $\%$  гумусу відсіпка 1 г дає майже 0,1 г  $\text{CO}_2$ , а при 1 $\%$  гумусу ту саму величину  $\text{CO}_2$  дасть 5-грамова відсіпка. Цілком достатню точність методи ми маємо, якщо вага калі-апарату з лугом збільшиться на 0,5 г, тобто при відсіпці 5 г і при кількості гумусу в ґрунті 0,5 $\%$ ; далі зниження кількості зважуваного  $\text{CO}_2$  небажане. Проте, коли обставини змушують знижувати кількість важеного  $\text{CO}_2$  (в тому разі, якщо доводиться визначати гумус у таких зразках, де гумусу менше за 0,5 $\%$ ), то кінче треба мати човники з більшою ніж звичайно місткістю, або вести аналіз з великою увагою і з більшою кількістю рівнобіжних визначень. За найвищу границю кількості вуглецевого двооксиду, що може зібратися в калі-апараті, треба вважати 0,3 грама. Коли в відсіпці гумусу більше, ніж це відповідає зазначеній кількості  $\text{CO}_2$ , то аналіза триває дуже довго, завжди є небезпека неповного спалювання і, нарешті, часто приходиться змінювати луг у вбирному апараті. Але, з другого боку, ми також не рекомендуємо зменшувати відсіпки менше від одного грама, бо кількість гумусу в відсіпці може не відповідати пересічній кількості гумусу в зразку. Тому із зразків, дуже багатих на органічні речовини, треба брати відсіпки не нижчі від одного грама, хоч би навіть кількість одержаного  $\text{CO}_2$  перевищувала 0,3 грама, або брати меншу відсіпку й робити кілька рівнобіжних визначень.



частину трубки, де міститься ґрунт, при чому пересувають пальника весь час взад і вперед; потім, коли почне виділятися з ґрунту вода, підсувають пальника з здовженим насадом під човника, але полум'я обов'язково тримають мале. Таке легке нагрівання повинно тривати не менше за 15 хвилин, а коли органічних частин багато, тоді так само нагрівати треба навіть більше за пів години. Потім пересувають пальника так, щоб він нагрівав тільки задню частину човника (частину, ближчу до кавчукової затички в трубці), і, поступінно збільшуючи полум'я, доводять його до такого ступеня, коли дно човника робиться темночервоне; дужче розжарювати не слід. У такій температурі держать десять хвилин, після чого пересувають пальника (не більше ніж на 1 см) вперед і, не змінюючи сили полум'я, держать його тут п'ять хвилин; потім посувають пальника так само все далі й далі, аж доки весь ґрунт буде прожарено. Після цього гасять пальника й видаляють вуглецевий двооксид з приладу, перепускаючи повітря (висушене й без  $\text{CO}_2$ ) протягом пів години<sup>1)</sup>. Потім важать калі-апарат з лугом або трубки з натрійним вапном; вага дає кількість  $\text{CO}_2$ , одержаного з оксидації вуглецю в відсипці. Помноживши цю вагу на 0,471, одержують кількість гумусу в відсипці, або, помноживши на 0,273, одержують кількість вуглецю в гумусі відсипки.

*Увага I.* Часто надто сильно прожарюють мідевий оксид, і від цього дуже хутко пеуються трубки; а проте для двох поруч уставлених трубок цілком досить нагріву від одного пальника Теклю з середнім розміром полум'я і з здовженим насадом. Щоб не пеувати трубок, треба нагрівати й охолоджувати поволі.

*Увага II.* Замість мідєвого оксиду А. Якобсон<sup>2)</sup> рекомендує вживати затичку завтовшки 5 см з платинованого азбесту або з паладієвого азбесту. Перший виготовляється, обробляючи чистий волокнистий азбест гарячим 10% розчином платиношестихлориду двоамонійного (два рази перекристалізованого). Так оброблений азбест сушиться й прожарюється до повного розкладу платиношестихлориду; виготовлений таким способом азбест має в собі від 7 до 12% платини. Паладієвий азбест виготовляється осаджуванням натрійним форміятном металєвого паладію в присутності азбесту з розчину паладієвого

<sup>1)</sup> Коли мають на увазі починати друге визначення, тоді пальника під мідєвим оксидом не гасять.

<sup>2)</sup> Дивись „Журнал опытной агрономии“, т. 17, 1916 г., стр. 93.



двохлориду. Гумус визначають так само, як і в присутності мідного оксиду, тільки операція закінчується швидше і не треба особливих пересторог, коли починають нагрівати.

### Спосіб Кнопа.

Принцип методи: органічна речовина ґрунту при нагріванні окиснюється хромовим триоксидом у присутності сульфатної кислоти; витворений з органічного вуглецю в ґрунті вуглецевий двооксид ловлять і ваять. Визначення провадять у такому самому приладі, як і для визначення вуглецевого двооксиду (дивись вище), з ось-якими змінами: 1) після колби, де спалюють гумус, і після холодника містять U-трубку з спіраллю з тонкого залізного дроту, добре вчищеного від іржі (дріт має задержувати водневi хлорид і флюорид); 2) після калі-апарату з сульфатною кислотою ставлять U-трубку з безводним мідним сульфатом вбирати двоводневий сульфід, що інколи витворюється під час процесу. Відсіпку ґрунту вмiщують у колбу приладу з малою кількістю води і оброблюють розведеною сульфатною кислотою; звичайно беруть для цього 1:1 розчин кислоти, але в таких випадках, коли ґрунт має відносно багато карбонатів (більше за 1%) і мало гумусу, то треба брати більшу відсіпку ґрунту, а сульфатну кислоту треба ще більше розводити і то тим більше, чим більше в ґрунті є кальційного карбонату, щоб уникнути випадання гіпсу, бо він, осідаючи, обволікає нерозкладені ще частинки карбонатів та гумусу, отже цим не дає змоги цілком витіснити CO<sub>2</sub>, а далі заваджає цілком спалити гумус. Після видалення з ґрунту всього вуглецевого двооксиду (що досягається так само, як і в визначенні вуглецевого двооксиду в ґрунті) прилучають до апарату зважений калі-апарат з 50% калійним гідроксидом, або дві U-трубки з натрійним вапном, доливають у колбу через лійку стільки концентрованої сульфатної кислоти, щоб у колбі течиво мало відсотків із 50 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, потім від 5 до 20 куб. см хромового триоксиду (50 г CrO<sub>3</sub> в 100 куб. см розчину). Коли помітна реакція оксидування скінчиться, то поволі обережно нагрівають колбу до кипіння; кип'ять 10—15 хвилин і потім, пропускаючи повітря протягом пів години, видаляють увесь вуглецевий двооксид з приладу; після цього ваять охолоджений апарат.

*Увага I.* Щодо методи Густавсона та Кнопа треба мати на увазі ось що: метода Густавсона, так як її описано вище, ціл-



ком придатна для ґрунтів, де немає карбонатів лугувато-земельних металів, або де є тільки сам кальційний карбонат (останнє при умові, що човника не нагрівають вище від темно-червоного кольору); але коли ґрунт має в собі карбонат магnezійний (див. „Визначення втрати від прожарювання ґрунту“), то працюючи за методом Густавсона, треба визначати вуглецевий двооксид і в незайманому ґрунті і потім у ґрунті з човника після визначення гумусу. Коли друге визначення покаже меншу кількість  $\text{CO}_2$ , ніж перше, тоді різницю між ними треба відкинути від кількості вуглецевого двооксиду, одержаної в визначенні гумусу методом Густавсона, і вже поправлене отак число перераховувати на гумус або вуглець; розуміється, що така поправка чимало знижує точність визначення гумусу, а особливо в ґрунтах, бідних на гумус, або багатих на карбонати.

Метода Кнопа в таких випадках простіша (не треба визначати  $\text{CO}_2$ ), проте й ця метода може давати малонадійні результати: при більшій або меншій кількості  $\text{CaCO}_3$  дуже важко влучити на таку концентрацію сульфатної кислоти в колбі, щоб, з одного боку, гіпс не осідав у великій кількості, а з другого боку, щоб концентрація була досить висока для повного згорання ґрунту. Можуть бути випадки, що не можна задовольнити обох цих умов одночасно. Щодо методи Кнопа, то треба мати на увазі ще те, що подеколи ґрунтовий гумус дуже тяжко оксидується хроматною кислотою; крім цього, треба дуже пильно оглянути ґрунт у колбі після спалення гумусу, чи не лишилися в ньому неспалені органічні речовини.

*Увага II.* При методі Кнопа вживають хромового триоксиду, що має в собі майже 100%  $\text{CrO}_3$ ; можна також вживати з таким самим успіхом дешевий *purum crust.*, де є відсотків із 80  $\text{CrO}_3$ , тільки в цьому реактиві треба заздалегідь визначити кількість вуглецю. У кожному разі і в тому, і в тому препараті треба визначити  $\text{CrO}_3$ <sup>1)</sup>, бо дуже часто трапляється, що його кількість є нижча від потрібної норми.

*Увага III.* Коли гумус визначають за методом Кнопа і треба визначити вуглецевий двооксид у карбонатах, тоді витіснений з ґрунту сульфатною кислотою вуглецевий двооксид карбонатів ловлять окремо калійним гідроксидом або натрійним вапном, як це описано в методі визначення цього двооксиду витісненням його хлоридною кислотою.

#### Визначення „оксидційности“ гумусу.

Є ще одна метода мокрого спалювання гумусу, що мала деяке поширення, як метода визначення органічного вуглецю

<sup>1)</sup> Дивись: Мерк, Испытание реактивов на чистоту. Петроград, 1913, стр. 7.



в ґрунті, хоч на ділі вона до цього не придатна. Я маю на думці об'ємну методу оксидації ґрунту за допомогою титрованого розчину калійного перманганату і запропоновану від В. Іщеркова<sup>1)</sup>.

#### Хід аналізу за Іщерковим.

У колбу з місткістю 250—300 куб. см всипають відсіпку досліджуваного ґрунту. Величина відсіпки при малій кількості гумусу 0,25—0,50 г, при середній (5—8%) 0,15—0,30 г, при більшій кількості гумусу (8—15%) 0,1—0,2 г. Підливають у колбу якусь певну кількість титрованого розчину калійного перманганату (при ґрунтах з кількістю гумусу до 10% 0,1 норм., а при більшій кількості—ліпше 0,2 норм.). Кількість розчину така, щоб калійного перманганату було більше в 2—2½ рази, ніж цього треба на оксидування (на оксидування одного грама ґрунту при кількості в ньому 1% гумусу йде із 10 куб. см 0,2 норм. розчину хамелеону); розводять це, приміром, такою самою кількістю води, додають 2—4 куб. см сульфатної кислоти (концентрація: 1 ч. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> на 5 частин води на обсяг), кип'ятять (легке кипіння!) 40—50 хвилин, знебарвлюють течиво, додаючи зайвину оксалатної кислоти (якщо випав у процесі оксидування мангановий двооксид, то його треба розчинити оксалатною кислотою); додану зайвину оксалатної кислоти визначають зворотним титруванням розчином калійного перманганату. Коли всього на оксидування гумусу пішло *v* куб. см 1/п. норм. розчину калійного перманганату, то кількість гумусу в відсіпці дорівнює  $\frac{44}{4} \times \frac{1}{n} \times \frac{v}{1.000} \times 0,471$  г.

#### Хід аналізу в модифікації Е. Роллова<sup>2)</sup>.

Метода Іщеркова в її первісній формі в деяких дослідах не дає точної збіжності в рівнобіжних визначеннях. Е. Роллов опрацював і запропонував модифікацію цієї методи, що, на його думку, не має вказаної хиби. У колбу з місткістю 250—300 куб. см всипають відсіпку ґрунту (від 0,1 до 2 г в залежності від

<sup>1)</sup> Журнал Опытной Агрономии, т. V, 1904 г., стр. 55.

<sup>2)</sup> Журнал Опытной Агрономии, 1914 г., т. 15, стр. 451.



кількості гумусу), доливають: 50 куб. см дистильованої води, 50 куб. см 0,2 норм. розчину хамелеону й 10 куб. см 20%-ї сульфатної кислоти і ставлять колбу в пару кип'ячої води в водяному нагрівнику (не в саму воду). За годину після цього, коли течиво нагріється до 92—94°C., здимають колбу з нагрівника, доливають 50 куб. см сульфатної кислоти (сульфатна кислота з пит. ваг. 1,84), нагрівають до повного розчинення двооксиду мангану і зворотним титруванням калійним перманганатом визначають зайвину оксалатної кислоти. Число куб. см 0,5 норм. розчину калійного перманганату, витрачене на зворотне титрування, помножене на 0,0010362, дає кількість гумусу в досліджуваній відсипці ґрунту. Титр калійного перманганату повинно уставити ось-як: в таку саму колбу, як для визначення гумусу, вливають 50 куб. см 0,2 норм. установлюваного розчину калійного перманганату, 50 куб. см води і 10 куб. см 20%-ї сульфатної кислоти, ставлять колбу в пару окропу в водяному нагрівнику; коли температура в колбі досягне 92—94°C. (за 5—10 хвилин), титрують течиво 0,2 норм. розчином оксалатної кислоти (12,6 г хемічно чистої перекристалізованої  $C_2O_4H_2$  в літрі), що на 1 літр має 25 куб. см сульфатної кислоти з питоюю вагою 1,84.

*Увага I.* Досліди показують, що й працюючи за модифікацією Роллова, одержуємо великі розбіжності в рівнобіжних аналізах<sup>1)</sup>.

*Увага II.* Як і треба було сподіватися, дані гумусу за метою оксидації хамелеоном і дані за хромовою метою або за метою Густавсона не завжди сходяться. Дві останні методи дають безпосередньо кількість органічного вуглецю в ґрунті, а метода Іщерекова дає тільки кількість кисню, потрібного на оксидування вуглецю; але гумус є суміш дуже різнорідних органічних сполук і ще до того суміш неоднакова в різних ґрунтах, отож навіть у тому разі, коли кисень хамелеону не витрачається на оксидування в ґрунтах інших неорганічних речовин, і якщо він оксидує вуглець цілком аж до двооксиду, ми повинні одержати цією метою в різних ґрунтах числа для гумусу відмінні від чисел за методами хромовою та Густавсона, і тим більше відмінні, чим різнорідніший склад гумусових речовин у досліджуваних ґрунтах.

<sup>1)</sup> Дивись: Н. Солов'єва, К вопросу об определении гумуса в почвах по методу окисления хамелеоном. Журн. Опытн. Агрономии. 1915 г. т. 16, стр. 415.



Само собою розуміється, що це є істотна хиба методи Іщерекова, як методи до визначення гумусу в ґрунті, тим то, коли є такі методи, як Кнопа й Густавсона, і при нез'ясованості величини тих розходжень, що їх можна одержати в різних ґрунтах за цими методами, методу оксидації гумусу калійним перманганатом не треба застосовувати до визначення гумусу. Зате, з другого боку, дані цієї методи становлять великий інтерес, коли їм не надавати того, чого вони й не показують, а трактувати їх тільки як величини, що показують кількість кисню, потрібного на оксидування гумусу в ґрунті. Ця метода дає нам „оксидативність“ гумусу. Порівняння даних цієї методи з даними методів Кнопа або Густавсона дасть нам деякі вказівки на характер гумінових речовин ґрунту, на їх різницю в різних ґрунтах. Коли, наприклад, результати за методою Іщерекова виражати в гумусі, то в одних ґрунтах відношення одержаної величини до величини гумусу за Кнопом або Густавсоном буде рівне з одиницею, в других—менше від одиниці, а в третіх—більше за одиницю<sup>1)</sup>.

#### Визначення азоту.

#### Метода К'ельдаля.

У ґрунтознавстві для визначення загального азоту вживається виключно к'ельдалівської методи, що має багато модифікацій. Ми опишемо тут найпростішу й, на нашу думку, найудалішу з них.

Для визначення органічного азоту в ґрунті<sup>2)</sup> беруть відсинок від 5—30 г, залежно від багатства ґрунту на перегній, і керуючись, поперше, тим, що в перегній є з 5% азоту, а, по-друге, тим, щоб із узятої в приймач при відгоні амоніяку титрованої сульфатної кислоти (25—40 куб. см децинормальної) неутралізувалося амоніяком не менше за 5 куб. см і не більше за 25 куб. см при 40 куб. см сульфатної кислоти в приймачі,

<sup>1)</sup> Крім вказаної літератури про способи визначення гумусу калійним перманганатом, дивись: Н. Димо, Русский Почвовед, 1916 г., стр. 192; Григорьев, Журнал Опытной Агрономии, 1915 г., стр. 217; А. Н. Порфирьев. Вест. Каз. Об. С.-х. Оп. Станц., 1922 г., № 2, стр. 41.

<sup>2)</sup> Кількість мінерального азоту в ґрунтах така невелика проти кількості азоту органічного, що, беручи до уваги помилку аналізу, можна кількість органічного азоту вважати за загальну кількість азоту в ґрунті.



або 15 куб. см при 25 куб. см сульфатної кислоти в приймачі (при кількості в ґрунті 1% гумусу утворений в процесі аналізу 10 г ґрунту амоніак неутралізує щось із 4 куб. см 0,1 норм. сульфатної кислоти). Відсіпку досл джуваного ґрунту, всипану в порцелянову або ніклеву чашечку, переносять в к'єльдалівську колбу за допомогою платинового пензля; звичайного волосяного пензля вживати не можна, бо ґрунт може легко занечиститися волоссям.

В колбу з відсіпкою вливають 25 куб. см концентрованої сульфатної кислоти. Кислоту треба підливати так, щоб вона сполоскала стінки колби, починаючи від шийки, і змила прилипі до них частинки ґрунту. Потім у колбу дають від двох до трьох крапель живого срібла і перемішують течиво; колбу ставлять у витяжну шахву й починають нагрівати пальником спочатку дуже обережно на легкому вогні, щоб течиво не дуже пінилося, збовтують його подеколи, або додають у колбу дві-три краплі спирту або етеру; коли течиво перестане пінитися, полум'я поволі збільшують і кип'ятять течиво доти, доки воно цілком знебарвиться. Можна зовсім уникнути вилізання піни (отже не треба й стежити за цим), якщо почати підігрівати не зараз же після того, як підлили сульфатної кислоти, а годин через 2—3; у такому разі краще лишати колбу в теплому місці.

По знебарвленні течива весь органічний азот ґрунту буде в колбі в формі двоамонійного сульфату (частково в амідній сполуці  $\text{Hg}_2\text{N}_2\text{H}_4\text{SO}_4$ ). Коли колба трохи прохолоне, починають відганяти амоніак<sup>1)</sup>. В приймач (склянка або ерленмаєрівська колба з місткістю з 250 куб. см) дистиляційного апарату підливають можливо точно з бюрети певну кількість 0,1 норм. сульфатної кислоти (25—40 куб. см); приймач підставляють під прилад так, щоб кінець газовідвідної трубки занурився в кислоту. У дистиляційну колбу (ерленмаєрівська колба з еньського скла з місткістю  $\frac{3}{4}$ —1 літр) вливають із 100 куб. см води; збовтують к'єльдалівську колбу, де відбувалося перепалювання ґрунту, і переливають його в дистиляційну колбу; к'єльдалівську колбу полощуть потім 5 разів водою так, щоб

<sup>1)</sup> Коли амоніак відганяють не зараз після обпалювання, то колбу з течивом, щоб сульфатна кислота не вбирала амоніяку з повітря, зберігають під скляним ковпаком у скляній або порцеляновій чашці, а на піддення під ковпак наливають трохи розведеної сульфатної кислоти.



із неї перенести буквально все в дистиляційну колбу; після цього доливають у дистиляційну колбу по стінці 80 куб. см розчину натрійного гідроксиду (500 г NaOH на 1 літр), в якому немає амоніяку; потім всипають пучку цинкового порошку, скоренько злучають колбу з перегінним апаратом і переганяють амоніак у приймач сильним кип'ятінням течива в дистиляційній колбі. Наливаючи натрійний гідроксид, треба держати колбу в лівій руці похило й не зміняти її положення весь цей час; правою рукою з мензурного циліндра доливають по стінці колби натрійний гідроксид; при таким способі доливання весь натрійний гідроксид лягає під кислотою і немає ніякої небезпеки вивітрювання амоніяку. Тривалість переганяння і кількість дистиляту залежать від будови дистиляційного апарату; тому і те, і те треба встановляти для кожного апарату окремо,—аналітик повинен знати свій апарат.

Скінчивши переганяти, кінець газовідвідної трубки перегінного апарату витягають із течива в приймачі й обполіскують водою в приймач. Коли приймач вихолоне, визначають у ньому кількість вільної сульфатної кислоти, титрованої децинормальним розчином лугу (найкраще їдким баритом; коли ж вживається калійний або натрійний гідроксид, то треба додати до розчину трохи барійного двохлориду для осаджування вуглецевого двооксиду); яко індикаторів можна вживати лякмоїд <sup>1)</sup>, конго <sup>2)</sup> або розолеву кислоту <sup>3)</sup>. З кількості взятої в приймач кислоти і з якості витраченого на титрування їдкого бариту визначають кількість кислоти, зв'язаної з амоніяком, і перечисляють на азот (1 куб. см 0,1 норм. сульфатної кислоти відповідає 0,0014 г азоту).

*Увага I.* Сульфатна кислота, вживана для оксидування органічних речовин, не повинна мати в собі азоту. Випробовують її на азот ось так: 30 куб. см кислоти вливають до 100 куб. см води, додають три грами цинкового порошку і суміш лишають,

<sup>1)</sup> 8 грам. дрібно розтертого лякмоїду легко нагрівають  $\frac{1}{4}$  години на водяному нагрівникові з 100 куб. см 20% алькоголю; по охолодженні проціджують і розводять розчин такою самою кількістю абсолютного алькоголю.

<sup>2)</sup> 0,5 г розчиняють в 90 куб. см води і додають 10 куб. см 95% алькоголю.

<sup>3)</sup> 0,5 г розолевої кислоти розчиняють у 50 куб. см алькоголю і додають 50 куб. см води.



часто збовтуючи, доти, доки не скінчиться виділювання водню; після цього додають розчину натрійного гідроксиду (теж безазотного) до сильної лугуватої реакції і переганяють, збираючи дестилат у приймач з 10 куб. см води і 2—3 куб. см 0,2 норм. хлоридної кислоти; дестилат титрують 0,2 норм. розчином калійного гідроксиду в присутності метил-оранжу. На нейтралізацію амоніяку, що виділяється з досліджуваної сульфатної кислоти, повинно витратити не більше за 0,2 куб. см норм. хлоридної кислоти (див. Мерк, Испытания реактивов на чистоту, стр. 42).

*Увага II.* Натрійний гідроксид, вживаний для відганяння амоніяку, не повинен мати в собі амоніяку. Проба на якість: до 10 см розчину натрійного гідроксиду додають розведеної сульфатної кислоти, краплю розчину індиго (2,5 г кращого Ява-індиго розводять малими порціями в димучій сульфатній кислоті, постійно перемішуючи й охолоджуючи так, щоб на шість частин сульфатної кислоти припадала одна частина індиго; одержаний розчин розводять до 300 куб. см водою) і з 1 куб. см концентрованої сульфатної кислоти; коли в течиві нема амоніяку, то воно навіть і через довший час лишається синє.

Коли проба покаже присутність амоніяку, тоді розчин натрійного гідроксиду треба перекип'ятити.

*Увага III.* Крім описаного ось тут способу визначення азоту методом К'ельдала, є ще багато різних модифікацій. Наприклад, щоб швидше оксидувалися органічні речовини, рекомендується додавати до сульфатної кислоти, крім живого срібла, ще двокалійного сульфату (грамів із 10) після того, як течиво в К'ельдалівській колбі почне вже спокійно кипіти (цю модифікацію називають К'ельдаль-Гуннінг-Альтербергівською або Арнольдівською). Далі, замість живого срібла, додають кристалічного мідєвого сульфату (Гуннінг—мідєва метода) 0,1—0,3 г. Остання модифікація хуткістю оксидування однакова з першою, але має ось-які переваги: сульфат міді править за індикатора, коли додають натрійний гідроксид перед переганянням, що дозволяє уникати великої зайвни лугу; крім цього, в процесі оксидування не витворюється тяжкорозкладуваних амідних сполук.

*Увага IV.* Щоб спростити й прискорити процес видалення амоніяку, останніми часами починає входити в практику спалювання й відгін в одній колбі і відгін в апаратах без холодників. Першу з цих змін не можна вважати за вдалу, бо спалювати в колбах з великою місткістю не вигідно і дорого, та й переносити речовину з К'ельдалівської колби не так вже тяжко, щоб миритися з цими невгодами, аби лиш позбутися переносин. Щодо відгону без холодника, то це вдосконалення справді значно спрощує апарат для перегону і пришвидшує саме переганяння. Дуже зручний прилад Мічерліха для відгону амоніяку



при визначенні невеликих кількостей азоту (Land. Jahrb. 1909, B. 38, S. 280).

*Увага V.* Відгонити амоніак можна способом Л. Вінклера (Ztschr. f. angew. Chem., B. 26, S. 231) в приймач, де є не титрована сильна кислота, а розчин боратної кислоти неозначеної концентрації; тоді амоніак у приймачі безпосередньо титрується розчином сульфатної кислоти в присутності індикатора конго або метил-оранжу; боратна кислота, що належить до дуже легких кислот, майже не змінює неутрального забарвлення цих індикаторів. Зміна кольору (від конго—на синій, від метил-оранжу—на рожевий) настає тільки після того, коли підливава для титрування сульфатна кислота зв'яже весь присутній (в виді амонійного борату) амоніак у приймачі і ще лишиться її трохи вільної. При кількості амоніяку від 0,1—0,2 г в дистильованім течиві до приймача треба підлити 100 куб. см води й додати 5 г кристалічної боратної кислоти; коли приймач охолоджують у холодній воді, то холодильник у перегіннім апараті не конче потрібен.

Де потрібна особлива точність, там Вінклер рекомендує робити так: вливають до приймача 100 куб. см насиченого водяного розчину боратної кислоти з додатком одної краплі амоніяку; додають потім конго і стільки саме 0,1 норм. сульфатної кислоти, аби лиш показалася кисла реакція; в одержаний отак розчин відганяють амоніак.

Метод Шушака й Пужé (Chouchak'a i Pouget) для визначення гуртового азоту в ґрунті<sup>1)</sup>.

0,2—0,6 г ґрунту оброблюють за методою К'ельдаля. Вміст колби, скінчивши обробляти, розводнюють і переціджують. У цідилі визначають амоніак кольориметричним реактивом Неслера (дивись нижче в розділі про кольориметричні методи). Метода дає можливість визначати азот з точністю 1% навіть тоді, коли його в ґрунті менше як 0,0004%. Реактиви повинні бути цілком вільні від азоту, а визначаючи треба старанно додержувати чистоти.

#### Хемічно-зв'язана вода.

Під цією назвою розуміється та вода в ґрунті, що не видаляється при 105—110°C. (кристалізаційна, частково конститутційна та імбітаційна), а тільки при вищій температурі, й цілком видаляється тільки від прожарювання ґрунту. Як уже було

<sup>1)</sup> Bull. Soc. Chim. de France. 1907, V. 1, P. 1173.



сказано попереду, немає метод на її визначення; її величину можна тільки вирахувати,\* тобто з витрати від прожарювання сухого ґрунту, вираженої  $\frac{\text{г}}{\text{г}}$  від сухого ґрунту, відкидають відсоткову кількість гумусу в сухому ґрунті.

### В ✓ Гуртова аналіза мінеральної частини ґрунту.

При гуртовій аналізі ґрунту разом із елементами, що входять до складу мінеральної частини ґрунту, ми визначаємо також і пошільні елементи в ґрунтовім гумусі. Визначити кількість якого-будь елемента, що належить мінеральній органічній частині зокрема, ми не вміємо; а що вміст мінеральних тіл у гумусі не торфових і не болотяних ґрунтів проти загальної їх кількості в ґрунті взагалі дуже малий, то без особливої помилки можна вважати, що для цих ґрунтів гуртова аналіза дає елементарний склад мінеральної частини ґрунту. Що більше гумусу в ґрунті, що більше ґрунт торфовий, то далі це припущення від дійсності. Дуже можливо, що з окремих елементів, визначуваних гуртовою аналізою, з металоїдів—фосфор і сірка, а з металів—кальцій і магnezій щодо цього найбільше відхиляються від нашого твердження; відносна кількість цих елементів в органічній частині ґрунту чимала, отже кількість їхня, визначувана гуртовою аналізою, становлячи собою загальну їх кількість у ґрунті, може чимало перевищувати кількість їх у самій тільки мінеральній частині ґрунту.

Щоб визначити гуртову кількість елементів, що входять до складу ґрунту, треба ґрунт перевести в розчин; цього досягають, або попереду розкладаючи ґрунт флюоридною кислотою, або стоплюючи ґрунт з відповідними солями.

### Д. Розкладання ґрунту флюоридною кислотою.

Передусім треба розтерти ґрунт на можливо дрібний порошок. Чим старанніше це зроблено, тим хуткіше й повніше йде розкладання. Розтирається ґрунт в агатовій ступці. Для повної гуртової аналізи беруть дві відсіпки ґрунту по п'ять грамів кожна; одна йде на визначення гуртової кількості фосфатної кислоти, а друга на визначення суми оксидів тривалентних елементів і фосфатної кислоти, мангану, вапна, магnezії, натрію та калію. Обробляти відразу десять грамів ґрунту флюоридною



кислотою нераціонально, бо при такій кількості розкладання йде забарно, витрачається багато дорогого реактиву й важко досягти цілковитого розкладу. Саме розкладання роблять так:

*1-й спосіб.* Відсипку м'яко-розтертого ґрунту, відповідну до 5 грамів сухого ґрунту (тобто  $\frac{100 \cdot 5}{100 - a}$  г повітряно-сухого ґрунту, де  $a$  є гігроскопічна вода  $\frac{0}{0}$  від повітряно-сухого ґрунту), насилають у платинову чашечку, змочують малою кількістю води і приливають обережно 3—5 куб. см концентрованої сульфатної кислоти; суміш старанно перемішують шпателью і в мисочку доливають (у витяжній шахві) із 25 куб. см 38% флюоридної кислоти (*Ac. hydrofluoricum fumans puriss.!*); суміш знову перемішують шпателью й чашечку ставлять на водяний нагрівник, де температура весь час піддержується між 60 і 80°C. протягом п'ятих годин; вміст чашечки подеколи перемішують шпателью; потім із пів години держать чашечку на кип'ячому нагрівникові і, коли після цього, перемішуючи платиновою шпателью, ми не почуємо хрустіння, це означає, що оброблювання флюоридною кислотою скінчене. В противному разі, як звичайно й буває, всю цю операцію треба повторити, доливши знову флюоридної кислоти і знову потримавши на водяному нагрівнику, як це вже було сказано вище.

Скінчивши з розкладанням ґрунтових силікатів, приступають до руйнування органічної речовини й до видалення останніх слідів флюоридної кислоти. Для цього нагрівають, обережно й часто перемішуючи, чашку на азбестовій сітці, спочатку на малому полум'ї, потім поволі збільшують полум'я, проте температури ні в якому разі не можна підвищувати понад ту, що при ній дно починає червоніти. В противному разі з трисульфату двоазалізового звільняється триоксид двоазалізовий, що потім не розчиняється. При такому способі майже ніколи не вдається цілком видалити всі органічні речовини, частина їх залишається в виді вугілля.

Після описаного процесу всі ґрунтові основи (а також алюміній і залізо, що входять до кислотного комплексу ґрунту) будуть у виді сульфатів і фосфатів; силіцію зовсім не буде, бо він вийде в виді газового силіційного чотирифлюориду від впливу кислоти на силікошестифлюориди.



Щоб розчинити масу, одержану в платиновій чашечці, переносять вміст чашечки за допомогою гарячої води, підкисленої злегка хлоридною кислотою, до порцелянової чашки (з поперечн. 15 см); течиво в чашці нагрівають, додаючи в міру потреби води й підкислюючи хлоридною кислотою. Звичайно в чашці розчиняється не все, а лишається трохи вугілля й крем'янки. Одержаний розчин переціджують на маленьке безпопільне цідило в склянку (коли відсіпка ґрунту призначалася була на визначення фосфатної кислоти) або в мірчу колбу з місткістю 500 куб. см (коли відсіпку ґрунту було призначено на визначення інших речовин). Відцідок із лишком ґрунту, нерозкладеного флюоридною кислотою, спалюють і важать; коли його вага більша за 1%, тоді знову його обробляють, як і раніше (зменшуючи відповідно кількість реактивів), флюоридною кислотою й одержаний наприкінці розчин приливають до попереднього відділу.

*Увага.* У ґрунті є гумус, отож одержати ґрунтові мінеральні сполуки в розчині, обробляючи ґрунт флюоридною кислотою— справа складна. Спроби цей спосіб спростити попереднім видаленням органічних речовин прожарюванням ґрунту перед обробіткою не мали ніякого успіху, бо, як показують дані, при прожаренні ґрунту втрачаються фосфор і калій.

*2-й спосіб.* Описаний вище спосіб оброблювання ґрунту флюоридною кислотою має істотні невігоди:

1) Видалення сульфатної кислоти є надто довга й неприємна операція, що дуже часто спричиняється до помітної втрати речовини від розбрикування.

2) Як би там старанно не видаляли сульфатну кислоту, її завжди лишиться багато, а це шкодить осаджуванню фосфатної кислоти і дуже ускладнює визначення лугів.

3) При такому способі оброблювання не можна визначити в ґрунті гуртової сульфатної кислоти.

Всі наведені невігоди усувається, коли замінити сульфатну кислоту на хлоридну<sup>1)</sup>. Хід розкладання ґрунту в цьому разі такий:

До 55 грамів м'якорозтертого ґрунту в платиновій чашечці доливають із 40 куб. см флюоридної кислоти; доливати треба

<sup>1)</sup> К. Гедройц, Заметки по агрономическому анализу. Ж. Оп. Агр. 1915, стр. 83.



обов'язково обережно, бо вміст чашечки від цього дуже нагрівається й енергійно парув. У тому разі, якщо ґрунт має в собі карбонати, треба вперед усунути вуглецевий двооксид розведеною хлоридною кислотою і вміст чашечки висушити на водяному нагрівнику. Чашечку з долітою флюоридною кислотою ставлять на водяний нагрівник і, часто перемішуючи, випаровують досуха (при температурі 80°C.). До сухого лишку додають дуже обережно з 25 куб. см концентрованої хлоридної кислоти, а по охолодженні чашечки—з 15 куб. см флюоридної кислоти, і знову помалу випаровують; цю операцію повторюють ще раз, при чому на цей раз випаровують уже на кип'ячому водяному нагрівнику. Коли розкладання скінчилось, то, щоб видалити всю флюоридну кислоту, оброблюють сухий лишок у чашечці послідовно п'ять разів концентрованою хлоридною кислотою, кожен раз (по 25 куб. см) з випаровуванням досуха на кип'ячому нагрівнику. Після цього вміст чашечки переносять водою за допомогою скляної палички з кавчуком у порцелянову чашку; чашку нагрівають, додають хлоридної кислоти й перемішують на маленьке безпопільне цідило (589<sub>2</sub>). На цідилі лишиться чимало органічної речовини; за нашими даними в цьому лишкові є сліди алюмінію, фосфатної кислоти й калію та деколи чимало вапна. Тому цідило з промитим лишком треба прожарити і, зваживши лишок, розчинити гарячою водою, підкисленою хлоридною кислотою, перемішати й відцідок прилити до попереднього одержаного розчину. Загальний відцідок може мати в собі трохи розчиненої органічної речовини; тому його треба випарувати на кип'ячому нагрівнику в порцеляновій чашці; сухий лишок треба два рази обробити гострою хлороводою (1 частина нітратної й 2—4 частини хлоридної кислоти) і потім видалити нітратну кислоту хлоридною. Одержаний сухий лишок нагрівають водою, підкисленою хлоридною кислотою.

### Аналіза розчину, одержаного від розкладання ґрунту флюоридною кислотою.

При повній ґрутовій аналізі з визначенням фосфатної кислоти розкладають, як це вже було показано, дві окремі відомки ґрунту по 5 г кожна. Розчин однієї з цих відсипок збирають у склянці для визначення двофосфорового п'ятиоксиду,



а розчин другої в мірчій колбі місткістю 500 куб. см для визначення суми оксидів тривалентних елементів (плюс двофосфоровий п'ятиоксид), заліза, мангану, кальцію, магнезії, калію й натрію (а при оброблюванні ґрунту флюоридною кислотою в присутності хлоридної кислоти тут таки визначають також і сульфатну кислоту).

### Визначення двофосфорового п'ятиоксиду.

#### Метода подвійного осаджування.

Розчин 5-тьох грамів ґрунту<sup>1)</sup> в склянці, якщо треба, концентрується випаруванням (обсяг течива не повинен перевищувати 100 куб. см), неутралізується до легкої лугуватої реакції амоніаком і злегка підкислюється нітратною кислотою. Хлоридна кислота, хоч і в меншій мірі, ніж сульфатна, проте все таки перешкоджає осаджуванню двофосфорового п'ятиоксиду; отож, у таких випадках, коли його багато в витяжці, перед осаджуванням треба випарувати витяжку на водяному нагрівнику в склянці, а потім розчинити в воді, підкислений нітратною кислотою. Потому неутрализують амоніаком і знов злегка підкислюють нітратною кислотою. До цього додають 25 куб. см молібденового течива<sup>2)</sup>, перемішують скляною паличкою й лишають у теплом місці (40—60°C.) на добу, після чого, випробувавши на повноту осаджування, переціджують на маленьке підило (7—9 см в поперечнику, Schl. u. Sch. 589<sub>2</sub> або 597), намагаючись не переносити осаду. Осад промивають декантацією 15% розчином амонійного нітрату; до розчину цього додано з розрахунком на 1 літр 10 куб. см концентрованої нітратної кислоти; промивання осаду амонійного молібденофосфату ведеться довше або коротше. Що глинястіший ґрунт, то важче вимити з осаду солі заліза, а головно алюмінію, і то довше через це треба промивати. Коли осаджування велося правильно, осад не

<sup>1)</sup> Часто визначають гуртовий двофосфоровий п'ятиоксид у меншій відсипці ґрунту (часом тільки в 1 г); в тому разі, коли визначення роблять, важачи двомагnezійний пірофосфат, ми вважаємо, що брати відсипку меншу від п'ятьох грамів не можна.

<sup>2)</sup> Готування молібденового течива: 150 г амонійного молібдату розчиняють в 1 л дистильованої води і розчин тоньким струмочком, не перестаючи мішати, вливають в 1 л нітратної кислоти пит. в. 1,2; коли течиво вистоїть дві доби, можна вживати.



буде занечищено молібдатною кислотою (на занечищення вказує білуватий колір осаду) і на ньому не буде скоринки. Ґрунти, багаті на оксиди тривалентних елементів, досить промити двадцять разів; проте в усякому разі не можна припиняти промивання раніше, доки промивні води не перестануть давати з зайвиною амоніяку хоч сліди каламуті; але, разом із тим, треба оказати, що відсутність каламуті не завжди означає ще, що осад зовсім промитий. Скінчивши промивати, осад розчиняють у 5% амоніякові. Під лійку, що на неї перепіджували амонійний молібденофосфат, підставляють невелику склянку (100—150 куб. см), доливають у склянку, де є амонійний молібденофосфат, 5% амоніяку стільки, щоб розчинити весь осад, і розчин виливають на лійку. Потім обмивають склянку п'ять разів 5% амоніяком, при чому підливають цей амоніак по стінках склянки можливо маленькими порціями. Цідило, крім цього, промивають ще кілька разів тим самим амоніяком (спроба на повноту вимиття жовтою ціяною сіллю, що дає в присутності молібдатної кислоти в краплі відпідку, підкисленого хлоридною кислотою, червоне забарвлення). Одержаний розчин амонійного молібденофосфату не повинен ніяк мати каламуті. Якщо вона з'явиться (каламутність—ознака недостатнього промивання осаду амонійного молібденофосфату), то течиво неутралізують нітратною кислотою, додають небагато (5—10 куб. см) молібдатної кислоти й знову осаджують у теплому місці протягом однієї доби амонійний молібденофосфат. Далше роблять так само, як за першого осаджування, тільки промивають осад у такому разі п'ять разів. Амоніяковий розчин амонійного молібденофосфату неутралізують хлоридною кислотою, додаючи цю кислоту доти, доки жовтий осад, що постає при цьому, буде тільки помалу зникати<sup>1)</sup>. По неутралізації доливають 10 куб. см магнєзійної мікстури<sup>2)</sup>; це треба робити обов'язково по краплі, безперервно мі-

<sup>1)</sup> Більша зайвина амонійного хлориду перешкоджає дальшому осаджуванню, отже, в такому разі, якщо амоніякового розчину набралось з якихбудь причин надто багато (більше за 50 куб. см), краще видалити зайвину амоніяку перед неутралізацією, нагріваючи течиво, або просто зливши його до наступного дня.

<sup>2)</sup> Готування магнєзійної мікстури: 550 грам. кристалічного магнєзійного двохлаїду й 1.050 г амонійного хлориду розчиняють в 0,5 літра води; до розчину додають 3,5 літра 24% амоніяку.



шаючи течиво скляною паличкою (дотику палички до стінок склянки ми не опасаємося, бо витворений осад завжди легко відділюється від стінок паличкою з кавчуковим наконечником). Тільки за таких умов осад фосфату амонійномагnezійного одержується кришталами, що скоро падають на дно. Через п'ять приблизно хвилин до течива додають міцного амоніяку в такій кількості, щоб він становив  $\frac{1}{3}$  обсягу всього течива, перемішують паличкою, накривають склянку склом і лишають найменше на 4 години. Потім проціджують і збирають осад на маленьке безпопільне цідило (№ 589<sub>2</sub> Schl. u. Sch. з 7 см в попереchnику). Осад промивають  $2\frac{1}{2}\%$  амоніяком до того часу, доки підкислені нітратною кислотою промивні води не перестануть давати реакції на хлор з срібловим нітратом. Цідило з осадом кладуть у зважений платиновий бритваль, спалюють на можливо малім вогні й прожарюють. Якщо одержаний осад не зовсім білий, то, охолодивши бритваль, його змочують 2—3 краплями нітратної кислоти, видаляють кислоту на легкому огні й знову прожарюють.

Одержана вага осаду помножена на 0,63757, дає кількість  $P_2O_5$  у взятій відсипці ґрунту.

Описаний спосіб визначення двофосфорового п'ятиоксиду при деякій звичці до аналізу дає найкращі результати. Його хиби: 1) потребує проти інших метод багато часу і 2) потребує чималої відсипки ґрунту для точного визначення. Добрі результати цією методою одержують тоді, коли  $P_2O_5$  у відсипці не менше від 0,01 г; у 5 г ґрунту часто є менше за 0,005 г гуртової  $P_2O_5$ . У ґрунтових аналізах можна з успіхом застосовувати деякі більш спрощені й хуткіші методи. Особливо рекомендуємо методи Nyssens'a і Lorenz'a.

#### Обсягова метода Нісенса (Nyssens)<sup>1)</sup>.

У цій методі осад амонійного молібденофосфату розчиняється в зайвині титрованого лугу, а зайвину лугу визначають титрованою кислотою. Досліджуване течиво наливають в ерленмає-

1) Nyssens, An. de la Sc. Agr. 1901, V. II, P. 91; Журн. Оп. Агр. т. III, стр. 541; Сухенко, Журн. Оп. Агроном. т. XII, стр. 477; К. Гедройц, Постановлення Герм. Союза С.-х. оп. Ст. относительно иссл. и оценки удобрений. Изд. 3. 1912, стр. 41.



рівську колбу з 150 куб. см місткості. Обсяг течива повинен бути 55—65 куб. см і в цім обсязі двофосфорового п'ятиоксиду має бути не більше від 0,05 г<sup>1)</sup>. При вмісті 0,005 г  $P_2O_5$  в аналізованій кількості метода дає ще цілком певні результати. Розчин неутралізують амоніаком, підкислюють 10 куб. см нітратної кислоти з пит. ваг. 1,2, додають 5 куб. см амоніяку з пит. ваг. 0,91 і 2 куб. см петерманівського розчину цитрату амонію<sup>2)</sup>. Перемішавши вміст, додають 50 куб. см молібденового течива й бовтають 30 хвилин на обертовім апараті, що робить чотири оберти на секунду. Замість обертового апарату можна вживати потрусний: його вживають, осаджуючи  $P_2O_5$  цитратними способами<sup>3)</sup>. Скінчивши потрушування, дають осісти осадові, проціджують його на цідило з 9 см поперечником<sup>4)</sup>, не переносячи осаду на цідило; перецідивши течиво, промивають колбу і осад 3—4 рази 1<sup>0</sup>/<sub>0</sub> нітратною кислотою, а потім насиченим розчином амонійного молібденофосфату<sup>5)</sup>, доки 25 куб. см промивних вод не будуть потребувати на неутралізацію тільки 0,1 куб. см титрованого розчину калійного гідроксиду (індикатор—феноль-фталеїн). Після цього переносять цідило з осадом у ту саму колбу, додають 150 куб. см дистильов. води (без вуглецевого двооксиду) й титрованого розчину калійного гідроксиду, приміром, на 5 куб. см

<sup>1)</sup> Досліди Т. Ф. Сухенко показують, що кількість течива в колбі в межах від 10 до 100 куб. см не впливає помітно на точність результату.

<sup>2)</sup> Петерманівського реактиву додають на те, щоб амонійний молібденофосфат осаджувався помалу й щоб осад вийшов у більших зернах.

<sup>3)</sup> Отже цією методою повного осадження амонійного молібденофосфату досягають не нагріванням, а механічним збовтуванням, і тим самим досягають стабільності в складі випадного осаду.

<sup>4)</sup> У наслідок скорого осаджування в цьому способі осад амонійного молібденофосфату, не вважаючи на присутність цитрату амонійного, має тенденцію переходити крізь цідило; доводиться цього пильнувати і переціджувати вдруге (на те саме цідило), виливаючи подеколи геть назбираний прозорий відцідок; можна вживати густіших цідил (589<sub>3</sub>), але тим самим визначення загаюється. Не треба вживати ліжок з довгими трубками.

<sup>5)</sup> Через те, що кількість двофосфорового п'ятиоксиду в цій методі визначають, титруючи лугуватий розчин кислотою, то промивати осад кислим течивом, наприклад, підкисленим нітратом амонію, не можна; так само не можна промивати водою, бо вона буде розчиняти осад. Не можна також вживати молібденового течива. Але насичений розчин амонійного молібденофосфату для цього придатний цілком.



більше, ніж цього треба на повне розкладання амонійного молібденофосфату. Течиво знову титрують титрованим розчином сульфатної кислоти в присутності феноль-фталейну. При вказаній нижче концентрації титрованих розчинів кількість куб. см доданого лугу без числа куб. см витраченої на зворотне титрування кислоти дасть кількість  $P_2O_5$  на мг у взятім обсязі досліджуваного течива.

*Увага.* Коли розчин амонійного молібденофосфату в калійному гідроксиді буде забарвлений у синьо-зеленуватий колір, що заваджає титрувати, то додають до течива з 1 куб. см титрованої сульфатної кислоти й підігрівають.

*Реактиви до методи Нісенса.* 1. Титрована сульфатна кислота: 323,95 куб. см нормальної сульфатної кислоти доливається водою до обсягу 1 літр.

2. Титрований калійний гідроксид: 323,95 куб. см нормального розчину калійного гідроксиду розводиться до 1 літра перевареною дистильованою водою. А що за цю методу титрування провадять у присутності феноль-фталейну, індикатора дуже чутливого до вуглецевого двооксиду, то титрований розчин калійного гідроксиду не повинен мати в собі двокалійного карбонату. Тим то, готуючи розчин, треба додавати хемічно чистого барійного двохлориду. Один куб. см розчину калійного гідроксиду вказаної вище концентрації відповідає 1 граміві  $P_2O_5$ .

3. Насичений на холоді водний розчин амонійного молібденофосфату. Вживаний для цього розчину амонійний молібденофосфат треба старанно вимити водою від нітратної кислоти. 25 куб. см такого насиченого розчину в присутності феноль-фталейну потребує на те, щоб порожевіти, 0,1 куб. см титрованого розчину калійного гідроксиду (2). Тим то промивати таким розчином жовтий осад, одержаний за методом Нісенса, треба, як це уже було сказано вище, аж до того часу, доки 25 куб. см промивної води буде потребувати на титрування не більше за 0,1 куб. см калійного гідроксиду. Треба мати на увазі те, що від переховування насичений розчин амонійного молібденофосфату з часом може змінити свою кислотність; тому треба подеколи знову визначати її.

4. Молібденове течиво: 1 літр 15% розчину молібдату амонійного вливають, безперервно мішаючи, в один літр нітратної



кислоти з пит. ваг. 1,2. Після дводенного стояння течиво придатне до вжитку.

5. Цитрат амонію за Петерманом: на кожен літр приготованого розчину розчиняють 173 г кристалічної цитратної кислоти, а потім додають стільки амоніякового течива, в якому кількість амоніяку встановлено титруванням, щоб в одному літрі готового розчину було 41,0 г амоніякового азоту; течиво охолоджують до 15°C. і розводять водою з температурою 15°C. до відповідного обсягу; питома вага готового розчину повинна дорівнювати 1,082—1,083.

6. Вода, звільнена кипінням від вуглецевого двооксиду.

7. Спиртовий розчин феноль-фталейну.

### Метода Льоренца<sup>1)</sup>.

За цим способом двофосфоровий п'ятиоксид осаджують при певних умовах молібденовим течивом. Осад висушують без нагрівання і важать. В умовах методи осад має постійний склад і має 3,295%  $P_2O_5$ .

*Хід аналізу.* Осаджування рекомендують вести в 50 куб. см досліджуваного розчину, при чім у досліджуванім течиві неодмінно має бути сульфатна й нітратна кислоти: сульфатної кислоти у вказаному обсязі—щось із 1—1,5 куб. см (п. в. 1,84), а нітратної кислоти від 25 до 40 куб. см п. в. 1,2. Для гуртової аналізу й для 10% хлоридних витяжок цілком вистачає відсіпки на 2,5 г ґрунту, щоб методою Льоренца визначити фосфатну кислоту. Розчин, відповідний до такої кількості ґрунту, треба попередю згустити до обсягу 25 куб. см і до цього обсягу додати 25 куб. см нітратної кислоти (реактив 2), якщо ґрунтова витяжка вже має в собі достатню кількість сульфатної кислоти, або 25 куб. см суміші нітратної й сульфатної кислоти (реактив 3), якщо в витяжці нема або дуже мало сульфатної кислоти. А що флюоридна витяжка, навіть коли готувати її, вживаючи сульфатної кислоти, в остаточному виді має дуже мало вільної сульфатної кислоти, то 3-й реактив додають при всіх видах

<sup>1)</sup> Lorenz L. Vers.-St. B. 55, S. 183; Жур. Оп. Арп. Т. II, стр. 543; Neubaueг u. Lueker, Ztschr. f. anal. Chem. 1912, S. 161; К. Гедройц, Постановления Герм. Союза С.-х. оп. Станц. относительно иссл. и оценки удобреній. 3 изд. 1912 г., стр. 49.



ґрунтових витяжок, за винятком сульфатних витяжок. Треба мати на увазі, що під час згущування флюоридної витяжки, приготованої з сульфатною кислотою, може осідати гіпс; у цьому разі його потрібно відцідити.

Осаджування роблять у склянці або в ерленмаєрівській колбі з 200—250 куб. см місткості. Течиво нагрівають на сітці (скляної палички не вживається!) доти, доки не покажуться перші бульбашки; потім беруть течиво з вогню, збовтують кілька секунд, щоб стінки склянки не були занадто перегріті, зараз же доливають у середину мірчим циліндром 50 куб. см сульфатно-молібденового течива (реактив 1) і лишають у спокої, накривши склянку склом. Коли осяде головна маса осаду, але не пізніше, як через п'ять хвилин після доливання реактиву, пів хвилини енергійно мішають течиво скляною паличкою. По 12—18 годинах проціджують через ґучівський платиновий бритваль. Дно бритваля покривається не азбестом, а кружком повітря-сухого, не густого, але гладкого безпопільного й без слідів товщу цідильного паперу (№ 571 Schl. u. Sch.). Кружок не повинен доторкатися до стінок бритваля, проте повинен цілком покривати діркувате дно<sup>1)</sup>. Перед цідженням бритваль (його разом із цідильним папером треба зважити) вставляють у отвір у затичці цідильної колби, в якій є боковий ґрант. Колбу злучено зі смоком. Пустивши смока в хід, висмоковують повітря спочатку крізь порожній бритваль; потім у бритваль доливають трохи води й переціджують її, після чого вже приступають до цідження одержаного осаду. Чим сильніше працює смок (600—700 мм живого срібла й більше), тим ліпше. Перецідивши осад, зараз таки починають промивати: спочатку промивають чотири рази 2<sup>0</sup>/<sub>0</sub>-вим розчином амонійного хлориду і тоді ж таки переносять увесь осад зі склянки в бритваль. Потім наповняють бритваль алькоголем (реактив 5) один раз ущертъ, а два рази до половини; при цьому дають бритвалеві кожного разу зовсім спорознитися. Після цього наливають у бритваль етеру (реактив 6),—так само ж один раз повний бритваль, а два рази до половини,—і так само дають бритвалеві кожен раз спорознитися (наливати дальшу порцію етеру треба зараз таки після пере-

<sup>1)</sup> За Нойбауером краще вживати бритвалів з подіркваним дном і з цідилом з губкуватої платини.



цідження попередньої порції, бо в противному разі скоросхнутий осад у дуже подрібненому стані може переходити крізь цідило). Цим закінчується промивання<sup>1)</sup>. Відкручують ґрант цідильної колби, бритваль здимають, витирають насухо і вміщують просушити в якусь порожню з розрідженим до 100—200 мм тиску повітрям.

Для цього може придатися висушник (без  $\text{CaCl}_2$  або  $\text{H}_2\text{SO}_4$ !), якщо він досить великий і коли має скляного ґранта та живорібного манометра<sup>2)</sup>.

У такому місці бритваль лишають на тридцять хвилин і потім скоренько вжать. Коли помножимо одержану вагу осаду на 0,03295, то одержимо вагу двофосфорового п'ятиоксиду ( $\text{P}_2\text{O}_5$ ) в досліджуваній відсипці.

*Реактиви.* 1. Сульфатно-молібденове течиво. В скляний циліндер з місткістю літрів на 2 вміщують 100 грамів чистого сухого двоамонійного сульфату, доливають один літр нітратної кислоти п. в. між 1,36—1,37 (в холодній кімнаті), або між 1,35—1,36 (в теплій кімнаті) і збовтують, доки не розчиниться сульфат. Потім розчиняють у літровій мірчій колбі гарячою водою 300 грамів чистого сухого двоамонійного молібдату, доводять обсяг розчину приблизно до риси, перемішують, охолоджують до 20°C., доливають точно до риси й переливають цей розчин тоненьким струмочком, безперервно перемішуючи, в розчин фосфату в нітратній кислоті. Суміш лишають у хатній температурі не менше за 48 годин у спокої. Потім цідять на густе цідило, що не реагує на кислоти, й зберігають виготовлений отак реактив у добре заткнутій посудині на холоді і в темноті. Коли так переховувати реактив, то він не зміниться, і з нього можна користуватися дуже довго.

2. Нітратна кислота, пит. ваг. 1,20 при 15°C. (1,19—1,21).

3. Нітратна кислота з сульфатною кислотою. Доливають 30 куб. см сульфатної кислоти п. в. 1,84 в один літр нітратної кислоти п. в. 1,20 при 15°C. (1,19—1,21) і змішують.

<sup>1)</sup> Нойбауер рекомендує для промивання, замість спирту й етеру, дешовий ацетон (звичайний *acetonum puriss.*; точка кипіння 56,3°C., густина при 20°C.—0,7920; ацетон повинен бути нейтральний і не мати в собі альдегіду та речовин, що киплять вище за 60°C.).

<sup>2)</sup> За Нойбауером такий спосіб просушування можна замінити нагріванням при 45°C.



4. Двовідсотковий водний розчин чистого амонійного нітрату. Коли розчин сам собою не має легкої кислій реакції, то його підкисляють кількома краплями нітратної кислоти на один літр.

5. Алькоголь 90—95% (обсягових). Він повинен випаровуватися без якогось лишку і не повинен мати лугуватой реакції.

6. Етер. Випарившись він не повинен ніяк липати якого будь лишку, не повинен мати лугуватой реакції й не повинен мати алькоголю, або води; в 150 куб. см його повинно розчинитися ще 1 куб. см води при 15° С., при чому одержаний розчин повинен бути прозорий.

В оригінальній праці Льоренца, Нойбауера і Люкера описано приладдя й пристрої для масової аналізи за цією методою.

#### Визначення заліза, алюмінію, мангану, кальцію та магнезю.

Щоб визначити ці речовини, з 500 куб. см приготованої флюоридної витяжки (дивися вище: Аналіза розчину, одержаного розкладанням ґрунту флюоридною кислотою) беруть 250 см<sup>3</sup> (2,5 г ґрунту); в них одно по одному виділяють і визначають: 1) суму  $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{P}_2\text{O}_5$  (і окремо  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ), 2) манган, 3) кальцій і 4) магнезій.

#### Визначення $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{P}_2\text{O}_5$ .

Осаджувати в ґрунтових витяжках оксиди тривалентних елементів треба виключно ацетатним способом (в виді основних ацетатів). Простішою і скорішою методи осаджування амоніаком не можна зовсім вживати, бо вона дає непевні результати в присутності кальцію.

Щоб осадити оксиди тривалентних елементів у виді основних ацетатів, витяжку переливають у склянку й, нейтралізувавши її, осаджують ацетатом. Нейтралізують витяжку амоніаком або содою, а осаджують відповідно або ацетатом амонію, або ацетатом натрію. Нейтралізують содою й осаджують ацетатом натрію тоді, коли у відцідку від оксидів тривалентних елементів мають на меті визначати манган. Коли його визначати не гадають, то краще нейтралізувати амоніаком і осаджувати ацетатом амонію, бо при цьому нейтралізація завдає менше турбот, і



одержаний осад основних ацетатів заліза та алюмінію легше промивається<sup>1)</sup>.

Звичайно описуваний спосіб нейтралізації і осаджування—додавання амоніаку або соди, аж поки каламуть, що при цьому википає, не перестає зникати, розчинювання цієї каламуті краплею розведеної хлоридної кислоти, а потім додавання ацетату—дає дуже часто в ґрунтових аналізах невдовільні результати (висока кількість оксидів тривалентних елементів проти кількості кальцію й магнезю, через це у взятій відсипці надто багато осаду від ацетатів, забарність підження й промивання в дуже кислім середовищі, а в результаті перехід заліза крізь цідило до відцідку). Рекомендований нижче спосіб щодо повного відокремлення оксидів тривалентних елементів від кальцію й магнезю дає цілком задовільні результати.

До витяжки, призначеної на аналіз, додають амоніаку або соди, щоб цілком нейтралізувати мінеральні кислоти (проба лякмусовим папером); це наступає тільки по випадінні оксидів тривалентних елементів. Коли нейтралізувати содою, то для визначення цього моменту треба підігрівати течиво, щоб видалити вуглецевий двооксид, бо він заваджає випробовувати лякмусовим папером нейтралізацію мінеральних кислот. Нейтральне, або легко лугувате течиво підкисляють ацетатною кислотою аж до ясно-кислої реакції (проба лякмусовим папером); додають 15 куб. см 10%-го розчину ацетату амонію або натрію і на пальнику доводять течиво до кипіння. Кип'ятять дві хвилини<sup>2)</sup> і після цього починають переціджувати<sup>3)</sup>. Переціджують випалий осад на хуткоцідильні лійки з довгими трубками (найкраще надаються для цього лійки з поперечником 6 см) з цідилом із паперу

<sup>1)</sup> Треба мати на увазі, що коли є манган і його не виділено, то осад кальційного оксалату, а особливо осад тримагнезійного двофосфату вичищується манганом.

<sup>2)</sup> Якщо кип'ятити довше, то від цього осад часто ослизнюється, че-реж це його тяжче переціджувати й промивати, отже легше можна допуститися помилки в аналізі.

<sup>3)</sup> За таких умов роботи осаджування лише в дуже рідких випадках не вдається, а здебільшого одержаний осад скоро падає на дно і над ним лишається безбарвне течиво. Разом із цим досліди осадів показали нам, що цим способом осад задержує в собі тільки важко вловимі сліди кальцію, а в усюлкому разі не більше, ніж за звичайного способу, коли нейтралізують тільки до того, поки виникне каламуть.



№ 597 або 589, Schl. u. Sch. Переціджуване течиво треба весь час держати в гарячому стані (від охолодження осад знову розчиняється); для цього склянки, накріті склом, повинні перебувати весь час на гарячому водяному нагрівнику. Коли осад одержано правильно й лійки взято такі, як треба, то течиво переціджується так скоро, що немає потреби нагрівати самих лійок. Скінчивши переціджувати, промивають склянки й осад на цідилі гарячою водою, де в трохи ацетату амонію або натрію. Коли осад пристав дуже до стінок склянки, тоді промивають яких два рази склянку, розчиняють присталий до стінок осад кількома краплями хлоридної кислоти й осаджують кількома краплями амоніяку або соди. Тому, що довго промивати основні ацетати заліза і алюмінію небезпечно (осад ослизнюється й розчиняється), ми закінчуємо його ще до того, як видалимо хлориди, а саме тоді, коли в промивних водах двоамонійний оксалат після додання амоніяку і кип'ятіння буде показувати відсутність кальцію.

Скінчивши промивати, головну масу осаду змивають із цідила до склянки можливо малою кількістю води; тут її нагріваючи розчиняють хлоридною кислотою (10%) і одержаний розчин перепускають крізь те саме цідило в мірчу колбу на 200—250 куб. см. Промивши склянку й цідило гарячою легкою хлоридною кислотою й охолодивши вміст колби, доповнюють її водою до риси. Щоб хутко розчинити в осаді основні ацетати заліза й алюмінію, можна робити ще так: цідило з осадом переносять у порцелянову чашку й обробляють, рівночасно нагріваючи, хлоридною кислотою. Розчин переціджують на нове цідило, вставлене в цю саму лійку.

Коли спосіб повної неутралізації перед додаванням ацетатів часто спричиняється до неповного відділення заліза, то вище рекомендований спосіб може спричинитися, коли ставитися до нього недбало, до іншого ще небажанішого наслідку: до захоплення кальцію і мангану осадом оксидів. Щоб це обминути, треба старанно пильнувати реакції течива перед додаванням ацетатів (надто важить це в неутралізації содою і тут треба впевнитися, що течиво кисле від ацетатної кислоти, а не від невидаленого вуглецевого двооксиду—обов'язкова проба реакції течива перед цідженням). Наші досліди показують, що в такому разі, коли течиво перед додаванням ацетату ясно кисле, і вміст гаразд пе-



ремішано, то навіть при ґрунтах дуже багатих на карбонати вдається кількісно відділити вално від оксидів тривалентних елементів. Щодо мангану, то відділення його цим способом з наших звичайних ґрунтів, де кількість  $MnO$  становить тільки кілька десятих відсотка, при точній роботі так само цілком удається. Тільки в ґрунтах з дуже багатим вмістом  $MnO$  цей спосіб може давати незадовільні наслідки. Проте, треба відзначити, що в цих випадках, навіть коли осаджувати оксиди тривалентних елементів з неповною нейтралізацією, частину мангану забирає осад. Тому ми радимо завжди випробовувати осад оксидів на манган (коли стоплювати його з содою і салітрою, то в присутності мангану стоп виходить зелений). Якщо помітимо в спробі манган, то розчиняти й осаджувати треба вдруге.

Хлоридний розчин оксидів тривалентних елементів, доведений до 250 або 200 куб. см, поділяють на дві частині, в одній (125 або 100 куб. см—1,25 або 1,0 г ґрунту) визначають суму  $Fe_2O_3 + Al_2O_3 + P_2O_5$ , а в другій частині (100 куб. см—1 г ґрунту) визначають  $Fe_2O_3$ .

Аналіза першої порції (визначення  $Fe_2O_3 + Al_2O_3 + P_2O_5$ ). 125 куб. см хлоридного розчину триацетатів заліза й алюмінію переноситься в склянку. До течива додають можливо малу зайвину амоніаку (цю нейтралізацію добре робити в присутності декількох крапель метил-оранжу, яко індикатора) і кип'ятять. Тим, що тригідроксид алюмінійний розпускається в зайвині амоніаку, то кип'ятити треба аж до видалення зайвини амоніаку (при деякій звичці цей момент можна вловити з особливого неамоніакового запаху гарячого течива). Після кип'ятіння гаряче течиво цідять на безпозільне цідило (№ 589<sub>1</sub>), вживаючи хуткоцідильної лійки і піддержуючи весь час течиво в гарячому стані. Потім промивають від слідів амоніаку до того часу, поки промивні води перестануть показувати реакцію на хлор-йон. Промитий осад висушують на цідилі й переносять із цідилом у зважений і прожарений платиновий бритваль. Цідило в бритвалі перепалюють на попіл на малому полум'ї пальника і після того вміст бритваля дуже прожарюють. Бритваль із вмістом, охолодивши в висушникові, важать. Одержана вага осаду дає суму  $Fe_2O_3 + Al_2O_3 + P_2O_5$  в відсотці.



## Аналіза другої порції.

100 куб. см хлоридного розчину триацетатів заліза та алюмінію переносять у склянку й осаджують оксиди зайвиною амоніяку (зайвини амоніяку не треба боятися в цьому разі, бо визначуваний двозалізаний триоксид не розчиняється в зайвині амоніяку), кип'ятять і проціджують у гарячому стані на хуткочинне цідило; склянку й осад старанно перемивають гарячою водою, де є трохи амоніяку, аж до цілковитого видалення хлору. Після цього розчиняють осад у мірчу колбу на 200—250 куб. см гарячою 5%-ю сульфатною кислотою. Замість осаджування й усієї дальшої роботи можна вчинити ось так: взятий обсяг хлоридного розчину випаровують у порцеляновій чашці з зайвиною сульфатною кислотою до цілковитого видалення хлору. Випаруване течиво знову розводять водою і знову випаровують. Це повторюють ще раз або два, а потім течиво переливають з чашки в колбу.

## Як визначати залізо цинком.

До одержаного тим чи тим способом сульфатного розчину додають ще сульфатної кислоти (із 5 куб. см концентрованої) і, розвівши течиво так, щоб його набралася приблизно половина колби, редукують цинком двозалізаний триоксид на залізаний оксид, при чому затикають колбу кавчуковою затичкою з бунзенівським хлипаком. Для скорішого редукування кидають у колбу шматок платиного дроту, а течиво підігривають. Вживаний цинк (*Zincum metall. puriss.*) повинен бути випробуваний на чистоту таким способом: розчиняють у колбі з бунзенівським хлипаком 10 г цинку в суміші 60 куб. см води і 15 куб. см хемічно чистої концентрованої сульфатної кислоти (пит. ваг. 1,84). По розпущенні цинку не повинно лишатися чорних пластівців. До одержаного розчину додають краплями 0,1 норм. розчину калійного перманганату. До з'явлення ясенорожевої барви не повинно піти більше від 0,1 куб. см хамелеону. Вживана сульфатна кислота повинна бути також вивірена на домішки, що редукують перманганат калію.



Коли вже редукування двозалізового триоксиду на залізвий оксид скінчилось (крапля течива з розчином калійного або амонійного роданіду не повинна забарвлюватися на червоно) і весь цинк розчинився, колбу доповнюють водою до риси, затикають кавчуковою затичкою, старанно перемішують вміст, беруть певні порції (величина порції залежить від сподіваного вмісту заліза) в склянку й титрують встановленим розчином калійного перманганату. Ми звичайно вживаємо для цього такого розчину калійного перманганату, що його один куб. см відповідає 5 мг двозалізового триоксиду (в літрі такого розчину є 2 г  $\text{KMnO}_4$  і розчин цей є приблизно 0,05 норм.).

*Готування титрованого розчину перманганату калію.* Готують розчин калійного перманганату трохи в більшій концентрації, як цього треба (в літрі 0,1 норм. розчину перманганату калійного є  $\frac{1}{50}$  грам-молекулі  $\text{KMnO}_4$ , тобто 3,163 г). Розчин лишають у добре заткнутій склянці на два тижні, щоб усі, що є в воді, редуційні речовини (амоніак, органічні сполуки і т. і.) встигли перереагувати з калійним перманганатом і не зміняли в дальшому процесі титру в розчині. Після цього встановлюють титр у розчині. Встановити титр найпростіше можна на оксалатній кислоті; проте вона повинна бути для цієї мети перечищена і зневоднена. Перечищають її за Вінклером (див. Treadwell, Курс аналитической химии. Одесса, т. II, стр. 371) перекристалізацією в хлоридного розчину. Для встановлення титру 0,1 норм. розчину калійного перманганату відважують у зважені сушильні скляночки з 0,2 г перечищеної оксалатної кислоти в кожну і просушують при  $60^\circ\text{C}$ . не менше за 6 годин, після чого точно важать. З скляночки переносять оксалатну кислоту в більшу скляночку, розчиняють, приміром, в 25 куб. см води, доливають 10 куб. см розведеної сульфатної кислоти (1 : 4), нагрівають до  $40\text{--}50^\circ\text{C}$ . й титрують встановленим розчином перманганату до в'явлення незникливої барви. Коли знати кількість взятої безводної оксалатної кислоти ( $a$ ), кількість її ж таки в літрі точного 0,1 норм. розчину (4,5 г) і число куб. см ( $b$ ) розчину калійного перманганату, витраченого на титрування, то титр останнього ( $N$ ) визначається з формули:

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



*Увага I.* А. Leclere (An. chim. anal. appl. 1913 p., p. 407) рекомендує редукувати двоалізовий триоксид ось таким способом: до розчину соли додають зернистого цинку, сульфатної кислоти (1—2 куб. см на 100 куб. см течива) й 2—3 г двоалюмінійного сульфату (залізово-двоалюмінійний чотирифосфат дуже стійкий у кислому середовищі); кидають у течиво шматочок платинового дроту, закривають колбу маленькою лійкою і ставлять на кип'ячий нагрівник; за одну годину досягають повної редукції. Якщо цинк не весь ще розчинився, то відціджують його крізь скляну вату й промивають. На основі тих проб, що я зробив за цією метою рівнобіжно з звичайними, можу сказати, що метода Леклера є точна й дуже вигідна.

*Увага II.* Щоб визначити залізо, титруючи його оксид розчином перманганату, рекомендую брати нову порцію розчину двоалізового й двоалюмінійного триоксидів, бо оксиди тривалентних елементів, осаджені з першої порції, взагалі дуже важко розчиняються після прожарювання. За Крігером (Krieger) (Chem. Zeit. B. 35, 1911, S. 1054) легко можна розчинити прожарений двоалізовий триоксид, коли робити ось так: до прожареної суміші двоалізового триоксиду й триоксиду двоалюмінійного (без попереднього роздрібнення) додають 25 куб. см концентрованої сульфатної кислоти і 25 куб. см води; суміш нагрівають на сітці до кипіння. По 5—15 хвилинах двоалізовий триоксид цілком розчиниться, а двоалюмінійний триоксид або взагалі не розчиниться, або розчиниться тільки частково. Охолодивши розчин, додають до нього 50 куб. см води, редукують двоалізовий триоксид цинком і титрують перманганатом.

*Увага III.* Для редукції двоалізового триоксиду на залізний оксид, окрім цинку, можна вживати металічного магнезійу й алюмінію. Вживання цих двох металів має свої невідгоди: 1) вони майже ніколи не вільні від заліза, і цим вносять помилку в визначення; 2) цю помилку треба виправляти, отже треба визначення продовжувати до повного розчинення взятого металу. Нижче ми наводимо методу, розроблену в Геніґа, де редуктором є металічне срібло, вільне від заліза, і тому при цій методі нема потреби ждати на цілковите розчинення срібла і можна титрувати залізний оксид зараз таки по скінченні редукції. Редукція сріблом ведеться в хлоридному розчині. Цифри автора методи показують, що, додаючи в цьому разі реактив, який неутралізує шкідливий вплив хлор-йона (суміш сульфату мангану, фосфатної й сульфатної кислоти), можна одержати титруванням цілком точні результати.

Метода Геніґа <sup>1)</sup> визначати залізо.

Певний обсяг хлоридного розчину, де є не більше від 0,4 г Fe, переноситься у відповідну мірчу колбу. Додають 3—4 г

<sup>1)</sup> А. Hoenig. Zeitschr. f. anal. Chem. B. 54, 1915, S. 441.



порошку срібла, або ще ліпше електролітного срібла (фірма G. A. Scheid, Wien), нагрівають до кипіння і кип'ятьяють доти доки не зникне жовта барва. Після цього розводять ще окропом, дають охолонути, доповнюють до риси водою, збовтують і лишають у спокої, щоб осілося. Певний обсяг одержаного розчину переносять у склянку до титрування, куди перед тим долили 100 куб. см води і 25 куб. см розчину, де є розчинений мангановий сульфат і фосфатна кислота. Знебарвлюють розчин 1—2 краплями розчину калійного перманганату й титрують залізний оксид установленим розчином калійного перманганату, аж до появи тривкої рожевої барви.

Вживаний для неутралізування шкідливого хлору розчин сульфату мангану й фосфатної кислоти готують так: розпускають 150 г сульфату мангану ( $MnSO_4 \cdot 5H_2O$ ) в воді, додають 400 куб. см фосфатної кислоти (п. в. 1,7) і 340 куб. см сульфатної кислоти (п. в. 1,8) і розпускають водою до 2,5 літра.

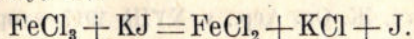
Неоксидоване срібло, що лишилося в колбі, можна виділити й знову вжити на редукування. Для цього лишок у колбі спочатку перемивають водою, а потім оброблюють розчиненим амоніаком, щоб розчинити срібловий хлорид. Лишок срібла промивають водою, кип'ятьяють у розведєній сульфатній кислоті, знову промивають і просушують.

J. H. Capps і O. W. Voies рекомендують редукувати двозалізний триоксид ( $Fe_2O_3$ ) на залізний оксид ( $FeO$ ) в сульфатному розчині за допомогою амальгами кадмію; редукування таким способом іде легко й хутко без виділювання водню (Journ. of Physiol. Chem., т. 19, стор. 65).

*Увага IV.* Методи визначати залізо в ґрунтових витяжках титруванням зредукованого його оксиду розчином перманганату існують у різних модифікаціях. Ці модифікації різняться між собою способами редукувати двозалізний триоксид на залізний оксид та умовами, за яких відбувається ця редукція. Тепер є ще методи, що ґрунтуються на інших принципах. Ми опишемо нижче два такі способи, що можуть мати вагу в ґрунтовій аналізі.

Йодометрична метода визначення заліза.

Цього способу можна вживати безпосередньо як для сульфатних, так і для хлоридних і водних ґрунтових витяжок. Ґрунтується він на тому, що





До хлоридної витяжки (без попереднього відокремлення оксидів тривалентних елементів від інших) металів додають зайвину калійного йодиду. Виділений йод відтитровують встановленим розчином (0,1 норм.) двонатрійного тіосульфату, поки цілком не знебарвиться розчин; при цьому доводиться додавати зайвину реактиву; її потім визначають зворотним титруванням течива в присутності крохмалевого кляйстру встановленим розчином (0,1 норм.) йоду, доки з'явиться синє забарвлення.

У нітратних та ацетатних ґрунтових витяжках метода дає неправильні наслідки<sup>1)</sup>.

Готування титрованих розчинів для цієї методи:

1) 0,1 норм. (24,83 г  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  в літрі) розчин двонатрійного тіосульфату готують ось таким способом: щось із 125 г соли розчиняють у п'ятих літрах дистильованої води і через два тижні (щоб весь вуглецевий двооксид, що є в воді, встиг прореагувати з двонатрійним тіосульфатом) встановлюють титр розчину за допомогою титрованого розчину калійного перманганату: в склянку дають два грами чистого йодиду калійного, розчиняють в якнайменшій кількості води, додають 5 куб. см хлоридної кислоти (1 : 5), після чого підливають з бюрети певний обсяг 0,1 норм. розчину калійного перманганату (наприклад, 20 куб. см); при цьому виділяється йод у кількості, що точно дорівнює його кількості в 20 куб. см 0,1 норм. розчину йоду. Виділений йод титрують з бюрети встановленим розчином двонатрійного тіосульфату, доливаючи останній спочатку до того часу, доки течиво не забарвиться на дуже слабкий жовтий колір, а далі, додавши до течива 2—4 куб. см крохмалевого кляйстру, продовжують титрувати до цілковитої безбарвності розчину.

2) 0,1 норм. розчину йоду: в літровій колбі розчиняють 20—25 куб. см чистого калійного йодиду в можливо малій кількості води, додають 12,7 г чистого продажного йоду, збовтують до повного розпущення й доливають колбу дистильованою водою до риси. Титр одержаного розчину йоду точно встановлюють, титруючи його встановленим 0,1 норм. розчином двонатрійного тіосульфату, при цьому роблять так само, як вище було сказано про встановлення титру тіосульфату двонатрійного по йоду, виділеному під впливом перманганату калію.

<sup>1)</sup> Див. К. Кревс, Ж. Оп. Агр., т. XVІІІ, 1917, стор. 62.



3) Крохмалевий розчин. Найкраще користуватися з продажного препарату Жулковського; невеличку його порцію розпу-скають у воді.

Спосіб визначати залізо, титруючи двозалізовий триоксид циновим двохлоридом у присутності метилен-бляв<sup>1)</sup>.

Методу основанийо на редукції метилен-бляв циновим двохло-ридом у присутності 10% ої хлоридної кислоти. До хлоридного розчину залізового трихлориду, що має в собі 10% вільної хло-ридної кислоти, додають кілька крапель 1,0%—1,2% розчину метилен-бляв і кип'ятять до цілковитого видалення повітря. Потім до розчину, забарвленого на зелене, додають встановленого розчину цинового двохлориду щось 0,2 нормального до зміни барви на синю; кип'ятять знову й знову додають краплями ци-нового двохлориду, доки синя барва не проясніє; кип'ятіння повторюють ще раз і після цього титрувати закінчують. Кіль-кість витраченого на титрування цинового двохлориду дає кіль-кість двозалізового триоксиду: 1 куб. см 0,2 норм. розчину  $\text{SnCl}_2$  відповідає 0,01596 г  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ .

Після титрування все залізо в розчині буде перебувати в формі залізового оксиду; коли його оксидувати двоводневим двооксидом, то титрування циновим двохлоридом можна ще раз повторити.

Комбінацією цієї методи з метою титрування розчином перманганату калію можна точно і скоро визначити окремо кількість двозалізового триоксиду й залізового оксиду в роз-чині, де є їх суміш.

#### Визначення алюмінію.

Алюміній визначають з різниці в виді двоалюмінійного три-оксиду; для цього від суми оксидів і двофосфорового п'яти-оксиду відкидають двофосфоровий п'ятиоксид і двозалізовий триоксид.

*Увага.* У ґрунтових аналізах алюміній визначають до сього-дні виключно вищеописаним способом з різниці. Цей спосіб, розуміється, неточний, а проте для вивчення ґрунотвірного

<sup>1)</sup> C. Russo. Gazz. Chem. Ital. V. 44, P. 1.



процесу точні дані для алюмінію мають велику вагу. Тим то ми нижче вкажемо на методи, як можна безпосередньо визначити цей елемент.

Відділення алюмінію від заліза й визначення його за допомогою суміші хлоридів ацетилового й ацетонового.

Щоб відділити й визначити алюміній, Мінніг<sup>1)</sup> запропонував методу, основу на тому, що суміш хлориду ацетилового й ацетонового кількісно осаджує водомісткий алюмінійний трихлорид,  $AlCl_3 \cdot 6H_2O$ . Розчин хлоридів алюмінію й заліза згущують випаруванням, потім охолодивши додають до нього краплями суміш хлоридів ацетилового й ацетонового (1:4). Виділений осад водомісткого трихлориду алюмінію відщипують на зважений платиновий гучівський бритваль, старанно перемивають сумішню хлоридів ацетилового й ацетонового, висушують і прожарюванням переводять на двоалюмінійний триоксид. У цьому виді важать осад. За великої кількості вжитого осаджувача разом з алюмінієм випадає частинно також залізний трихлорид, але його легко видалити з осаду промиванням. Щоб із осадом менше виділялося заліза, рекомендують осаджувати алюміній двічі. Відщідок розпускають водою, нагрівають, щоб видалити ацетон, і після цього визначають залізо.

Розділення алюмінію й заліза за допомогою етеру.

С. Палкін<sup>2)</sup> запропонував ось такий спосіб відокремлення заліза від алюмінію. Розчин трихлоридів заліза й алюмінію, що має в собі не більше від 0,5 г хлоридів, випаровують в ерленмаєрівській колбі (місткість із 150 куб. см) на водяному нагрівнику досуха. Лишок від випарювання розтирають під час випарювання скляною паличкою в температурі  $120^{\circ}C$ . Висушений так лишок відволожують 0,5—1,0 куб. см абсолютного алькоголю, де є 25—35% водневого хлориду (цей реактив здобувають, перепускаючи через абсолютний алькоголь газовий водневий хлорид, одержаний від впливу концентрованої сульфат-

<sup>1)</sup> H. D. Minnig. Amer. Jour. Science. V. 339, P. 197 and V. 40, P. 482.— Chem. Zn.-bl. 1915, I. S. 1019, 1916, I. S. 177; Zeitschr. f. anal. Chemie, B. 56, 1917, S. 58 und B. 58, 1919, S. 364.

<sup>2)</sup> S. Palkin. Journ. of Ind. and Eng. Chem. № 9, 1917, P. 951.



ної кислоти на сухий кальційний двохлорид), і нагрівають, розтираючи паличкою, на водяному нагрівнику для переводу оксидів, що можуть утворитися під час висушування, назад на хлориди. Потім додають 3—4 куб. см абсолютного алкоголю, нагрівають на нагрівнику до абсолютного розчинення цих солей і випаровують доти, доки не почнеться кристалізування й течиво не буде мати вигляду сиропу. Тоді знову додають 0,5 куб. см абсолютного алкоголю, де є  $\text{HCl}$ , і нагрівають лишок, щоб його маса насочилася рівномірно водневим хлоридом. Охолоджують колбу і ступнево додають, перемішуючи, 30 куб. см етеру (п. в. 0,713—0,716 при  $25^{\circ}\text{C}$ .). Під час цього процесу випадає білий зернястий опад  $\text{AlCl}_3$ . Після того, як він осів, додають іще 40 куб. см етеру, все перемішують, лишаять колбу і, коли осад цілком осяде, цідять на гучівський бритваль (в кружку підильного паперу на дні) в ерленмаєрівську колбу (250—300 куб. см місткості) і промивають абсолютним етером, де на 100 частин етеру є дві частини алкоголю з  $\text{HCl}$ . Цідити й промивати треба так, щоб трихлорид залізвий не висихав в осаді алюмінійного трихлориду або в бритвалі. Нема потреби переносити трихлорид алюмінійний у бритваль. Промитий осад алюмінійного трихлориду переносять водою з колби і з бритваля (разом з кружком підильного паперу) в склянку; доводять обсяг рідини, приміром, до 100 куб. см, розчиняють у ній 5 г амонійного нітрату й осаджують алюміній амоніяком.

Етеровий розчин залізового трихлориду випаровують, лишок переносять можливо малою кількістю води і хлоридної кислоти в зважену платинову чашечку, випаровують досуха на водяному нагрівнику, додають один куб. см концентрованої сульфатної кислоти і спочатку випаровують на водяному нагрівнику, а потім прожарюють на пальнику й важать залізо в виді триоксиду.

#### Визначення мангану.

#### Осаджування бромом.

Одержаний звичайний або подвійний відцідок осаду оксидів, де є манган, кальцій і магnezій, згущають до невеликого обсягу. Коли при цьому випадають пластівці тригідроксидів заліза й алюмінію, їх відціджують, прожарюють і важать. Одержану вагу мають на увазі, вираховуючи загальну суму окси-



дів. Обов'язково треба мати також на увазі те, що деколи вже під час випаровування відцідку випадає невелика кількість манганового двооксиду. Його легко помітити, бо він, відмінно від залізового тригідроксиду, має буро-чорну барву.

До згущеного відцідку на холоді додають бром (із десять крапель) або бромової води до інтенсивно бурої барви. Додавати бром найкраще до нейтрального або ледве кислого течива, а потім уже доводить течиво до легко лугуватої реакції. Після цього становлять склянку з течивом на кип'ячій водяній нагрівник (або на пальник), держать її деякий час під скляною покриткою, потім відкривають і лишают на нагрівнику аж до цілковитого видалення бром (знебарвлення течива) і до виділення з осаду манганового двооксиду великими пластівцями. Дають осістися осаді, переціджують на маленьке безпопільне цідило (№ 589<sub>2</sub>) і промивають гарячою водою, легенько підкисленою ацетатною кислотою.

В одержаному відцідкові треба повторити осаджування бромом.

Промитий осад з цідилом переносять у зважений плятиновий бритваль, цідило обережно перепалюють на попіл, осад прожарюванням переводять на тримангановий чотириоксид ( $Mn_2O_4$ ) і важать. Коли помножити одержану вагу на 0,93, то одержимо кількість  $MnO$  у взятій відсищі ґрунту.

Описуваний ось тут спосіб може давати помилкові результати, якщо в ґрунті є більша або менша кількість вапна або магnezії. У таких випадках можна мати задовільні результати, вдаючися до такого складнішого способу: виділяють манган в виді манганового сульфїду й переводять його на мангановий сульфат (див. Treadwell, Количественный анализ, Одесса, 1906, стр. 83 і 84).

*Увага I.* Виділювати манган з відцідку, призначеного на визначення вапна й магnezії, треба також і тоді, коли саме визначення цього елемента не є завдання аналізу. Без такого виділення мангану виділені вапно й магnezія будуть завжди більше або менше занечищені названим елементом.

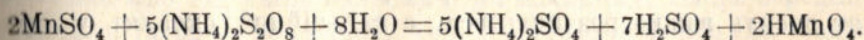
*Увага II.* Взаємне відношення між кількостями оксидів тривалентних елементів і мангану в загальному складі ґрунту і в 10%-ій хлоридній витяжці надзвичайно не вигідне, щоб точно визначити манган методами, рекомендованими для його виділення і потім визначення за допомогою ваги; до цих метод належить і вище описаний спосіб. Бо саме величезна кількість



цих оксидів і висока кількість лугів, лугувато-земельних металів та невелика кількість інших металів проти порівнюючи мізерної кількості мангану спричиняється до помилок двох ґатунків: з одного боку, в осаді оксидів тривалентних елементів задержується частина мангану, а з другого боку—осад мангану завжди є в більшій або меншій мірі занечиснений іншими домішками. Досліди Белі Горвата стверджують це; і та, і та помилки бувають, коли визначати манган у ґрунтах за допомогою ваги, виділяючи його, і способом, описаним вище, і способом, поданим у Кеніґа. Беля Горват опрацював кольориметричний спосіб, що дає за його даними результати з точністю до 7%. Ми тут даємо опис його методи.

### Кольориметрична метода визначати манган способом Белі Горвата<sup>1)</sup>.

Кількість ґрунтової витяжки, відповідну до 2 грамів ґрунту, видаливши з неї органічні речовини, двічі випаровують досуха в порцеляновій чашечці з концентрованою нітратною кислотою для видалення хлору. Потім видаляють нітратну кислоту, нагріваючи чашечку, куди долили 50 куб. см 50% сульфатної кислоти, протягом 2 годин. Лишок від випаровування розпускають водою і, щоб усунути можливі сліди хлору, додають невелику кількість крапель розведеного розчину сріблого нітрату. Якщо виникне осад або каламуть, розчин нагрівають на водяному нагрівнику, аж доки осад не зсядеться пластівцями; після цього його переціджують у мірчу колбу з місткістю до 500 куб. см. Осад промивають і в колбу доливають води на 20 до 30 куб. см менше, ніж треба до риси. В одержанім розчині визначають манган. Метод оснований на тому, що персульфат двоамонійний, як сильний оксидатор, цілковито оксидує мангановий сульфат у розчині на перманганатну кислоту за рівнянням



За цим рівнянням оксидування йде, аж поки витвориться перманганатна кислота; її далі також визначають кольориметричним способом, але тільки додержуючи цілої низки умов. Поперше, кількість мангану у взятім на аналізу течиві не по-

<sup>1)</sup> Bela von Horwath, Ueber die quantitative Bestimmung des Mangans im Boden. Zeitschr. f. an. Chem. 1914, S. 581.



винна перевищувати певної величини. В противному разі частина мангану випадає в виді манганового двооксиду. За дослідями автора кількість мангану в 100 куб. см витяжки ґрунту, що відповідає двом грамам ґрунту, не досягає ще цієї величини.

Подруге, повинен бути каталізатор—йон срібла, і концентрація сульфатної кислоти повинна бути в певних межах. Автор вважає за найпридатнішу концентрацію п'ятивідсоткову. За меншої концентрації не відбувається оксидації, а коли концентрація більша, то конче треба ще додавати оксидатора.

Потрете, не повинно бути йона хлору, бо в його присутності витворюється мангановий двохлорид.

Почетверте, не повинно бути органічних речовин.

У колбу з приготовленим розчином, де є визначуваний манган, додають 4—5 грамів двоамонійного персульфату  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$  і ставлять колбу на нагрівник з окропом. За якийсь час (тим довший, що більше в розчині вільної кислоти) сульфат мангану починає оксидуватися в перманганатну кислоту  $(\text{HMnO}_4)$ ; при чималих кількостях мангану розчин набирає барви перманганату, а при менших кількостях—червоної барви. Коли інтенсивність барви перестане збільшуватися, колбу здимають з нагрівника, охолоджують, доповнюють до риси і зрівнюють у кольориметрі барву розчину з барвою зразкового розчину калійного перманганату  $(\text{KMnO}_4)$ .

Коли в досліджуваному розчині вийде нечиста фіялкова барва, коли барва буде з бурим відтінком, то це означає, що оксидування ще не закінчилося, й аналізу треба переробити ще раз.

#### Визначення вапна.

Кальцій осаджується в виді кальційного оксаяту  $(\text{CaC}_2\text{O}_4)$ . У лугуватому і в нейтральному середовищі магnezійний оксаят досить важко розчиняється, а кальційний оксаят у присутності вільної ацетатної кислоти взагалі не розчиняється, отож осаджувати кальцій взагалі треба в розчинах, легко підкислених ацетатною кислотою. Звільнивши відцідок від двоаманганового триоксиду, доводять його, додаючи амоніяку або ацетатної кислоти, до легко кислої реакції, нагрівають до кипіння і до кип'ячого розчину додають кип'ячого насиченого розчину двоамонійного оксаяту (4%-го). При загальній кіль-



кості в ґрунті 2,5% вапна 10-тьох куб. см реактиву задосить для реакції. Після осадження лишають течиво на чотири години в теплому місці (найкраще на кип'ячому нагрівнику). Потім досліджують на повноту осадження, переціджують у гарячому стані на безпопільне густе цідило № 589<sub>g</sub>, з поперечником 7—9 см<sup>1</sup>) і промивають водою, де є трохи двоамонійного оксалю. Спосіб промивання залежить від того, якою методою хочемо визначити осад: чи ваговою, чи кількісною методою. В першому разі промивають весь час гарячою водою, що має в собі двоамонійний оксалю, і промивають, аж поки цілком зникнуть сліди хлору (проба срібловим нітратом, AgNO<sub>3</sub>, промивної води, підкисленої нітратною кислотою). У другому разі промивають гарячою водою з двоамонійним оксалю до цілковитого видалення хлору, а потім гарячою водою без двоамонійного оксалю (проба срібловим нітратом промивної води без підкислення нітратною кислотою: оксалю срібловий у воді не розпускається, але зате легко розпускається в присутності нітратної кислоти). Дальший процес залежить від того, яким способом хочуть визначити кількість зібраного на цідилі кальційного оксалю. Цю кількість можна визначати або вагою, або обсяговою методою.

#### Визначення вагою.

Важать кальцій або в виді кальційного сульфату, або кальційного оксиду. Перший спосіб складніший і потребує більше часу і більшого досвіду ніж другий. Тому ми тут опишемо тільки другий спосіб. Вологе або тільки трохи просушене цідило з осадом кальційного оксалю переносять у зважений платиновий бритваль, висушують на малім полум'ї, обережно спалюють на попіл, потім сильно прожарюють від 15 до 20 хвилин (залежно від сили пальника) на пальнику Теклю середньої величини (а коли нема газу, тоді на спиртовій або на бензиновій лампі Бартеля). Бритваль треба поставити між двох глиняних муфлів на косинці.

<sup>1</sup>) Осад кальційного оксалю має тенденцію переходити крізь цідило, а особливо перед закінченням промивання. Тому обов'язково треба цідити на густе цідило (синя обгортка—№ 589<sub>g</sub>) і вживати повільноцідильних ліжок (з короткими трубками).



Коли осаду не дуже багато і полум'я не дуже сильне, то досить такого часу (15—20 хв.) на те, щоб перевести весь кальційний оксалят на оксид. На всякий випадок треба впевнитись у цьому повторним прожарюванням протягом 5—10 хвилин. Остаточна вага прожареного осаду дає кількість CaO на грами у взятій відсипці ґрунту (у 2,5 г ґрунту).

*Увага I.* Світильний газ часто має в собі багато сірки. В такому разі під час прожарювання кальційного оксаляту одержаний CaO вбирає в себе сульфатну кислоту, а від цього виходять перебільшені дані. Тим то, якщо газ має справді такі прикмети, треба прожарювати бритваль на спирті або на бензині.

*Увага II.* За вказівками S. Gou<sup>1)</sup> важити в виді кальційного оксаляту можна ось таким способом: осад кальційного оксаляту, одержаний вищеписаним способом, переціджують на зважений гучівський бритваль, промивають три-чотири рази гарячою водою аж до видалення двоамонійного оксаляту. Бритваль з осадом просушують 4—5 годин при 105°C. Тоді одержується кальційний оксалят з одною частиною води,  $\text{Ca}(\text{COO})_2 + \text{H}_2\text{O}$ . Коли помножити одержану вагу на 0,38356 (або на 0,27397), то одержимо кількість CaO (або Ca) у взятій відсипці.

### Обсягова метода.

Ця метода відзначається хуткістю і дає чудові наслідки. Крім того, вона не залежить від якості газу і потребує проти інших метод дуже мало нагрівного матеріялу. Після того, як уже осад кальційного оксаляту промито до повного видалення зайвини двоамонійного оксаляту, підставляють під лійку з осадом склянку, що в ній осаджували кальцій, і розчиняють на цідилі осад гарячою 1%-ою сульфатною кислотою. Щоб хуткіше розчинявся осад, треба його скаламучувати, підливаючи в лійку течиво. Розчинивши осад і промивши цідило, додають до розчину 5 куб. см 10% сульфатної кислоти, підігрівають склянку до 80°C. й титрують встановленим розчином калійного перманганату, аж поки з'явиться рожева барва, що не зникатиме протягом кількох хвилин. Ми звичайно для цього титрування вживаємо такого самого розчину хамелеону, як і той, що ним титруємо залізний сульфат ( $\text{FeSO}_4$ ), тобто із 0,05 норм. (1 куб. см 0,05 норм. розчину  $\text{KMnO}_4$  відповідає 0,0014 г CaO). Число ку-

<sup>1)</sup> Chem. Zeitung, B. 37, S. 1337.



бічних сантиметрів зужитого розчину калійного перманганату ( $\text{KMnO}_4$ ), помножене на його титр, виражений грамами  $\text{CaO}$ , що відповідають одному кубічному сантиметрові хамелеону, дає нам кількість  $\text{CaO}$  на грами у взятій відсипці ґрунту (тобто в 2,5 г ґрунту).

Коли осад кальційного оксалату великий, завжди краще довести його розчин у сульфатній кислоті до певного обсягу і на титрування брати відти ту або ту частину. Найпридатнішою буде така частина розчину, що потребуватиме на титрування від 10 до 20 куб. см калійного перманганату, тобто буде мати від 0,014 до 0,028 г  $\text{CaO}$ .

*Увага.* В деяких випадках, відділюючи вапно від магnezії, треба повторити осаджування двоамонійним оксалатом: у такому разі осад після кількох промивань розчиняють на цідилі гарячою розведеною хлоридною кислотою, підставивши під лійку ту склянку, де осаджування робили вперше, неутралізують розчин амоніаком, підкислюють ацетатною кислотою і т. д. Причина того, що осаджувати треба вдруге, є те, що магnezійний оксалат тяжко розчиняється, а до того його частково вбирає в себе осад кальційного оксалату. Тим то осаджувати вдруге неодмінно треба:

- 1) коли вміст  $\text{CaO}$  значно перевищує вміст  $\text{MgO}$  і
- 2) коли, навпаки, вапна в ґрунті значно менше, ніж магnezії.

#### Визначення магnezії.

Відцідок кальційного оксалату, згущений, якщо цього треба, випаровуванням, має ще достатню кількість амонійного хлориду: отож відцідок цей доводять амоніаком до легко лугуватої реакції і до холодного течива додають спочатку з зайвиною 10%-го розчину чотириамонійного або чотиринатрійного пірофосфату (із 10 куб. см), а після цього 10%-го амоніяку в кількості, рівній на обсяг, приміром, з третиною початкового обсягу течива, і лишають стояти на двадцять чотири години. Така довга стоянка потрібна тоді, коли в розчині є велика кількість двоамонійного оксалату, що затримує випадання амонійного і магnezійного фосфату. По закінченні стоянки течиво проціджують. Осад дуже часто переходить крізь цідило, особливо перед кінцем промивання, отож краще вживати густих цідил (№ 589<sub>3</sub>). Осад  $\text{MgNH}_4\text{PO}_4$  збирають на цідилі й промивають 2 $\frac{1}{2}$ %-м амоніаком до цілковитого видалення хлор-йона, переносять на зважений платиновий бритваль разом з цідилом і прожарюють,

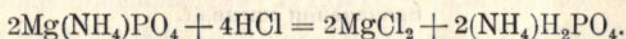


як це описано для визначення двофосфорового п'ятиоксиду. Коли помножити вагу одержаного двомагnezійного пірофосфату ( $Mg_2P_2O_7$ ) на 0,36243, то одержимо вагу  $MgO$  у взятій відсиці ґрунту (в 2,5 г ґрунту).

*Увага.* Осаджуючи магнезій, треба мати на увазі, що в концентрованих розчинах часто випадає осад колоїдального характеру; він має в собі, крім  $MgNH_4PO_4$ , тобто тої самої соли, що з неї прожарюванням одержують магнезійний пірофосфат, ще й інші складом фосфатно-амонійно-магнезійні соли, та ще, крім цього, і  $Mg(OH)_2$ . Тому не треба згущувати відцідок кальційного оксалату: обсяг течива, що має в собі 0,5 г  $MgO$ , повинен бути з 200 куб. см.

Обсяговий спосіб визначення магнезійу<sup>1)</sup>.

Магнезій осаджується у відцідку від вапна вище описаним способом. Осад переціджують, промивають перше 2½% амоніаком до видалення хлоридів, а потім спиртом, щоб видалити амоніак. Промивши й видаливши спирт, просушують його при 50 до 60°C. з півтори години; потім осад з цідилом переносять у склянку, додають трохи води й титрують течиво 0,1 норм. хлоридною кислотою в присутності метил-оранжу. Реакція проходить за рівнянням:



Крапля хлоридної кислоти понад ту кількість її, що є потрібна за цим рівнянням, змінює барву метил-оранжу з жовтої на рожеву. За рівнянням один куб. см 0,1 норм. кислоти, витраченої на титрування, відповідає 0,002 г магнезійного оксиду,  $MgO$ .

P. Hibbard (Journ. of Ind. and Eng. Chem. V. 11, 1919, P. 753) рекомендує при цій методі розчиняти осад амонійно-магнезійного фосфату в зайвині 0,1 норм. хлоридної кислоти і цю зайвину титрувати навпаки 0,1 норм. лугуватим розчином у присутності 20%-го розчину міді.

Визначення вапна і магнезійі в одному розчині.

Фокс на визначення кальцію й магнезійу запропонував методу, що її він уважає за найвигіднішу для ґрунтових аналіз

<sup>1)</sup> Bauzil, Journ. Pharm. et Chim. V. 16, 1917, P. 321; Bruckwiler, Journ. Amer. Chem. Soc. V. 39, 1917, P. 610.



та аналізи попелу. Метода ця справді заслуговує на повну увагу ґрунтових аналітиків, проте її треба ще дослідити. Полягає вона ось у чому: У відцідку<sup>1)</sup> після відділення триоксидів двоалюмінійного й двозалізового осаджують кальцій. Це роблять, додаючи до кип'ячого відцідку оксалатної кислоти, а потім амоніяку до легко лугуватої реакції (можна, розуміється, осаджувати звичайним способом, цебто додаючи двоамонійного оксалату). До гарячого течива з легкою лугуватою реакцією, не відділяючи випалого кальційного оксалату, додають, щоб осадити магnezій, розчин триамонійного ортоарсеніату; додавати останній реактив треба помалу й безупинно перемішуючи. Якщо в наслідок великого осаду кальційного оксалату кристалізація амонійно-магnezійного арсеніату неясна, то до течива додають ще 20 куб. см концентрованого амоніяку. Течиво лишають у спокої на ніч, потім переціджують і зібраний на цідилі осад, що складається з кальційного оксалату та амонійно-магnezійного арсеніату, промивають розведеним амоніяком і змивають з цідила гарячою водою в склянку. Додають у склянку 10 куб. см сульфатної кислоти (1 : 1), розводять вміст склянки водою до обсягу від 75 до 80 куб. см і титрують на гаряче течиво встановленим розчином калійного перманганату ( $KMnO_4$ ). Це титрування дає кількість вапна. Для визначення магnezію додають у склянку після титрування і після охолодження розчину 25 куб. см сульфатної кислоти (1 : 1) і 5 г калійного йодиду (KJ). Водневий йодид редукує арсенатну кислоту і при цьому виділяється відповідна кількість вільного йоду. Цей йод відтитровується встановленим розчином донатрійного тіосульфату ( $Na_2S_2O_3$ ). 1 куб. см 0,1 норм. розчину  $Na_2S_2O_3$  відповідає 0,002016 г  $MgO$ .

#### Визначення сульфатної кислоти й лугів.

На визначення загальної кількості лугів (і сульфатної кислоти) йде друга половина флюоридної витяжки—200 або 250 куб. см (2 або 2,5 г ґрунту), що лишилася від 500 куб. см приготованої витяжки після того, як від неї відібрали були 250 куб. см на визначання заліза, алюмінію, мангану, кальцію і магnezію.

У тому разі, коли флюоридна витяжка приготувлялася з додатком сульфатної кислоти, то, само собою розуміється, не можна

<sup>1)</sup> P. J. Fox. The Journ. of Ind. and Eng. Chem. V. 5, 1913, P. 910.



визначити гуртової кількості сірки в такій ґрунтовій витяжці; Її можна визначити тільки тоді, коли флюоридну витяжку готувалося в присутності хлоридної кислоти. Отже в першому разі у взятій обсязі витяжки можна буде визначати тільки калій і натрій, а в другому разі, крім них, ще також і сульфатну кислоту. Але однаково, щоб визначити калій і натрій, треба попередю видалити сульфатну кислоту, яка була б у розчині, отже хід аналізу взагалі однаковий у обох випадках.

### Виділяння (й визначання) сульфатної кислоти.

У нагріте до кипіння кисле течиво додають кип'ячого 10%-го розчину барійного двохлориду; після цього продовжують кип'ятити ще кілька хвилин, мішаючи при цьому розчин; потім накривають склянку склом і лишають на чотири години на гарячому водяному нагрівнику. Випробувавши на повноту осадження, переціджують на густе безпопільне цідило (№ 589<sub>3</sub>), промивають окропом, підкисленим хлоридною кислотою, до зникнення в промивних водах слідів реакції на барій, переносять осад з фільтром у зважений платиновий бритваль, просушують і перепалюють на попіл на малому полум'ї пальника (як перепалювати на великому полум'ї, може відбутися редукція барійного сульфату в присутності органічних тіл на барійний сульфід). Спелеливши цідило, попіл прожарюють. Одержана вага барійного сульфату, помножена на 0,34293, дасть кількість сульфатної кислоти (SO<sub>3</sub>) на грами у взятій відсипці ґрунту (тобто в 2-х або 2,5 г ґрунту). Барійний сульфат важать тільки в тому разі, коли флюоридну витяжку готувалося було в присутності хлоридної кислоти, а не сульфатної. Коли ж, готуючи витяжку додавали сульфатну кислоту, то барійний сульфат непотрібно важити, а його осад після перемивання викидають геть. У цьому разі можна навіть не відціджувати його, а обмежитися тільки на тому, щоб його осадити і потім, коли течиво постоїть деякий час у теплому місці, випробувати на повноту осадження; після цього з розчином, де є осад BaSO<sub>4</sub>, вчиняють так, як сказано було при визначенні лугуватих металів.

*Увага I.* Треба мати на увазі, що занечищення течива, призначеного на визначення лугуватих металів, барійним двохлоридом дуже небажане. Тим то, осаджуючи сульфатну кислоту, треба дуже старанно стежити за тим, щоб до витяжки не додати зай-



вини реактиву. Коли досліджуваний ґрунт незасолений гіпсом або дwonатрійним сульфатом (вказівки щодо цього одержується якісною пробою водяної витяжки на сульфатну кислоту, — барійний двохлорид після кип'ятіння не дає осаду або дає тільки сліди осаду), тоді також і в флюоридній витяжці, приготованій у присутності хлоридної кислоти, може бути тільки незначна кількість  $\text{SO}_3$ . Тим то в таких випадках, осаджуючи сульфатну кислоту, додають декілька крапель барійного двохлориду. Але, коли ґрунт багатий на сульфати, що легко розчиняються в воді, або коли флюоридну витяжку готувалось було з сульфатною кислотою, тоді умова, щоб не було зайвини барійного двохлориду, чимало вкладніше процес осаджування сульфатної кислоти: реактив треба додавати частинками і треба слідкувати за ефектом від його додавання, і кожену нову частину реактиву треба додавати аж тоді, коли осад від попереднього додавання реактиву осів на дно.

*Увага II.* При чималих кількостях сульфатної кислоти (це стосується особливо флюоридної витяжки, приготовленої з додатком сульфатної кислоти) підження, а особливо промивання осаду барійного сульфату може становити деякі труднощі, бо осад може переходити крізь цідило. Щоб запобігти цьому, можна порадити вживати на підження повільноцідильних ліжок з короткими трубками. Проте за новішими дослідями барійний сульфат можна переціджувати й на хутко чинні цідила й навіть засто-совуючи відсмоктування, але для цього треба зробити ось так: злити крізь цідило устояне над осадом течиво, а до осаду додати 10 куб. см насиченого легко кислого розчину амонійного ацетату і старанно перемішати. Дрібнозернистий осад скоро переходить тоді в грубозернистий і вже не переходить крізь цідило. Такий спосіб можна рекомендувати в тому разі, коли осаду барійного сульфату виходить багато.

### Визначення лугів.

Відцідок барійного сульфату або, коли визначати вагу барійного сульфату з якихбудь причин було непотрібно (наприклад, коли флюоридну витяжку приготовано з сульфатною кислотою), то все течиво разом із невідцідженим осадом барійного сульфату переносять у порцелянову чашечку й випаровують на водяному нагрівнику досуха. Лишок висушують на пісковому нагрівнику з пів години при  $150^\circ$ — $200^\circ\text{C}$ . Як лишок прохолодне, в чашечку доливають трохи води й старанно розтирають лишок агатовим товкачиком, доводять течиво в мисочці, приміром, до 100 куб. см обсягу й додають вапняного молока до



ясно-лугуватої реакції (куркумовий папір стане бурий<sup>1</sup>). Потім накривають чашечку склом і держать на кип'ячому нагрівнику приблизно одну годину, доливаючи в міру потреби дистильованої води для збереження початкового обсягу. Через годину часу перевіряють вміст куркумовим папером. Якщо папір не побурів, то знову доливають вапняного молока й знову ставлять на кип'ячий водяний нагрівник на пів години. Якщо течиво після стояння на водяному нагрівнику протягом зазначеного часу дасть лугувату реакцію (проба куркумовим папером), то приступають до підження на хуткочинне цідило (лійка з поперечником 6—7 см, папір № 597 Schl. i Sch.). Чималий осад, що складається з гідратів кальцію (додаване вапняне молоко), магнезію, мангану, заліза й алюмінію та фосфатів (а також із барійного сульфату, якщо його не відцідили були), промивають гарячою дистильованою водою до цілковитого виполоскання з нього лугуватих металів. Відповідних реакцій на цілковите вимиття немає, отже треба керуватися кількістю зібраної води. При відсиңці ґрунту 2—2,5 грама треба зібрати від 500 до 1000 куб. см промивної води,—в залежності від кількості виполіскуваного осаду. Зібрану промивну воду згущують на кип'ячому водяному нагрівнику до малого обсягу (із 100 куб. см), додають із 25 куб. см 10%-го розчину двоамонійного карбонату й кілька кубічних сантиметрів амоніаку і нагрівають, накривши склом, пів години на кип'ячому водяному нагрівнику. Потім відціджують<sup>2</sup>) осілий кальційний карбонат і промивають гарячою гарно перекипілою водою. Відцідок випаровують у порцеляновій чашці, а лишок обережно прожарюють, щоб видалити амонійні солі (нема потреби дбати, щоб їх видалити цілком). Прожарений лишок розчиняють у невеликій кількості води, відціджують і промивають. Одержаний відцідок згущують і, коли треба, вдруге осаджують кальцій вищевказаним способом, додаючи тільки двоамонійного карбонату (із 10 куб. см). Відцідок від удруге осілого кальційного карбонату знову випаровують, видаляють прожарю-

<sup>1</sup>) Вапняне молоко робиться з нелюсованого вапна, одержаного з мармору (*Calcium oxydatum causticum e marmore*). Вапно люсують у порцеляновій чашці й водою переносять у склянку, де його старанно відмивають від сторонніх домішок, багато раз декантуючи з водою.

<sup>2</sup>) Перед цідженням течиво повинно обов'язково дуже відгонити амоніаком. Коли цього немає, то треба додати амоніаку.



ванням амонійні солі, розпускають невеликою кількістю води й відціджують. Коли вдруге додати двоамонійного карбонату й від цього виникне хоча б найменша каламуть, треба ще раз повторити осаджування. Коли ж і третє додання викличе каламуть, то безумовно треба осаджувати четвертий раз і т. д. Звичайно буває досить осаджування зробити тричі. Лишок від випарування відцідку з останнього осаджування розчиняють, старанно видаливши в маленькій порцеляновій чашці амонійні солі в невеликій кількості води, і відціджують на маленьке цідило. Щоб одержаний розчин карбонатних лугів перевести на хлоридні, треба випарувати його в маленькій порцеляновій чашці (7 см в поперечнику) з хлоридною кислотою. Дуже радимо повторювати цю операцію з хлоридною кислотою три—п'ять разів, випаровуючи течиво після кожного оброблення.

Одержані в порцеляновій чашці хлоридні луги переносять можливо малою кількістю води у зважені платинові чашечки. Вміст мисочки випаровують, просушують годин зо дві, накривши при цьому мисочку годинниковим скельцем (у сушильній шахві при  $130^{\circ}\text{C}$ .). Потім обережно нагрівають на пальнику з грибуватим насадом, поставивши чашечку на косинчик (ні в якому разі дно чашечки не можна нагрівати до темно-червоного жару). Таке нагрівання повинно тривати не більше від кількох хвилин. Мета його є видалення амонійних солей, якщо вони там ще лишилися. Потім охолоджують мисочку в висушнику, важать і визначають таким способом кількість калію й натрію у взятій відсипці ґрунту в виді суми хлоридних солей ( $\text{KCl} + \text{NaCl}$ ).

#### Розділювання лугів та визначення калію.

а) Розділювання лугів за допомогою платиношестихлоридної кислоти ( $\text{H}_2\text{PtCl}_6$ ).

Цей спосіб оснований на тому, що двокалійний платиношестихлорид ( $\text{K}_2\text{PtCl}_6$ ) не розчиняється у 80%-ім спирті, а платиношестихлорид донатрійний у спирті розчиняється. Щоб визначити калій, переносять зваживши хлоридні луги з платинової чашечки за допомогою невеликої кількості води в маленьку порцелянову чашку (поперечник 7 см). До одержаного розчину додають з невеликою зайвиною платиношестихлоридної кислоти, що має в собі 10% кристалічного платинового чотирихлориду



(PtCl<sub>4</sub> + 8 aq.). Розрахунок доданого реактиву робиться ось таким способом: вважають, що в нашій суміші хлоридних лугів є тільки натрійний хлорид; отож з одержаної ваги хлоридів вираховують кількість плятинового чотирьохлориду, відповідну до цієї ваги натрієвого хлориду, тобто множать на 4,1 і на 10 і одержують обсяг плятиношестихлоридної кислоти показаної вище концентрації кубічними сантиметрами. Вирахованої так кількості реактиву цілком вистачає для перетворення хлоридних лугів на плятиношестихлориди в аналізах ґрунтів, не засолених натрієвими солями і не солонцюватих, тобто таких ґрунтів, де ґрунтовий вміст натрію є, приміром, рівний до вмісту калію. Але в аналізах засолених і солонцюватих ґрунтів, де вміст натрію може значно перевищувати вміст калію, обов'язково треба збільшити кількість реактиву. Коли загальна вага хлоридних лугів перевищує 0,1 г, то ми звичайно для перетворення їх на плятиношестихлориди беремо не всю їх кількість, а тільки частину, відповідну до 0,075—0,100 г. Для цієї операції переносимо хлоридні луги водою з плятинової чашечки в невелику колбу на 100 куб. см місткості і відтіля вже беремо за допомогою бюрети потрібну частину на аналізу.

Порцелянову чашку з розчином хлоридів лугів і з підливою хлоридною кислотою ставлять над майже кип'ячою водою в нагрівнику й помалу випаровують її вміст до сиропуватого стану <sup>1)</sup>. По охолодженні суміші плятиношестихлоридів кальцію й натрію видаляють двонатрійний плятиношестихлорид. Для цього в чашку вливають 80% алькоголю і лишають на п'ятнадцять хвилин, старанно перемішуючи й розтираючи кристалики. Одержаний розчин повинен бути дуже забарвлений; мала забарвленість вказує, що мало долили реактиву. В останньому разі додають ще реактиву і, підкисливши хлоридною кислотою, знову випаровують до сиропуватого стану <sup>2)</sup>. Після п'ятнадцятихвилинної стоянки відціджують течиво на маленьке хуткочинне цідило, пильнуючи,

<sup>1)</sup> Випаровувати досуха плятиношестихлориди калію й натрію не можна, бо це сприяє утворенню такої форми плятинохлориду натрію, що не розчиняється в алькоголі.

<sup>2)</sup> При цьому випаровуванні в присутності алькоголю дуже важливо пильнувати, щоб водяний нагрівник не кипів. На кип'ячому нагрівнику плятиношестихлориди скоро редукуються, а спирт дуже сприяє такій редукції.



щоб не переносити осад, і промивають осад нерозчинного в спирті двокалійного п'ятиношестихлориду декантацією тим самим 80% алькоголем доти, поки промивана вода стане цілком безбарвна (вказівка на цілковите видалення лишку хлоридної кислоти й натрійного п'ятиношестихлориду, розчинного в спирті). Промитому осадові двокалійного п'ятиношестихлориду в чашці й на цідилі дають обсохнути (щоб видалити спирт), а потім його розчиняють гарячою водою. Роблять це ось так: під ліжку підставляють зважену п'ятинову чашечку, а в порцелянову чашку, де є більша частина двокалійного п'ятиношестихлориду, доливають небагато гарячої води, ставляють чашечку на сітку і підігрівають на малому полум'ї (ніяк не доводити до кипіння!), помішуючи скляною паличкою. Потім зливають течиво на цидило, дбаючи, щоб не перенести нерозчинених часток. Після цього знову доливають гарячою водою і т. д. і т. д. доти, доки не розчиниться весь двокалійний п'ятиношестихлорид невеликою кількістю води (30—40 куб. см). Не можна переносити осад двокалійного п'ятиношестихлориду з порцелянової чашки в п'ятинову безпосередньо без цидила, бо осад завжди буває занечищений, а переціджуючи його розчин у воді, досягаємо більшої чистоти. Розчин двокалійного п'ятиношестихлориду в п'ятиновій чашці випаровують на легко кип'ячому, водяному нагрівнику, а коли ще спирт не цілком видалено, тоді на майже кип'ячому нагрівнику. Лишок просушують у сушильній шахві протягом двох годин при 130° С. і важать. Одержану вагу двокалійного п'ятиношестихлориду множать на 0,19316 і одержують  $K_2O$  у взятій для аналізу відсипці ґрунту.

*Увага.* У деяких випадках важать не тільки двокалійний п'ятиношестихлорид, але зважують також для контролю ту п'ятину, що міститься в ньому, а для цього треба її виділити. В цьому разі осаджують п'ятину способом Пелле (Pellet): осаджують п'ятину з нагрітого розчину двокалійного п'ятиношестихлориду натрійним форміатом. Останніми часами Horsch (Compt. rendu. T. 168, 1919, ст. 167) запропонував ще простіший спосіб, а саме: нагрівають на дуже кип'ячому водяному нагрівнику протягом двадцяти п'ятьох хвилин у зваженій п'ятиновій посудині розчин п'ятиношестихлориду (що має не більше як 0,25—0,30%  $K_2PtCl_6$ ) з 2—3 куб. см етилового спирту, а після цього збовтують розчин ще хвилин із п'ять з кількома краплями спирту. П'ятину осідає кількісно у вигляді червоного порошку, що щільно пристає до стінок п'ятинової посудини. Видаляють



розчин з посудини, промивають її, просушують, прожарюють і важать.

Останній спосіб дуже придатний у тих випадках визначення лугів, коли, як переводити карбонатні луги на хлоридні, виявиться, що не всю нітратну кислоту було видалено, бо від цього разом з хлоридами утворюється плятиношестихлорид (розчинний вплив на плятинову посудину гострої хлороводи); його треба знищити, щоб правильно обчислити кількість хлоридів. Цього доходять дуже просто способом Horsch'a.

Щоб обчислити вміст  $\text{Na}_2\text{O}$ , із знайденої ваги двокалійного плятиношестихлориду визначають відповідну кількість калійного хлориду, множачи на 0,30561, і перечисляють (коли на визначення калію було взято частину розчину хлоридних лугів) на всю відсіпку ґрунту, взяту на визначення хлоридних лугів. Одержане число віднімають від визначеної раніше загальної кількості хлоридних солей. Коли помножити одержану таким способом кількість натрійного хлориду на 0,53078, то одержимо вміст  $\text{Na}_2\text{O}$  у взятій відсіпці ґрунту.

*Увага.* Плятиношестихлорид двоамонійний так само, як плятиношестихлорид двокалійний, не розчиняється у 80%-му алкоголі, отож осаджувати луги плятиношестихлоридною кислотою, випарювати й розчиняти в алкоголі треба в такій атмосфері, де немає амоніаку. На це аналітикові треба звернути серйозну увагу. На цій самій підставі хлоридні луги не повинні мати амонійних солей.

## б) Розділювання лугів за допомогою перхлоратної кислоти.

Цю методу оснований на нерозчинності в спирті калійного перхлорату й розчинності в спирті перхлорату натрійного. Головна перевага методи полягає в тому, що вона дешевша проти плятиношестихлоридного способу. Метода має застосування в двох модифікаціях.

1-ша модифікація методи перхлоратної кислоти. Зваживши хлоридні луги, розчиняють їх у 20 куб. см води й додають 20% (пит. ваг. 1,125) перхлоратної кислоти ( $\text{HClO}_4$ ) трохи більше від того, скільки треба на зв'язування калію й натрію, що є в розчині (1 куб. см 20% перхлоратної кислоти відповідає 94 мг  $\text{K}_2\text{O}$  або 62 мг  $\text{Na}_2\text{O}$ ). Вміст чашки випаровують досуха, додають 10 куб. см води й трохи перхлоратної кислоти і знову випаровують досуха. Це повторюють доти, доки



при випаровуванні не з'являється білі важкі випари перхлоратної кислоти (вказівка на те, що всю кількість калію й натрію зв'язано перхлоратною кислотою). Додають до сухого лишку 25 куб. см 96—97%-го алькоголю, що в ньому є 0,2% перхлоратної кислоти<sup>1)</sup>, старанно розтирають, течиво відціджують на зважений гучівський бритваль (п'ятиновий або порцеляновий з шаром волокнистого азбесту на дні; азбест для цього треба переварити з гострою хлороводою, старанно перемити й прожарити) і промивають осад декантацією того самого спирту. Бритваль з промитим осадом калійного перхлорату просушують у сушильній шахві одну годину при 120—130°C.

2-га модифікація методи перхлоратної кислоти. До дуже сконцентрованого розчину хлоридів калію й натрію (обсягом із 15 куб. см) додають зайвину анілінового перхлорату (із 0,5 г на 0,05 г KCl), розчиненого в 48,5 куб. см абсолютного алькоголю. Осад калійного перхлорату відціджують і т. д.,— так само, як і в першій модифікації. Аніліновий перхлорат готується так: до перхлоратної кислоти додають анілін з невеликою зайвиною й видаляють цю зайвину енергійним кип'ятінням.

Множачи вагу одержаного калійного перхлорату на 0,34935, одержимо кількість (на грами)  $K_2O$  у взятій відсипці ґрунту.

У відцідку від калійного перхлорату можна визначити натрій, насичуючи відцідок водневим хлоридом.

*Увага.* Гаґер і Керн (Hager i Kern) (Land. Vers.-St. B. 87, 1915, S. 365) рекомендують готувати на промивання осаду калійного перхлорату розчин перхлоратної кислоти в 97% спирті не за допомогою 20%-го водного розчину перхлоратної кислоти, а за допомогою спиртового її розчину.

#### в) Обсягова метода визначення калію

Методу оснований ось на чому: подвійний нітрат натрію й кобальту  $[Na_2Co(NO_2)_6]$  осаджує йон калію в виді  $-KNa_2Co(NO_2)_6$  (розчинність менша від 0,5 мг в літрі води). Якщо оксидувати цю сіль калійним перманганатом, то кобальт переходить з три-

<sup>1)</sup> Не можна вживати спирту нижчого за 96%, бо розчинність калійного перхлорату тоді значно підвищується. У присутності перхлоратної кислоти розчинність калійного перхлорату меншає. Рекомендується з тих самих причин промивати осад спиртом, насиченим калійним перхлоратом. Дуже можливо, що промивання таким спиртом дає задовільніші результати проти промивання спиртом з вільною перхлоратною кислотою.



значного йона в двозначний, а нітритна кислота оксидується на нітратну кислоту. Одну дванадцятую частину всього кисню, потрібного для переведу нітриту на нітрат, одержується з редукції тризначного кобальту. Решту кисню дає перманганат калію. Отож один куб. см 0,1 норм. розчину  $\text{KMnO}_4$  відповідає 0,000856 г  $\text{K}_2\text{O}^1$ ).

*Хід аналізу.* Досліджуваний розчин повинен мати самі солі калію та натрію. Тому цієї методи можна вживати для відділення калію та натрію, тільки видаливши попередю всі інші катіони (і вільні мінеральні кислоти).

Розчиняють одержані хлоридні луги (див. вище) в воді й переносять усе, або тільки певну частину розчину в порцелянову чашку, додають з чималою зайвиною 35%-го розчину  $\text{Na}_2\text{Co}(\text{NO}_2)_6$  і випаровують суміш на водяному нагрівнику до пастоподібного стану. Випаровувати обов'язково треба дуже обережно, щоб суміш не висихала на стінках чашки. Під час випаровування додають до суміші двічі по одному кубічному сантиметру 15%-ої ацетатної кислоти. Після випарування й охолодження розчиняють у чашці водою (із 15 куб. см) зайвину доданого реактиву і відціджують осад або на гучівський бритваль із досить грубим шаром азбесту, або,—це ще краще,—на ліжку з пергаменовим цідилом (папір № 575 Schl. u. Sch. 9 см в поперечнику). Осад промивають напівнасиченим розчином натрійного хлориду спочатку декантацією два—три рази, а потім на цідилі до повного знебарвлення промивних вод. Скінчивши промивати, видаляють натрійний хлорид із осаду, тричі промиваючи водою. Потім оксидують осад розчином хамелеону. Якщо переціджували на гучівський бритваль, то доливши в склянку відміряну кількість 0,1 норм. розчину перманганату калію (хамелеону треба брати більше проти того, скільки його треба на

<sup>1)</sup> R. H. Adie and T. B. Wood, Proceed. Chem. Soc. V. 16, P. 17; Journ. Chem. Soc. London, V. 77, P. 1076; Ж. Оп. Агр. 1900, стр. 560 і 1901, стр. 238; W. Drushel. Zeitschr. anorgan. Chem. Bd. 56, 1907, S. 223 u. Bd. 59, 1908, S. 97; Ж. Оп. Агр. 1908, стр. 435 і 436. Ж. Оп. Агр. 1911, стр. 310; Ж. Оп. Агр. 1912, стр. 487; А. Вітинь, Ж. Оп. Агр. 1912, стр. 192; Ж. Оп. Агр. 1913, стр. 322; Ж. Оп. Агр. 1914, стр. 193; Chem. News, V. 97, 1908, P. 124, V. 100, P. 15; L. Bowser, Journ. Ind. and Eng. Chem. V. 1, 1909, P. 791; O. Shedd, Journ. Ind. and Eng. Chem. V. II, 1910, P. 379; L. Bowser, Journ. Amer. Chem. Soc. 1911, P. 1566 a. 1751; J. Van der Horn van den Bos, Chem. Weekblad. Bd. 10, P. 192; P. Martini, R. Soc. Chim. Ital., 1912, P. 113.



оксидацию  $KNa_2CoN_6O_{12}$ ), кладуть туди ж таки гучівський бритваль з азбестом і осадом, розводять вміст склянки разів у десять водою й нагрівають майже до кипіння. Нагрівати (перемішуючи весь час течиво) треба до цілковитого розчинення жовтого осаду (випадає  $MnO_2$ ). Потім доливають 5—20 куб. см розведеної сульфатної кислоти (1:7), перемішують течиво й знебарвлюють зайвину калійного перманганату 0,1 норм. оксалятною кислотою. Зайвину кислоти визначають відворотним титруванням розчином калійного перманганату. Якщо ж переціджували течиво на пергаменове цідило, то після промивання виймають його з лійки, розстелюють і змивають осад водою з промивальниці в склянку з відміряною кількістю 0,1 норм. розчину калійного перманганату і далі, як описано вище.

Метода дає результати, збіжні з плятиношестихлоридною.

г) Визначення калію в суміші хлоридів калію й натрію в виді двотартрату калію методом Маршала (F. Marshall<sup>1</sup>).

Суміш хлоридів калію й натрію з кількістю  $K_2O$  щось із 0,5 г випаровують досуха у склянці на водяному нагрівнику. Лишок розпускають у можливо малій кількості води (звичайно вистачає 2—3 крапель) і осаджують зайвиною з 2%-го алькогольного розчину винної кислоти (двадцять куб. см). Цей розчин попереду насичують двотартратом калію; для цього його протягом кількох днів настоюють, часто збовтуючи на твердому двотартраті калію, а потім переціджують. Після цього доливають до склянки ще 10—20 куб. см 96%-го алькоголю, також насиченого двотартратом калію, і кип'ятять хвилин із 10 на водяному нагрівникові. Лишають склянку стояти на двадцять чотири години, перемішують подеколи вміст і після цього переціджують на зважений гучівський бритваль; спочатку промивають 96%-им алькоголем, насиченим калійним тартратом, а останній раз чистим 96%-им алькоголем. Просушують при  $80^\circ C$ . й важать. Поділивши вагу калійного двотартрату на 3,992, одержимо відповідну кількість  $K_2O$  в відсищі ґрунту.

<sup>1</sup>) Chem. Zeitung, B. 38, S. 585 u. 615.



Цей спосіб дає цілком придатні наслідки. Кількість  $K_2O$ , визначена за цією методою, становить собою середню величину між даними за п'ятишестихлоридною методою та за методою перхлоратної кислоти.

#### Безпосереднє визначення натрію.

Як уже казано було, до цього часу натрій визначався у всіх ґрунтових аналізах виключно з різниці. Через це виходило так, що дані про кількість натрію в ґрунті, як гуртового, а також і в різних витяжках, не відзначалися точністю, а проте кількість цього елемента в ґрунті дуже істотно впливає на фізичні і на хемічні властивості ґрунту. Тим то дуже бажано, щоб аналітики звернули свою пильну увагу на визначення натрію. Тут ми наведемо два способи безпосередньо визначати натрій, що з'явилися останніми роками; їх ми взяли з праці Т. Дерінґа „Обзор работ по аналитической химии“, перевод Е. Д. Воловой, Петр. 1922. Науч.-Техн. Изд.

#### Метода Г. Пелле<sup>1)</sup>.

Відцідок від двокалійного п'ятишестихлориду випаровують разом з промивними водами, щоб видалити спирт. Потім нагрівають, безперервно перемішуючи з амонійним форміатом. Виділену п'ятину відціджують, промивають, а одержаний відцідок випаровують разом із промивними водами досуха. В сухому лишкові видаляють легким прожарюванням амонійні солі. Розчиняють невеликою кількістю води, відціджують і знову випаровують у зваженій п'ятишовній чашечці з невеликою кількістю хлоридної кислоти. Одержаний натрійний хлорид просушують, як було сказано про визначення суми хлоридних лугів, і вважать.

#### Метода D. U. Hill'я<sup>2)</sup>.

З розчину хлоридних лугів (що в ньому нема амонійних солей) осаджують калій аніліновим хлоридом, спиртовий відцідок насичують газовим водневим хлоридом, щоб осадити натрійний хлорид; осад відціджують на зважений гучівський бритваль, промивають 97%-им спиртом, насиченим газовим водневим хлоридом, просушують і вважать.

<sup>1)</sup> H. Pellet. Ann. chim. anal. appl. V. 22. 1927. P. 146 a. 179.

<sup>2)</sup> Amer. Journ. Science, Sill. V. 50, 1915, P. 75.



## Розкладання ґрунту стоплюванням його з лугуватими карбонатами.

### Готування стопу.

Відсіпку ґрунту<sup>1)</sup>, так само м'яко розтерту, як і для хлоридної витяжки, старанно перемішують у порцеляновій чашці з сумішшю прожарених карбонатів двокалійного й двонатрійного<sup>2)</sup> (5 частин  $K_2CO_3$  і 4 частині  $Na_2CO_3$ ). Кількість суміші повинна перевищувати в 3-4 рази кількість ґрунту. Суміш переносять на плятиновий бритваль (місткість його повинна не менше як удвоє перевищувати обсяг усієї суміші), чашку обполіскують у бритваль невеликою кількістю тої самої суміші і вміст бритваля спочатку нагрівають на малому полум'ї пальника; полум'я дедалі помалу збільшують, але не доводять бритваля до розжарювання. Так нагрівають бритваль протягом 10 хвилин, а потім полум'я збільшують наскільки можна, при чому ставлять пальника так, щоб розжарювався один бік бритваля (бритваль при цьому повинен бути накритий покришкою). Коли на розжареному місці почне топитися, то пальника пересувають ступнево до середини бритваля. На пальниках Теклю середньої величини можна закінчити стоплювання за пів години. Працюючи з Бунзенівським пальником, доводиться вживати муфлі. Стоплювати кінчають, коли вся суміш у бритвалі стечніє й зробиться цілком однорідна. Скінчивши топлення, переносять розжарений, накритий покришкою, бритваль безпосе-

1) Щодо кількості ґрунту, братої для стопу, можна сказати, що не треба брати відсіпки більшої як 5 г. В одержаному стопі можна буде визначити гуртовий вміст  $SiO_2$ ,  $SO_3$  і  $P_2O_5$ . Для останнього визначення не радимо брати меншої відсіпки ґрунту як 5 г. Коли в стопі треба визначити тільки  $SiO_2$ , або коли крім цього треба ще визначити  $Al_2O_3$ ,  $Fe_2O_3$ ,  $Ca$  і  $Mg$ , то вистачає відсіпки 2,5 г.

2) Суміш двокалійного й двонатрійного карбонатів, призначену для стопу, треба обов'язково перевірити на чистоту. Покладатися на те, що на вживаному реактиві фірма написала *puriss. pro anal.*, у цьому разі не можна, бо кількості суміші проти кількості ґрунту дуже велика, і вже невеличкі домішки можуть внести істотну помилку в одержані результати. В даному разі краще за все приготувати більшу порцію суміші двокалійного й двонатрійного карбонатів (приміром, кілограмів із 5), старанно перемішати її й дослідити вміст силікатної кислоти, триоксидів двоалюмінієвих і двоалюмінієвих, мангану, сірки, фосфору, кальцію і магнезії в 20 г її, стопивши їх у бритвалі й розчинивши одержаний стоп у хлоридній кислоті і т. д.



редньо з пальника у порцелянову чашку з дестильованою водою, налітою в такій кількості, щоб бритваль, коли поставимо його в чашку, занурився в воду до  $\frac{3}{4}$  висини. Як так охолоджувати, то стоп легко відстає від стінок бритваля. Коли бритваль вихолоне, переносять його з покришкою в велику склянку й доливають із 100 куб. см дестильованої води. Коли весь стоп розпуститься в воді і витворить каламутне від пластівців  $\text{SiO}_2$  течиво, обережно додають хлоридної кислоти до інтенсивно кислій реакції; при цьому склянку держать накритою скляною покришкою. Потім зливають вміст чашки в порцелянову чашку, промивають водою покришку, бритваль з його покришкою й збирають промивні води в ту саму чашку.

Щоб розчинити швидше стоп, роблять так, якщо вже мають деяку практику в цьому: у порцелянову чашку (при відсищі ґрунту 5 г розмір мисочки см із 18 в поперечнику) наливають із 200 куб. см дестильованої води. У цю воду занурюють бритваль просто з огню після закінчення топлення; сюди ж таки вкидають покришку. Коли бритваль охолоне, його виймають. Відсталий від стінок бритваля стоп пересипають у цю саму чашку. Туди ж занурюють знову бритваль (якщо стоп не відстав цілком від бритваля, то його занурюють разом із стопом), щоб лишок стопу, який не відстав від стінок бритваля, цілком розчинився. Скляною паличкою перемішують вміст чашки й роздушують та роздрібнюють по змозі грудки стопу. Коли більша частина стопу розчиниться, додають у мисочку невеликими порціями (із 5 куб. см) концентрованої хлоридної кислоти. Кислоту доливають по стінках чашки, не перемішуючи течива; як так приливати, то реакція між карбонатами й хлоридною кислотою відбувається повільно і дуже спокійно; нема небезпеки розбризкування. За декілька хвилин течиво обережно перемішують і знову приливають кислоти і т. д. аж до ясно кислій реакції. Після цього виймають бритваль і покришку й промивають водою з промивалки в цю саму чашку. Покришку й бритваль треба пильно оглянути, чи не лишився нерозчинений стоп.

Більша частина силіційного двооксиду зсядеться, а частина буде в розчині. Щоб останню перевести в нерозчинний стан, а також і для того, щоб і зсілий  $\text{SiO}_2$  не розчинявся потім у воді, випаровують вміст чашки досуха на водяному нагрів-



нику й просушують одну годину при 125—150°C.<sup>1)</sup>; підвищувати температуру вище за 150° не можна, щоб залізовий трихлорид  $\text{FeCl}_3$  не переходив на двозалізовий триоксид, бо це в великій мірі утруднює дальший хід аналізу, вимагаючи знову змочування гострою хлороводою й повторного випаровування. Просушивши лишок, розчиняють його, нагріваючи при цьому в 1% хлоридній кислоті (її дають у мисочку із 200 куб. см); нагрівати продовжують, поки залізо цілком розчиниться; про це свідчить зовсім біла барва нерозчинного в кислоті  $\text{SiO}_2$ . Коли нагріванням і доданням такої кількості хлоридної кислоти такого результату не дійдемо, то це означає, що сухий лишок було пересушено на пісковому нагрівнику; тоді доводиться вміст чашки випаровувати досуха, змочувати невеликою кількістю гострої хлороводи, знову випаровувати досуха і після цього знову розчинити в 1% хлоридній кислоті, як про це сказано було вище.

Обробивши сухий лишок хлоридною кислотою, відціднують нерозчинний силіційний двооксид на хуткочинне цідило (лійка з довгою трубкою й цідило 589, з поперечником 11 см, якщо відсіпка ґрунту має 5 г), піддержуючи течиво весь час у гарячому стані. Силіційний двооксид промивають гарячою 1%-ю хлоридною кислотою до повного вимиття заліза (проба калійним роданідом). Цідило з силіційним двооксидом просушують у зваженому платиновому бритвалі, перепалюють на попіл на великому полум'ї, а потім дуже прожарюють. Охолодивши в висушнику, бритваль важать. Прибуток у вазі бритваля дає кількість  $\text{SiO}_2$  на грами у взятій для стопу відсіпці ґрунту.

*Увага.* Одноразовим просушенням стопу при 125—150°C. ніколи не вдається видалити всього силіційного двооксиду; у відцідку його може лишитися до 1%; коли в відцідку треба визначити  $\text{P}_2\text{O}_5$  або коли силіційний двооксид визначають з якою-небудь спеціальною метою, що вимагає великої точности, то одержаний відцідок треба випарити, знову просушити протягом однієї години при 125—150°C., розчинити й перецідити.

### Аналіза хлоридного розчину зі стопленого ґрунту.

В одержаному зі стопу хлоридному розчині можна визначати, крім виділеного вже  $\text{SiO}_2$ , також:  $\text{SO}_3$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Mn}$ ,  $\text{Ca}$  і  $\text{Mg}$ .

<sup>1)</sup> К. Г е д р о й ц. О переводе кремнекислоты в нерастворимое состояние при почвенном анализе. Ж. Оп. Агр. 1918, стр. 155.



Ці обидві речовини можна визначити з одного розчину поспіль: для цього треба мати розчину зі стопу не менше за 5 г ґрунту. Ще до визначення вказаних оксидів треба випарувати на водяному нагрівнику з відцідку силіційний двооксид, одержаний щойно описаним способом. Сухий лишок просушують на пісковому нагрівнику пів години в температурі  $125-150^\circ\text{C}$ . Потім нагріваючи розчиняють його в 1%-й хлоридній кислоті (як вказано вище) і відціджують іще в гарячому стані на хуткочинне маленьке цідило (№ 589, з поперечником 7 см); цідило перепалюють на попіл у зваженому платиновому бритвалі й дуже прожарюють; одержаний прибуток у вазі є вага силіційного двооксиду, знову виділеного з розчину стопу. Одержану вагу силіційного двооксиду додають до раніше одержаної. Тут справа полягає в тому, що ніколи одним випаруванням розчину стопу і одним сушінням одержаного сухого лишку не можна перевести силіційного двооксиду в стан цілковитої нерозчинності; частина лишку, хоч і невелика, завжди розчиниться знову, коли розчиняти сухий лишок. Ця частина така мала, що її можна не брати на увагу, визначаючи гуртову кількість силіційного двооксиду; проте, коли доводиться визначати двофосфоровий п'ятиоксид, то весь силіційний двооксид треба обов'язково видалити з розчину, бо його присутність навіть у дуже невеликій кількості в розчині може помітно відбитися на точності визначення  $\text{P}_2\text{O}_5$ : двооксид силіційний дає з молібденовим течивом сполуку, подібну до амонійного молібденофосфату.

В одержаному від повторного осаджування силіційного двооксиду відцідку визначають спочатку сульфатну кислоту у осаджуванням у кип'ячому кислому розчині кип'ячим розчином барійного двохлориду (див. стор. 68). Зайвини барійного двохлориду треба уникати.

У відцідку від барійного сульфату визначають фосфатну кислоту одним із раніше описаних способів (див. стор. 40). Коли у відцідку є багато хлоридної кислоти, то ще перед осаджуванням треба видалити її випаруванням, а сухий лишок розпустити в легкій нітратній кислоті.

Про визначення гуртової кількості двофосфорового п'ятиоксиду в ґрунтових стопах є вказівки в літературі, що за та-



кого визначення кількість його виходить менша, ніж коли визначати кислоту з флюоридної витяжки. Одною з причин до цього може бути втрата фосфору (і сірки) під час стоплювання через редукцію. Щоб уникнути цього, треба, коли мають на меті визначати  $P_2O_5$  і  $SO_3$ , до суміші карбонатних лугів додати ще салітри (1 г на 5 г ґрунту).

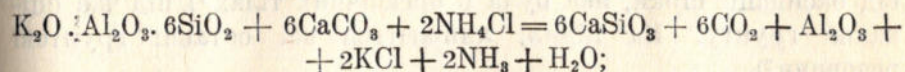
Якщо в стопі мають визначати  $SO_3$  і коли світильний газ має в собі сірку, то обов'язково треба стоплювати ґрунт на спирті або на бензині (пальник Бартеля), бо, стоплюючи на такому газі, одержуємо дані про  $SO_3$ , ніяк не відповідні до дійсності.

Визначення  $Al_2O_3$ ,  $Fe_2O_3$ ,  $MnO$ ,  $CaO$ ,  $MgO$ .

Ці речовини в хлориднім розчині з ґрунтового стопу визначають таким самим способом, як і в флюоридній витяжці (див. стор. 48).

**Розкладання ґрунту спіканням його з амонійним хлоридом та кальційним карбонатом (за Л. Смітом) для визначення лугів.**

Якщо в ґрунті треба визначити тільки гуртову кількість лугів, то найвигіднішою й найшвидшою методою буде спосіб Л. Сміта. Принцип методи: силікат від інтенсивного розжарювання з сумішшю кальційного карбонату й амонійного хлориду розкладається за такою схемою:



лугуваті метали переходять при цьому цілковито на хлориди.

Визначення ведеться таким способом: відсипку м'яко розтертого ґрунту (1—2 грами в залежності від сподіваного вмісту лугів) в порцеляновій чашці старанно перемішують з 1 г амонійного хлориду, де немає ні калію, ані натрію, і з 4—8 грамами кальційного карбонату, що так само не має в собі ані калію, ані натрію, суміш переносять кількісно в чималий платиновий бритваль. Бритваля становлять у круглу дірку в азбестовій плитці так, щоб у верхній частині бритваля, що є вище за азбестову плитку, не було всипаної суміші; бритваль закривають щільно покришкою і нагрівають на голому вогні пальника, — спочатку легко, приміром, із чверть години, доки не



перестане виділятися амоніак (це пізнати з запаху); при цьому не повинна виділюватися біла пара амонійного хлориду; якщо ж така пара з'являється, то нагрівання послаблюють. Коли амоніак перестав виділятися, дуже нагрівають  $\frac{3}{4}$  години на повному полум'ї середнього пальника Теклю і після цього можна вважати операцію перетворювання лугів в розчинний стая за скінчену. Азбестова плитка, що не дає нажарюватися верхній частині бритваля, охороняє хлоридні луги від вивітрювання. Одержана в бритвалі маса (вона має тільки спектися, а не стопитися) взагалі дуже легко відстає від стінок бритваля, відкіль її охолодивши (на повітрі) переносять шпадлею в порцелянову чашку (14 см у поперечнику), бритваль і покрішку споліскують туди ж таки гарячою водою. Коли з якихбудь причин маса не хоче відставати від стінок, або від дна бритваля, тоді наливають у нього гарячої води, в якій маса через якийсь час розсипається.

Чашку з її вмістом накривають склом і нагрівають на кип'ячому водяному нагрівнику 2 години, а грудки спеченого ґрунту розтирають агатовим товкачиком. Потім гаряче течиво відціджують у склянку на хуткочинне цідило (19 см в поперечнику), а чашку й цідило промивають туди ж таки не менше від двадцятьох разів. У відцідку будуть: хлориди натрію, калію й двохлорид кальцію (останній також і в виді двогідроксиду), а також сульфатна кислота, що була в ґрунті, і та, що виникла від оксидації сірки, яка була в органічних тілах<sup>1)</sup>, під час спікання ґрунту. На цідилі липаються всі останні ґрунтові речовини<sup>2)</sup>.

В одержаному відцідку насамперед осаджують сульфатну кислоту барійним двохлоридом і, не відціджуючи його, звільняються від кальцію, що є в розчині, осаджуючи його двоамонійним карбонатом, як показано на стор. 70. Розділяти луги треба таким самим способом, як показано на стор. 71.

<sup>1)</sup> Кількісно визначати гуртову сірку в ґрунті з маси, одержаної описаним вище способом спікання, не рекомендується, бо при спіканні сірка, в наслідок неповної її оксидації, може вивітрюватися.

<sup>2)</sup> Осад на цідилі не потрібен, проте його все таки треба дослідити на розчинність у хлоридній кислоті: якщо спікання відбулося правильно, то розчинитися в хлоридній кислоті повинно все з випаданням силіційного двооксиду (коли терти склянкою паличкою по дні чашки, не повинно хрустіти).



*Увага.* За О. Шеддом (Shedd<sup>1</sup>), кобальто-нітритна метода визначення калію в відцідку, одержаному від оброблювання спеченої маси водою, дає цілком подібні до інших метод результати. У тому разі, коли треба визначити тільки калій, а визначати натрій не треба, застосування кобальто-нітритного способу значно прискорює аналізу, бо тоді, за Шеддом, немає потреби видаляти кальцій: зібраний відцідок разом із промивними водами підкислюють ацетатною кислотою, випаровують і осаджують кобальт-нітритом, як це було сказано на стор. 75.

В уживаних для спікання кальційному карбіді й амонійному хлориді неодмінно треба вперед визначити вміст лугів; на основі одержаних даних і на основі кількості тієї й тієї речовини, взятих на суміш із ґрунтом, визначається поправку, що її треба завести до результату визначення в ґрунті калію й натрію за цією метою.

---

<sup>1</sup>) O. Shedd, Journ. of ind. and Eng. Chem. 1909, P. 302.



## РОЗДІЛ ТРЕТІЙ.

### ВИЗНАЧЕННЯ В ҐРУНТАХ ЛІТІЮ, РУБІДІЮ, ЦЕЗІЮ, ТИТАНУ, ЦИРКОНІЮ Й ВАНАДІЮ.

Останніми часами в Ґрунтознавстві і в аґрономії починає виявлятися інтерес до вивчення вмісту в Ґрунтах елементів, що їх звичайно не визначають у Ґрунтових аналізах; проте вони, як показують деякі досліди, дуже широко розповсюджені в Ґрунтах, хоч, здебільшого, в дуже маленьких кількостях. До таких елементів належать літій, рубідій, цезій, титан, цирконій, ванадій і барій. Тим то ми вважаємо за корисне навести тут найпростіші методи кількісного визначення цих елементів, за винятком барію, бо метода його визначення вже загально відома.

Щождо описуваної тут методики, вважаємо за конче потрібне зробити загальне завваження. Всі ці методи розроблено або перероблено, маючи на увазі аналізи мінералів, а не Ґрунтів; але Ґрунти мають свій властивий характер головно щодо відсоткового вмісту в них цих елементів; будь-яких даних про цей вміст у Ґрунтознавчій літературі майже немає, отож більшість наведених тут метод до аналізу Ґрунтів треба ще пристосувати.

#### Визначення літію.

В алькогольній відцідок, одержаний, коли відділяли двокалійний п'ятишестихлорид від п'ятишестихлориду двонатрійного, переходить разом із натрієм також і літій. Тут його й можна визначити. Насамперед треба виділити п'ятину. Для цього випаровують відцідок, відновлюють (редують) п'ятину (або нагріваючи лишок у струмині водню, або додаючи до змоченого лишку декілька краплин хемічно-чистого живого срібла і потім випаровуючи й легко прожарюючи), виполіскують лишок



гарячою водою і в зібраному відцідку визначають літій<sup>1)</sup>. Для цього можна рекомендувати методу Л. Вінклера, запропоновану для аналізу мінеральних вод<sup>2)</sup>.

Відцідок, що має в собі хлориди натрійний та літійний, випаровують досуха і висушують із годину при 120°C., сухий лишок у скляній чашці старанно розтирають разом із двома куб. см ізобутилового спирту й переціджують на маленьке цідило (4 см в поперечнику).

Цідило це вкладають у відповідну лійку, змочують водою й просушують при 100°C., перед підженням цідило змочують ізобутиловим спиртом. Під лійку ставлять зважений плятиновий бритваль (15 куб. см місткості). Відцідивши течиво, по змозі не переносячи нерозчиненого, продовжують таким самим способом і далі виполіскувати лишок ізобутиловим спиртом доти, доки в бритвалі не назбирається 10 куб. см. Одержаний розчин літійного хлориду випаровують і для того, щоб зважити, переводять його на сульфат. Це Вінклер рекомендує робити так: розчиняють літійний хлорид у тому самому бритвалі в декількох краплях води і додають небагато хемічно-чистого двоамонійного сульфату (в 5 раз більше від літійного хлориду); випаровують досуха, просушують у шахві, ступнево підвищують температуру доти, доки вміст бритваля почне куріти (біля 180°C.), переносять потім на пальник і нагрівають, ступнево збільшуючи полум'я пальника, аж поки бритваль почне червоніти; тоді відсталяють пальника й відкривають бритвалеву кришку, щоб дати вийти парі сульфатної кислоти; те саме повторюють (два або три рази), доки перестане з'являтися пара сульфатної кислоти. Вага дволітійного сульфату, помножена на 0,27297, дає кількість  $\text{Li}_2\text{O}$  у взятій відсиці ґрунту.

*Увага.* Крім методу Вінклера, було запропоновано інші способи, основані так само на відділюванні літійного хлориду від хлоридів лугуватих металів за допомогою осаджування органічними реактивами; така метода Раммельсберґа (Rammelsberg) (реактив—суміш алькоголю з етером), метода Каленберґа та Кравскопфа (Journ. Amer. Chem. Soc. 30, 1908, P. 1104) (реактив—піридин,  $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ ). Спільна хиба всіх цих метод є неповне розчинення літійного хлориду в уживаних реактивах і неповна розчинність у них хлоридів натрійного та калійного. В методі

1) Treadwell, Анал. хім. т. II, Одеса, 1908, стр. 35 і 37.

2) Zeitschr. für analytische Chemie, 1913, S. 628.



Гоха (Gooch) (Zeitschr. f. anal. Chem. B. 26, 1887, S. 354; реактив—аміловий спирт) хібно є неповна розчинність у реактиві натрійного та калійного хлоридів. На принципі методи Рамельсберга було розроблено методу С. Палкіна (диви: Journ. Amer. Chem. Soc. Vol. 38, 1916, P. 2326), а на принципі методи Гоха розроблено модифікацію Мілфорда (Milford) для визначення літію в мінеральних водах (диви: Chem. News, V. 106, P. 217).

### Визначення рубідію (цезію).

#### Якісне визначення.

Ці два лугуваті метали своїми реакціями дуже подібні до калію. Коли визначати луги описаним вище способом, то рубідій і цезій виділяються разом із іншими лугуватими металами, якщо ж далі відділяти натрій, то вони лишаються разом із калієм у виді плятиношестихлоридів. Розділювання плятиношестихлоридів калію, рубідію та цезію оснований на неоднаковій розчинності цих солей у воді. Малі кількості рубідію й цезію в присутності більших кількостей натрію й калію викривають таким способом: плятиношестихлориди калію, рубідію й цезію оброблюють у порцеляновій чашці багато разів невеликою кількістю окропу, зливаючи кожного разу воду декантацією; таким способом видаляється більша частина калію; нерозчинений ясно-жовтий лишок (двокалійний плятиношестихлорид має жовто-гарячий колір) переносять на невеличкий клапоть підильного паперу й загортають у нього; одержану грудочку звуглюють на плятиновій дротині над полум'ям (треба уникати високої температури), вносять у полум'я спектроскопа й досліджують спектр; для рубідію характерні дві індигосині лінії  $\alpha$  і  $\beta$ , а також дві червоні  $\gamma$  і  $\delta$ , а для цезію—сині лінії  $\alpha$  і  $\beta$ .

За W. Ball'em<sup>1)</sup> розчин бісмутово-натрійного чотиринітриду є дуже чутливий реактив на рубідій і цезій; в присутності солей цих металів випадають жовті кристали рубідійно-натрійно-бісмутового або цезійно-калійно-бісмутового п'ятинітриду.

#### Кількісне визначення.

Розчинність у воді плятиношестихлоридів калію, рубідію й цезію, як це видно з нижченаведеної таблички (Кірхгоф і Бунзен), неоднакова. У 100 грамах води розчиняється:

<sup>1)</sup> Цитую за рефератом в An. Chim. anal. appl. 1910, P. 195.



	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 „
$Cs_2PtCl_6$ . . .	0,021 „	0,076 „	0,177 „	0,380 „

На основі цього можна виділити рубідій з його суміші з калієм фракціонованою перекристалізацією. В. Вернадський і Ненадкевич на визначення рубідію в суміші платиношестихлоридів калію й рубідію вживали такого способу<sup>1)</sup>. Знаючи приблизно вміст рубідію, визначуваного попереднім осадженням силікомолібдатною кислотою (силікомолібдат калію легко розчиняється, а з рубідієм і з цезієм ця кислота дає дуже малорозчинну сіль; ця силікомолібдатна метода, на думку Вернадського, непридатна для більш-менш точного визначення рубідію), до суміші хлоридів калію і рубідію, одержаної редуцією їх платиношестихлоридів, додають  $PtCl_4$  в кількості небагато більшій від того, скільки треба на осадження рубідію. Одержаний платиношестихлорид тричі перекристалізують у воді, щоб виділити сліди калію. Осад  $Rb_2PtCl_6$  просушують при 100° С. і важать; в одержану вагу заводять поправку на розчинність дворубідійного платиношестихлориду, для чого конче треба знати температуру й загальну кількість води, що стикалися з дворубідійним платиношестихлоридом.

### Спосіб Робінсона (W. Robinson) приблизного визначення рубідію й цезію.

Американські дослідники цікавилися останніми роками питаннями про вміст рідких елементів у ґрунтах і в рослинах. Один з них, Робінсон (W. O. Robinson) (Journ. Ind. and Eng. Chem. V. 10, 1918, P. 50: за рефератом із Zeitschr. f. anal. Chem. 1919. S. 301) розробив методу приблизного визначення рубідію й цезію в попелі рослин; цю методу можна застосувати також і до ґрунтових аналіз. Вона полягає ось у чому: досліджуваний розчин звільняють від усіх елементів, окрім лугуватих металів, таким самим способом, як це було сказано про гуртове визначення лугів; карбонати лугуватих металів переводять на хлориди; до їх розчину, підкисленого хлоридною

<sup>1)</sup> W. Ver'nadsky, Sur le microcline à rubidium, Bull. de la Société française de Minéralogie, t. 36, груд. 1913.



кислотою, доливають платиночотирихлоридної кислоти ( $\text{H}_2\text{PtCl}_4$ ); зміст перемішуючи випаровують до сиропуватого стану, оброблюють якнайменшою кількістю гарячої води, переціджуючи на гучівський бритваль (з тонкою плиткою азбесту); зібрані в бритвалі платиношестихлориди калію, рубідію й цезію промивають 80%-м алькоголем і редукують струминою водню; одержані хлориди розчиняють у маленькій платиновій чашечці й випаровують до густого стану. Щоб видалити присутній іще в густім течиві калійний хлорид, додають чотири краплі концентрованої хлоридної кислоти й переціджують на маленьке підило; цю саму операцію повторяють іще двічі. Обсяг одержаного відцідку доводять до двох—трьох куб. см і досліджують це течиво спектроскопом, беручи краплю розчину на платинову дротину й обережно висушуючи її, потім порівнюють з спектральними лініями розчинів з відомим вмістом  $\text{CsCl}$  і  $\text{RbCl}$ . Результати з точністю від 5 до 10%.

### Визначення титану й цирконію.

У хлоридних витяжках і в стопах ґрунтів частина титану і цирконію (в виді  $\text{TiO}_2$  і  $\text{ZrO}_2$ ) виділяється разом із  $\text{SiO}_2$ , а частина (більша) лишається у витяжці. Щоб виділити титан і цирконій з прожареного й зваженого силіційного двооксиду, наливають у бритваль небагато розведеної сульфатної кислоти (зо два куб. см) і з 10 куб. см флюоридної кислоти, випаровують досуха, видаляють прожарюванням сульфатну кислоту, одержану вагу відкидають від ваги нечистого силіційного двооксиду, розчиняють гарячою хлоридною кислотою і розчин вливають до загальної витяжки. Від оброблювання ґрунту флюоридною кислотою весь титан і цирконій переходять потім у розчин. Під час виділювання оксидів тривалентних елементів з ґрунтових витяжок (однаково чи амоніаком, чи ацетатами) разом із останніми виділяються  $\text{TiO}_2$  і  $\text{ZrO}_2$ .

### Визначення титану.

#### Кольорометричний спосіб.

Найпростіший спосіб це є кольорометричне визначення за А. Веллером. Метода ця надзвичайно чутлива, можна визначити навіть 0,00005 г  $\text{TiO}_2$  в 50 куб. см. Визначають титан у тім



самім течиві, де визначалося залізо титруванням калійним перманганатом. Течиво після титрування згущують, випаровуючи до 50—80 куб. см і додають до нього декілька куб. см чистого двоводневого двооксиду, що не повинен мати в собі водневого флюориду; від витворювання  $TiO_2$ —течиво жовто забарвлюється. Треба переконатися, що даліше додавання двоводневого двооксиду не змінює барви. Забарвлене течиво переносять до мірчої колби, місткість якої залежить від інтенсивності барви, і в колбу доливають сульфатної кислоти стільки, щоб остаточно розчин мав її в собі не менше за 5%; потім доповнюють водою до риси, перемішують і цим течивом наповнюють одну з трубок кольориметра. В одну трубку наливають зразкового розчину титанового двосульфату й порівнюють у кольориметрі барву обох течив. Зразковий розчин готують так: очищують перекристалізацією калій-титанофлюорид, просушують при  $106^\circ$  до незмінної ваги і відважують у більшому бритвалі 0,6003 г (0,2 г  $TiO_2$ ); в цьому бритвалі нагріваючи обробляють сіль кілька разів концентрованою сульфатною кислотою; сухий лишок стоплюють при темночервоному жарі з декількома грамами двокалійного персульфату ( $K_2S_2O_8$ ); охолодивши розчиняють холодною водою, додають 6—8 куб. сантиметрів концентрованої сульфатної кислоти і розводять водою до 200 куб. см. Один куб. см розчину має в собі один міліграм  $TiO_2$ .

#### Вагові способи визначання титану.

1. Із сучасних вагових метод найпростіша є метода Баскервіля (Ch. Baskerville). До неутралізованої витяжки (хлоридний розчин) додають сульфатної кислоти і кип'ятять кілька хвилин. Випалий титанійний двооксид відщіджують, промивають і прожарюють; в присутності цирконію разом із титаном випадає також цирконійний двооксид (як визначити кожен із них, дивись нижче). Метода за Гільбрандом неточна, бо в осаді завжди задержується залізо й фосфатна кислота. В кожному разі вона заслуговує на увагу в ґрунтових аналізах і треба, щоб ґрунтові аналітики перевірили її, як і взагалі всі інші загальні методи, описані в цій частині.

2. До точніших метод вагового визначення титану належить значно складніша метода з попереднім виділенням алюмінію. Осаджують оксиди, титан і цирконій звичайним ацетатним спо-



собом. Осад легко прожарюють, переносять у місткий срібний бритваль, додають 5—6 г чистого натрійного гідроксиду (приготованого з металічного натрію) й прожарюють спочатку легко до видалення води, а потім розпікають до червоного жару, при чому держать бритваль накритий злегка покришкою хвилин десять, перемішуючи подеколи вміст. Після цього бритваль кладуть у порцелянову чашку з гарячою водою, вимивають з нього вміст, промивають бритваль і покришку і нагрівають вміст чашки, безперервно помішуючи декілька хвилин на водяному нагрівнику. Після цього відціджують нерозчинені частини течива (залізо, титан, цирконій), промивають осад (спочатку декантацією) гарячою водою. Відцідок містить у собі алюміній в виді  $\text{Al}(\text{ONa})_3$  і  $\text{AlPO}_4$  і його можна, підкисливши відцідок хлоридною кислотою, згустивши й додавши до нього амонійного хлориду, осадити амоніяком при кип'ятінні (розчинений алюмінійний тригідроксид треба осаджувати вдруге, бо після першого осадження осад затримує в собі багато натрію). Нерозчинну частину стопу розчиняють на цідилі невеликою кількістю гарячої 10% хлоридної кислоти й осаджують звичайним способом амоніяком. Одержаний осад можна прожарити і можна визначити суму  $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{TiO}_2 + \text{ZrO}_2$  (визначати  $\text{TiO}_2 + \text{ZrO}_2$  з ваги цієї суми і з ваги двозалізового триоксиду не слід, бо виходить велика неточність), але, тому що після прожарювання не весь осад розчиняється в хлоридній кислоті (в бритваль доливають концентрованої хлоридної кислоти й нагрівають одну годину на водяному нагрівнику), то приходиться відціджувати нерозчинені частини й стоплювати з двокалійним персульфатом; стоп розчиняють у холодній воді й приливають до хлоридного розчину. Якщо ж не мають на меті визначати загальну суму, то осад від амоніяку просто розчиняють у гарячій хлоридній кислоті. Одержаний розчин насичують двоводневим сульфідом ( $\text{H}_2\text{S}$ ), дають якийсь час постояти, відціджують сірку, промивають холодною водою, додають до відцідку винної кислоти ( $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6$ ) втричі більше від ваги оксидів у розчині і додають амоніяку до дуже легкої лугуватої реакції. Залізо випадає в виді сульфїду; якщо залізо не все виділиться, то додають небагато безкольорового двоамонійного сульфїду, через чверть години осад відціджують і промивають. У відцідок переходять весь титан і цирконій; для знищення винної кислоти відцідок



випаровують у платиновій чашечці; лишок змочують, розчиняють сульфатною кислотою й нагрівають на водяному нагрівнику, додають невеликими порціями насиченого розчину двокалійного персульфату ( $K_2S_2O_8$ ), а потім випаровують досуха й прожарюють до видалення вільної сульфатної кислоти. Охолодивши, розчиняють лишок у холодній воді, легко підкисленій хлоридною кислотою, переціджують і осаджують відцідок зайвиною амоніяку. Виділений осад двооксидів титану й цирконію містить у собі лугуваті метали, отож його розчиняють у хлоридній кислоті і знову осаджують зайвиною амоніяку; переціджують, промивають і прожарюють. Якщо немає цирконію, то одержують  $TiO_2$ .

#### Визначення цирконію.

В присутності цирконію зважений і прожарений осад стоплюють із двокалійним персульфатом, стоп розчиняють у холодній воді й визначають титан кольориметричним способом, а з різниці знаходять вміст цирконійного двооксиду,  $ZrO_2$ .

Обсягова метода визначення титану способом  
Е. Кнехта<sup>1)</sup>.

Досліджувану витяжку (обов'язково розчин у хлоридній кислоті) наливають в ерленмаєрівську колбу і відновлюють, нагріваючи 10—20 хвилин титан та залізо зернястим цинком і хлоридною кислотою; потім колбу затикають бунзенівською затичкою і опускають крізь неї на платиновій дротині в течиво шматок цинку; після охолодження цинк виймають, змивають і опускають у колбу скляну трубку, що сягає майже до самого дна, і цією трубкою перепускають струмину вуглецевого двооксиду; до течива додають велику зайвину калійного роданіду й титрують встановленим розчином залізового галууну (1 літр містить 14 грамів кристалічного галууну і 5 куб. см концентрованої сульфатної кислоти; вміст Fe встановлюється в цьому розчині хамелеоном або титановим трихлоридом— $TiCl_3$ ) до з'явлення постійної червоної барви, тобто до цілковитого переходу  $TiCl_3$  на чотирихлорид титану,  $TiCl_4$ . Замість калійного роданіду

<sup>1)</sup> Knecht and Hibbert, New reduction methods in volumetric analysis, London, 1910; Knecht, Zeitschrift für angewandte Chemie, 1913, S. 734.



можна додавати інший індикатор, наприклад, метилен синій, що знебарвлюється від переходу трихлориду титану на титановий чотирихлорид. Цей індикатор має ту перевагу, що в його присутності можна титрувати гаряче течиво. Замість залізового галуни на титрування можна взяти встановлений за титановим трихлоридом <sup>1)</sup> розчин метилену синього (зо два грами в одному літрі); в цьому разі розчин титрують гарячим.

### Визначення ванадію (хрому, арсену, молібдену) методом Hillebrand'a.

5 грамів м'яко розтертого ґрунту стоплюється з 20 грамами двонатрійного карбонату ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) і трьома грамами натрійного нітрату ( $\text{NaNO}_3$ ); стоп виполіскується водою, течиво переціджують, а лишок промивають водою з дуже невеликою кількістю двонатрійного карбонату; водяну витяжку нейтралізують нітратною кислотою (щоб не було зайвини нітратної кислоти, бо це заваджає визначенню, рекомендується визначити потрібну її кількість, точно нетвралізуючи таку саму кількість соди, скільки вжито було для стопу) і випаровують досуха. Лишок розчиняють у воді і до розчину додають чимало живосріблого нітрату, щоб вийшов великий осад, де, крім живосріблого карбонату ( $\text{HgCO}_3$ ), залишилися б цілком Cr, Vd, Mo, Wo, P і As, що були в досліджуваному матеріалі. Течиво нагрівають, переціджують, осад висушують і прожарюють. Коли треба визначити молібден і якщо в осаді є арсен, то осад треба прожарити, відділивши його від відцідку. Прожарений осад стоплюють з невеликою кількістю соди, виполіскують водою й переціджують; якщо відцідок має жовту барву, то це означає, що в ньому є хром; кількість його можна визначити кольориметричним способом, порівнюючи з барвою лугуватого зразкового розчину двокалійного хромату ( $\text{K}_2\text{CrO}_4$ ). Потім до течива додають з дуже невеликою зайвиною сульфатної кислоти й осаджують двоводневим сульфідом ( $\text{H}_2\text{S}$ ) під тиском молібден і арсен, осад переціджують, з відцідку видаляють кип'ятінням двоводневий сульфід і титрують ванадій розчином калійного перманганату, що його один куб. см відповідає одному міліграмові  $\text{Vd}_2\text{O}_5$  (щодо хамелеону одна молекула  $\text{Vd}_2\text{O}_5$  рівноварта з одною молекулою

<sup>1)</sup> Подробини дивися в: Zeitschrift für angewandte Chemie, 1913, S. 613. Стаття von Neumann і R. Murphy; реферат в Ж. Оп. Агр. 1904, стр. 98.



$Fe_2O_3$ ). Якщо кількість хамелеону, що пішов на титрування, дуже мала, то, щоб упевнитися в присутності ванадію, треба зробити якісну пробу; розчин випаровують і нагрівають до видалення зайвину сульфатної кислоти. Лішок розчиняють у 2—3 куб. см води і в кількох краплях нітратної кислоти й додають декілька крапель двоводневого двооксиду; характерна брунатна барва вкаже на присутність ванадію.



## РОЗДІЛ ЧЕТВЕРТИЙ.

### ХЛОРИДНА ВИТЯЖКА.

Досліджуючи речовини, виділювані з ґрунту хлоридною кислотою, вживають кислоти різної концентрації і ґрунт оброблюють нею різними способами; розуміється, що неоднакові способи обробляти й неоднакові концентрації дають неоднакові результати<sup>1)</sup>.

Ми тут спинимося тільки на методі готування 10% хлоридної витяжки і на способах аналізувати її, бо ця метода має найбільше розповсюдження, принаймні в вирішенні питань, зв'язаних з походженням ґрунтів; більшість дотеперішніх повних аналіз хлоридних витяжок із ґрунтів досліджено за такою саме метою обробляти ґрунт.

Що властиво виділяє 10%-ва хлоридна витяжка з ґрунту, які ґрунтові сполуки вона розчиняє й розкладає, ми не знаємо; припущення, що нею розкладається тільки той комплекс ґрунтових сполук, що має вбирні (або вимінні) властивості,—його було названо „цеолітова частина“ ґрунту,—не стверджується. Досліди показують, що ця витяжка в чималій мірі порушує також і той комплекс сполук, що не має здатності до виміни своїх основ<sup>2)</sup>. Про 10%-ву хлоридну витяжку можна тільки сказати, що вона витягає з ґрунту активну частину, не пробуючи докладніше цю частину схарактеризувати; тому цю методу треба вважати за методу порівняльну; проте вона вже дала багато в ґрунтознавстві і може ще багато дати для вивчення ґрунтів.

<sup>1)</sup> Kobus u. Marr, Journ. f. Landw. 1902, B. 50, S. 239; A. v. Sigmond, Intern. Mitt. f. Bodenk. 1914, B. 4, S. 271 i 336; Hissink, Тамтати, 1915. Брушлинський, Ж. Оп. Agr. 1903, т. 4, стр. 517.

<sup>2)</sup> К. Гедройц, Ж. Оп. Agr. 1916, т. 17, стр. 511.



## Готування 10%-ї хлоридної витяжки.

Відсіпку повітро-сухого ґрунту, відповідну до 50 г сухого ґрунту (цебто  $\frac{100.50}{100-a}$  г повітро сухого ґрунту, де  $a$ —гігроскопічна вода на відсотки повітро-сухого ґрунту), всипають в ерленмаєрівську колбу (краще з вєського скла) з місткістю щось із 1 літр, доливають у колбу 500 куб. см 10% хлоридної кислоти (питома вага 1,050; в 100 куб. см її є 10,5 г HCl).

Якщо в ґрунті є карбонати, то приливати хлоридну кислоту треба дуже обережно, маленькими порціями, щоб із колби не витікало піняве течиво; в такому випадку в колбу треба додати, крім 500 куб. см 10%-ї HCl, ще міцної кислоти (37%-ї, пит. ваг. 1,19) відповідно до кількості вуглецевого двооксиду,

що витісняється 50 г сухого ґрунту (тобто  $\frac{a.73}{2.44} = 0,83a$  г

HCl = 1,87  $a$  куб. см HCl, пит. ваг. 1,19, де  $a$ —відсотковий вміст CO<sub>2</sub> в сухому ґрунті). Додавши хлоридної кислоти, вміст добре перемішують, колбу затикають невеликою лійкою з короткою трубкою й ставлять на кип'ячий водяний нагрівник на десять годин; за цей час вміст колби подеколи, приміром, раз на годину, перемішують. На кип'ячому нагрівнику колба повинна простояти десять годин, а після цього можна переїджувати.

За описаною методою тільки на саме готування розчину треба витратити більше від десятиох годин; доводиться десять годин кип'ятити нагрівника; отже витрачається багато часу й багато пального матеріялу. Для масових аналіз це взагалі дуже не вигідно, а коли нам треба було ще 1915 року зробити велику кількість хлоридних витяжок, і ми користувалися для цього з великих водяних нагрівників, кожен на дванадцять колб, то нас спіткали ще й інші труднощі; закип'ятити як слід такі нагрівники і піддержати це кипіння десять годин на „воєннім“ світільнім газі, а тим паче на денатураті або на гасі, було надзвичайно тяжко (раніше, доки не було світільного газу в лабораторіях, такі нагрівники нагрівали на плитах дровами). Зроблені досліди показали, що коли нагрівник кипить не дуже, то одержані результати 10% хлоридної витяжки щодо деяких елементів помітно залежать від міри кипіння нагрівника. Тим то неодмінної умови всякої порівняльної методи,—а такою саме й



є 10% витяжка (можливості порівнювати результати різних аналітиків і результати різночасової аналізи одного аналітика),— додержати тяжко.

Всі ці обставини змусили нас взятися до спрощення виробництва 10%-их хлоридних витяжок і підшукати такий спосіб обробляти ґрунт 10%-ою хлоридною кислотою, що давав би такі самі результати, як і десятигодинне нагрівання на дуже кип'ячому водяному нагрівнику, і разом з цим потребував би менше часу, менше пального матеріялу і відзначався меншою суб'єктивністю. Результатом цього досліджування є такий спосіб.

Склянку з енського скла з 50 г ґрунту й 500 куб. см 10%-ї хлоридної кислоти ставлять на сітці і доводять, нагріваючи пальником, до кипіння, перемішуючи подеколи скляною паличкою (щоб не було поштовхів). Кип'ятять 30 хвилин; склянку під час кип'ятіння краще держати накритою скляною покришкою, щоб тим самим уникнути інтенсивного парування; замість випаруваної води в склянку подеколи підливають окропу з дестьльованої води. Через пів години полум'я пальника зменшують, дають ґрунтові в склянці осісти і починають переціджувати.

### Переціджування хлоридної витяжки.

Обробивши ґрунт тим чи тим способом, його проціджують. Вище вказаний дослід показав між іншим, що, чи то по десятигодинним нагріванні на кип'ячому нагрівнику, чи тільки по півгодинному кип'ятінню, з цідженням можна не поспішати; однакові будуть результати, чи будемо переціджувати зараз по нагріванні, або кип'ятінні, чи аж за одну добу, звичайно, не нагріваючи витяжки; проте в усякому разі цідити треба витяжку гарячу, бо без цього цідження дуже затримується. При 50 г ґрунту найпридатніша буде хуткоцидильна лійка з поперечником 9 см. Вживають безпопільне цідило з поперечником 15 см (№ 589<sub>2</sub>).

Щоб швидше перецідити, не переносять по змозі ґрунту на цідило і піддержують течиво в колбі в гарячому стані. Перецідивши течиво, ґрунт промивають гарячою водою, легко підкисленою хлоридною кислотою, переносячи при цьому ґрунт на цідило. Промивання продовжують до повного (або майже повного) зникнення в промивних водах реакції на залізо з калійним (або амонійним) роданідом.



## Спалювання органічних речовин і виділення силіційного двооксиду.

Відцідок з промивними водами випаровують у порцеляновій чашці (найпридатніша при вказаній кількості ґрунту чашка з поперечником 16 см); коли течиво випариться, приміром, до 200 куб. см, додають 25 куб. см концентрованої нітратної кислоти (пит. ваг. 1,4) для оксидації органічних речовин. Для повної оксидації після того, як відцідок випарували досуха, або наскільки це можливо (при багатих на вапно ґрунтах), лишок змочують гострою хлороводою (1 частина хлоридної кислоти й 4—6 частин нітратної), чашку знову ставлять на кип'ячий водяний нагрівник і накривають годинниковим склом, щоб уникнути розбризкування. Коли скінчиться бурхлива реакція, скло здимають і течиво випаровують. Таку саму операцію повторюють ще один або два рази, залежно від того, скільки перегною в ґрунті. Випаровуючи останній раз, треба змити покрішку водою в чашку. Після оксидування органічних речовин переводять силіційний двооксид, виділений з ґрунту хлоридною кислотою<sup>1)</sup>, в нерозчинний стан. Для цього сухий лишок пересушують на пісковому нагрівнику 1—1,5 години в температурі 125°C. У тому разі, коли на водяному нагрівнику не вдається випарувати течива цілком, сушити на пісковому нагрівнику треба спочатку обережно, весь час перемішуючи скляною паличкою, поки лишок зовсім не висушиться. Скінчивши просушувати, охолоджений лишок змочують гострою хлороводою, чашку ставлять знову на водяний нагрівник і знову випаровують. Щоб видалити нітратну кислоту, одержаний лишок змочують раз або двічі хлоридною кислотою і кожного разу випаровують досуха. Після цього приступають до розчиняння сухого лишку. Змивають скляну покрішку в чашку водою з промивальниці, додають ще води стільки, щоб її набралось в чашці зо 100 куб. см, ставлять чашку на кип'ячий водяний нагрівник (або на пальник

<sup>1)</sup> Вплив на ґрунт 10%-ї хлоридної кислоти при нагріванні простіше ва все можна собі уявити так: хлоридна кислота розкладає частину ґрунтових двоалюмінійних трисилікатів, при чім їх основи, а також алюміній і залізо, що входять до їх кислотної частини, переходять у розчин, а силіційний двооксид, тобто речовина, що дуже важко розкладається в кислотах, більшою своєю частиною лишається в нерозчиненім аморфнім стані і тільки дуже маленька його частина переходить у розчин.



з сіткою) і до дуже нагрітого течива доливають ступнево невеликими порціями концентрованої хлоридної кислоти до повного розчинення двозалізового триоксиду. Коли лишку від випаровування хлоридної витяжки чимало, то води треба додавати більше за 100 куб. см. У цьому разі від додавання води вже після того, як течиво підкислено хлоридною кислотою, інколи випадають оксиди тривалентних елементів. У кожному разі розчинення можна тільки тоді вважати за повне, коли залишена невелика каламуть (двооксид силіційний) зовсім не буде забарвлена двозалізовим триоксидом. Коли цього не вдається дійти, то роблять так: або знову випаровують вміст чашки й удруге оброблюють гострою хлороводою, а потім видаляють нітратну кислоту, або переціджують, не зважаючи на те, чи розчинилося залізо, чи ні, і розчиняють двозалізовий триоксид уже на цідилі (див. далі). Течиво з чашки після розчинення відціджують у мірчу колбу на 500 куб. см на хуткочинне цідило (№ 589<sub>1</sub> з 9 см поперечником), вживаючи найбільш хуткоцідильних лійок з довгими трубками, бо цідження в наслідок колоїдальності силіційного двооксиду йде надзвичайно помалу; течиво в чашці піддержують у гарячому стані, змивають силіційний двооксид з чашки на цідило 1% хлоридною кислотою і такою самою кислотою промивають силіційний двооксид на цідилі, аж поки зникне в промивних водах реакція на двозалізовий триоксид.

Якщо відціджений силіційний двооксид буде забарвлений, то його не промивають, а виймають цідило з лійки, кладуть у маленьку порцелянову чашку, змочують гострою хлороводою, випаровують, видаляють нітратну кислоту хлоридною, обробляють гарячою хлоридною кислотою й знову переціджують, поклавши нове цідило в ту саму лійку. Цідило із вмістом промивають 1%-ю гарячою хлоридною кислотою. Цідило з силіційним двооксидом просушують у сушильній шахві або прямо вже в зваженому платиновому бритвалі на малому огні пальника, перепалюють у бритвалі на попіл, прожарюють і важать. Одержана вага, помножена на два, дає відсотковий вміст у ґрунті силіційного двооксиду, розчиненого в 10%-й хлоридній витяжці.

Колбу з відцідком, де є алюміній, залізо, манган, флюоридна й сульфатна кислота, кальцій, магній, калій і натрій, доводять після охолодження водою до риси, вміст старанно пере-



мішують і приступають до аналізу приготованої таким способом хлоридної витяжки.

Лишок ґрунту, що лишився після оброблення хлоридною кислотою, при повній аналізі не викидають, а вживають його на визначення загальної кількості мінеральних речовин, не розкладених хлоридною кислотою, та на визначення того вільного силіційного двооксиду, що з'явився в результаті впливу хлоридної кислоти на ґрунт. Для таких визначень лишок цей готується так.

Лійку з лишком накривають папером і ставлять у тепломісці, щоб скоріше висохла. Коли ґрунт досить просохне, його переносять кількісно з цідила в зважену порцелянову чашку з поперечником з 9 см, при чому треба дбати, щоб на цідилі лишити якнайменше ґрунту.

Цідило з залишеними на ньому частинами ґрунту перепалюють на попіл у платиновій чашечці, попіл переносять у ту саму порцелянову чашку, прикривають чашку склом і лишают у звичайній температурі доти, доки вміст не буде мати повітряно-сухого стану (повторне важіння); тоді визначають вагу лишку, потім старанно перемішують, розтирають грудки маленьким агатовим товкачиком і, якщо зараз не приступають до аналізу, то зсипають у баночку з притертою затичкою.

### Аналіза хлоридної витяжки.

Із приготованої вищевказаним способом хлоридної витяжки визначають: в одній порції—двофосфоровий п'ятиоксид, у другій порції—залізо, алюміній, манган, кальцій і магnezій, а в третій порції—сульфатну кислоту й натрій.

Аналізу роблять таким самим способом, як уже показано було, описуючи хід гуртової аналізи, тільки з деякими малими змінами, що залежать головно від іншого відношення між визначуваними елементами в хлоридній витяжці. Тим то тут ми не будемо викладати докладно ходу визначень, а вкажемо тільки на потрібні зміни проти визначання при гуртовій аналізі.

### Визначення двофосфорового п'ятиоксиду.

#### Метода подвійного осадження.

Для цього визначення беруть звичайно 100 куб. см витяжки (10 г ґрунту), а що хлоридна витяжка в остаточному вигляді



часто має в собі багато хлоридної кислоти, а лишок її навіть у неутралізованому стані задержує осадження двофосфорового п'ятиоксиду молібденовим течивом і може спричинитися до неповного осадження, то в таких випадках, коли, готуючи хлоридну витяжку, довелось через щось розчиняти в великій кількості хлоридної кислоти,—цей лишок треба видалити. 100 куб. см витяжки переносять у склянку з місткістю 250 куб. см. Коли не потрібно видаляти хлоридної кислоти, то течиво неутралізують амоніаком до ясно-лугуватої реакції, злегка підкислюють нітратною кислотою й осаджують двофосфоровий п'ятиоксид, додаючи 50 куб. см молібденового течива, і т. д., як описано в гуртовій аналізі. Якщо хлоридну кислоту треба видалити, то випаровують вміст на кип'ячому водяному нагрівнику досуха й розчиняють, нагріваючи в легкій нітратній кислоті, а потім осаджують молібденовим течивом.

#### Обсягова метода Нісенса.

Визначення ведуть так само, як при гуртовій аналізі (див. стор. 42). При вмісті в ґрунті 0,1%  $P_2O_5$ , що розчиняється в 10% хлоридній витяжці, можна обмежитися для аналізу на 50 куб. см витяжки (5 г ґрунту).

#### Метода Льоренца.

Для визначення двофосфорового п'ятиоксиду в 10% хлоридній витяжці за методом Льоренца вистачає 25 куб. см витяжки (2,5 г ґрунту). До цієї кількості витяжки додають 25 куб. см реактиву (див. стор. 47) і далі роблять так, як описано на стор. 47.

Визначення алюмінію, заліза, мангану, кальцію та магнезії.

Визначають ці речовини в 100 куб. см витяжки (10 г ґрунту); із них послідовно виділяють і визначають: 1) суму двооксидів тривалентних елементів із двофосфоровим п'ятиоксидом,— $Fe_2O_3 + Al_2O_3 + P_2O_5$  (і окремо  $Fe_2O_3$ ), 2) манган, 3) кальцій і 4) магнезій.

Визначення  $Fe_2O_3 + Al_2O_3 + P_2O_5$ . Визначення роблять так само, як і при гуртовій аналізі ґрунту (див. стор. 48); треба тільки мати на увазі, що осад оксидів тривалентних елементів



при хлоридній витяжці звичайно більший, ніж при гуртовій аналізі; тому тут більша небезпека, що він забере з собою кальційний карбонат (треба з увагою ставитися до реакції перед цідженням) і що крізь цідило під час цідження і промивання перейде багато оксидів (хуткоцідилна лійка й цідило, гаряче течиво й гаряча вода для промивання). Осаду оксидів тривалентних елементів буде досить багато, отож краще розчиняти його за другим із указаних на стор. 50 способів (переносячи цідило з осадом в чашку).

Розчин оксидів тривалентних елементів збирають у мірчу колбу з місткістю 200 — 250 куб. см і ділять звичайно на дві рівні частини.

Аналізу першої порції (визначення  $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{P}_2\text{O}_5$ ) роблять точно за описаним на стор. 51 способом.

Аналізу другої порції (визначення двозалізового триоксиду) роблять точно за способом, описаним на стор. 52.

Визначення алюмінію дивися на стор. 57.

У відцідку після відділення оксидів ацетатним способом визначають послідовно: манган, кальцій та магnezій.

Визначення мангану. Відцідок згущують до невеликого обсягу і в ньому осаджують манган, як це описано на стор. 53. Вага осаду  $\text{Mn}_2\text{O}_4$ , помножена на 0,93, дає вміст  $\text{MnO}$  в 10 г ґрунту.

Визначення кальцію. В згущеному випаровуванні відцідку від мангану визначають кальцій, як показано на стор. 62.

Визначення магnezію. У відцідку від кальцію, згущеному випаровуванням, коли цього треба, визначають магnezій, як описано на стор. 65.

#### Визначення сульфатної кислоти і лугів.

Кількість натрію, захираного з ґрунту хлоридною витяжкою, є дуже мала. Та ще тому, що натрій визначають із різниці (див. стор. 74), то для більш-менш точного визначення треба брати для аналізу лугів можливо більшу відсіпку, але в кожному разі не менше за 20 г ґрунту, тобто 200 куб. см приготованої (за описом на стор. 97) хлоридної витяжки. В цій порції перш за все виділяють сульфатну кислоту, що заваджає аналізі, і визначають, якщо це потрібно, її кількість.



## Визначення сульфатної кислоти.

Взяту для визначення лугів хлоридну витяжку в склянці доводять до кипіння, а сульфатну кислоту осаджують барійним двохлоридом, як це вказано на 68 стор. Якщо досліджуваний ґрунт не засолений гіпсом або донатрійним сульфатом, то вміст сульфатної кислоти в хлоридній витяжці надзвичайно маленький (вона з'являється у хлоридній витяжці під час готування її головно, як продукт оксидації сірки з органічних речовин ґрунту), тому барійного двохлориду на осадження дають дуже мало,—звичайно кілька крапель; додання зайвого двохлориду тільки заваджає визначати луги. Одержану вагу барійного сульфату множать на 0,34293 і одержують кількість сірчаного триоксиду ( $\text{SO}_3$ ) у взятій відсипці ґрунту.

## Визначення лугів.

У відцідку від сульфатної кислоти визначають луги так, як це описано на стор. 69. Осаду від вапняного молока виходить дуже багато, його треба переціджувати на лійку 7—9 см в поперечнику, а промивати треба доти, доки не набереться 1—1½ літра промивної води.

## Аналіза лишку ґрунту після оброблення його хлоридною кислотою.

Коли лишок ґрунту після останнього оброблення хлоридною кислотою доведено до повітряно-сухого стану, можна приступати до визначання: 1) втрат від прожарювання, 2) силіційного двооксиду, що звільнився й випав з силікатних сполук ґрунту від впливу на них хлоридної кислоти (так званий „цеолітовий двооксид силіційний“).

## Визначення втрати від прожарювання.

5 грамів лишку в платиновій чашці прожарюють до повного видалення органічних речовин. Прожарювання ведуть спочатку на малім полум'ї, ступнево його збільшуючи. У ґрунті, обробленому хлоридною кислотою, не можуть задержатися леткі мінеральні сполуки (карбонати, натрійний хлорид), отож, визначаючи втрату від прожарювання цього лишку, нема потреби



остерігатися перегрівання ґрунту. Кінчаючи прожарювати, чашечку накривають платиновою платівкою. Прожарений лишок, охолодивши в висушнику, важать, прожарюють ще раз 10—15 хвилин, охолоджують і важать. Коли з якихось причин вага після першого охолодження не збігається з вагою після другого охолодження, то прожарюють ще раз.

Одержану вагу 5 грамів лишку перераховують на вагу всього лишку, одержаного від оброблювання 50 грамів ґрунту 10%-ю хлоридною кислотою (див. стор. 101), а потім перерахують на 100 грамів первісного сухого ґрунту (тобто, якщо на хлоридну витяжку бралось 50 г сухого ґрунту, то множать на два); одержане число дасть вміст мінеральних речовин, нерозчинних у HCl.

#### Визначення „цеолітового“ силіційного двооксиду.

Визначення силіційного двооксиду, що звільнився з силікатних сполук ґрунту під час оброблення останнього хлоридною кислотою і випав у нерозчинному стані, можна робити одним із двох нижче описаних способів.

#### Содова метода.

Цеолітовий двооксид силіцію виділяють у цьому випадку з лишку ґрунту від хлоридної витяжки, обробляючи його (лишок) 10%-м розчином дивонатрійного карбонату (пит. ваг. розчину 1,105; у літрі розчину є 296,4 г  $\text{Na}_2\text{CO}_3 + 10 \text{ aq.}$  або 110,6 г  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ). Куповані препарати  $\text{Na}_2\text{CO}_3 + 10 \text{ aq.}$  і  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  вмістом води не відповідають вказаним формулам, отож концентрацію содового розчину треба обов'язково визначити питомою вагою.

Виділяти  $\text{SiO}_2$  рекомендуємо таким способом: 5 г сухого лишку, одержаного оброблюванням ґрунту хлоридною кислотою, насипають у платинову або срібну чашку<sup>1)</sup>, додають 100 куб. см свіжо приготованого 10% розчину соди і держать на кип'ячому водяному нагрівнику 10 годин, перемішуючи платиновою шпадлею (приміром, раз на годину); чашку треба добре прикрити скляною покривкою; подеколи треба поповнювати випаровану воду. Через 10 годин гарячу витяжку відціджують

<sup>1)</sup> Вживати порцелянового або скляного посуду, готуючи оцю витяжку, не можна, бо сода з нього забирає силіційний двооксид.



на хуткоцідильну лійку з безпозільним цідилом (9 см в попере- речнику, № 589<sub>2</sub>; вживати для цього підження хуткішого цідиль- ного паперу, а саме, з червоною обмоткою № 589<sub>3</sub>, не рекомен- дується, бо луг дуже впливає на цей ґатунок паперу; папір бубнявіє й підження йде ще повільніше, ніж крізь папір з бі- лою обгорткою); переціджуючи витяжку, пильнують, щоб не пе- реносити ґрунту на цідило; в більшу склянку (із літр міст- кістю) ще перед підженням наливають із 250 куб. см 5%-ї хло- ридної кислоти. Переціджуючи, держать склянку прикриту скляною покриткою; лишок ґрунту в чашці промивають разів зо два гарячою водою й течиво зливають на цідило, знову таки дбаючи, щоб не перенести на цідило ґрунт. При такому спо- собі цідити двонатрійний карбонат поступінно переходить на хлорид,—і таким чином удається уникнути тривалої і непри- ємної операції підкислювання содового відцідку хлоридною ки- слотою; окрім того, за такого способу гаряча лугувата витяжка майже ніяк не дотикається до скла. Промивши двічі лишок ґрунту, переносять цідило з ґрунтом, що потрапив туди, в ту саму плятинову чашку, розривають цідило шпадлею і ґрунт ще раз обробляють у чашці на кип'ячому водяному нагрівнику, проте вже тільки 50 куб. см 10% розчину соди і тільки 5 годин, так само перемішуючи щогодини зміст чашки. Після цього ви- тяжку переціджують на таку саму лійку з новим цідилом (9 см № 589<sub>2</sub>) і в цю саму склянку. Ґрунт переносять на ці- дило, промивають спочатку гарячою водою з невеликою кіль- кістю соди, а потім гарячою водою, підкисленою хлоридною кислотою, або 1% розчином амонійного нітрату (щоб ґрунт не проходив крізь цідило). В одержаному відцідку визначають си- ліційний двооксид; для цього перемішують обережно зміст склянки, щоб видалити вуглецевий двооксид, пробують лякму- совим папером і, якщо течиво не досить кисле, підкислюють хлоридною кислотою. Дуже кисле течиво, разом із пластівчастим осадам органічних речовин і силіційного двооксиду, переносять до місткої порцелянової чашки (18—19 см у попере- речнику), сюди ж таки змивають склянку й скляну покритку й випаро- вують на кип'ячому водяному нагрівнику. Викристалізований під час випаровування натрійний хлорид має тенденцію випов- зати по стінках чашки. Цього можна уникнути, беручи великі чашки, як це вказано вище, і перемішуючи течиво особливо



перед кінцем випаровування. Другий спосіб уникнути випов-  
зання кристалів натрійного хлориду—намастити вінця чашки  
вазеліном; проте цей спосіб не завжди досягає мети. Випару-  
вавши вміст досуха, переводять силіційний двооксид у нероз-  
чинний стан. Для цього сухий лишок у чашці, накритий скля-  
ною покриткою, просушують на нагрівнику з гарячим піском  
одну годину при 125—150°C. Після цього розчиняють натрійний  
хлорид 1%-ю гарячою хлоридною кислотою, відціджують силі-  
ційний двооксид на безпопільне цідило (№ 589, 9 см в попе-  
речнику) і промивають гарячою водою, спочатку підкисленою  
хлоридною кислотою, а потім чистою, й промивають доти, доки  
йон хлору не зникне з промивних вод. Цідило з силіційним  
двооксидом вологе або просушене переносять у зважений брит-  
валь, прожарюють і важать. Одержану вагу силіційного дво-  
оксиду перераховують на вагу всього лишку ґрунту,  
одержаного від оброблення ґрунту хлоридною кислотою, а потім  
перераховують на сто грамів первісного ґрунту (тобто, коли  
на хлоридну витяжку бралось 50 г ґрунту, то множать на два).

*Увага.* Органічні речовини, витягнені содою з лишку ґрунту  
від оброблення останнього хлоридною кислотою, дуже пристають  
до чашки і досить часто не вдається перенести їх цілком на  
цідило, а проте завжди є небезпека, що разом із органічною ре-  
човиною на стінках чашки залишився силіційний двооксид. Щоб  
нічого не прилипало до стінок чашки, або щоб не прилипало  
так багато, добре є до деякої міри зруйнувати органічні речо-  
вини содової витяжки, доливши в чашку під час випарювання  
підкисленої хлоридною кислотою содової витяжки нітратної  
кислоти. Випаривши течиво, обробляють сухий лишок раз  
гострою хлороводою.

Крім такого „безпосереднього визначання“ силіційного дво-  
оксиду в лишкові ґрунту від хлоридної витяжки, звичайно для  
перевірки визначають силіційний двооксид іще з „різниці“. Для  
цього лишок ґрунту, що лишився після оброблення розчином  
соди на цідилі, переносять із цідилом у зважений платиновий  
бритваль або в платинову чашечку, цідило перепалюють на  
попіл, а лишок прожарюють, щоб цілком видалити органічні  
речовини. Одержану вагу прожареного лишку перераховують на  
вагу всього лишку хлоридної витяжки, потім на сто гра-  
мів первісного ґрунту (тобто, коли на готування хлоридної ви-  
тяжки бралось 50 грамів ґрунту, то треба помножити на два)  
і одержують відсотковий вміст у ґрунті мінераль-



них речовин, що не розчиняються в 10%-й хлоридній кислоті і в 10%-м розчині соди.

Відкинувши це число від раніше визначеного (див. стор. 105) відсоткового вмісту мінеральних речовин у ґрунті, що не розчиняються в 10%-й хлоридній кислоті, одержуємо з „різниці“ вміст у ґрунті силіційного двооксиду, того двооксиду, що витягається з осаду розчином соди після оброблення ґрунту хлоридною кислотою. Знайдена таким способом кількість силіційного двооксиду звичайно трохи вища від одержуваної безпосереднім визначенням, бо сода витягає з мінеральної частини лишку не тільки силіційний двооксид, але й більшу або меншу кількість основ.

### Метода 5%-го калійного гідроксиду.

Описана вище содова метода для визначення аморфного силіційного двооксиду має чималі хиби. Перш за все вона потребує великих платинових чашок; потім на оброблювання ґрунту за цією методою тільки для визначення самого силіційного двооксиду треба загалом півтори доби часу; крім цього всього, витрачається багато пального матеріялу. Ці причини й потреба в великій кількості визначень аморфного  $\text{SiO}_2$  в ґрунтах спонукали мене виробити методу визначати цей силіційний двооксид сильнішим ніж сода реактивом. У наслідок пророблених досліджень я опублікував нижче поданий спосіб<sup>1)</sup>.

5 г лишку від хлоридної витяжки прожарюється на пальнику з грибом протягом однієї години<sup>2)</sup> в платиновій чашці при температурі не більшій за  $625^\circ\text{C}$ . Прожарений ґрунт переносять у склянку або в ерленмаєрівську колбу (з місткістю 250 куб. см) і змочують невеликою кількістю води<sup>3)</sup>. Потім у склянку доливають 100 куб. см 5%-го розчину калійного гідроксиду, перемішують (скляної палички в склянку не вставляють, а перемішують, обертаючи колбу, бо паличка буде перешкоджати першому підженню) і ставлять на дуже кип'ячий нагрівник на пів години, прикриваючи склянку годинниковим

<sup>1)</sup> Подробиці й обґрунтування дивись у моїй статті: „Определение цеолитной кремнекислоты в почвах“. Ж. Оп. Агр. 1916 р. т. XVII, стр. 400.

<sup>2)</sup> Якщо не знищити більшої частини органічних речовин у ґрунті, то підження лугуватої витяжки незвичайно загаюється.

<sup>3)</sup> Якщо лити луг у сухий ґрунт, то ґрунт дуже розпоршується.



склом (ерленмаєрівську колбу — лійкою). За цей час течиво перемішують тричі. Через пів години течиво переціджують на хуткоцідильну лійку з цідилом № 589<sub>2</sub> (з білою обгорткою!) у поперечнику 9 см. Звичайно перша порція відцідку буває каламутна; тому, поперше, в склянку, куди переціджують лугувате течиво, не доливають хлоридної кислоти, як це робиться при содових витяжках, бо в присутності кислоти не можна стежити за чистотою цідження; подруге, перед цідженням треба збовтати течиво, а лійку, затикаючи кінець її трубки пальцем, наповнити (без допомоги скляної палички, бо вона заваджає цій операції) каламутним течивом і дати всьому йому перецідитися в ту саму склянку (або ерленмаєрівську колбу) назад. Після цього течиво переціджують у чисту вже склянку за допомогою скляної палички. Щоб скоріше перецідилося, склянку з переціджуванним течивом держать на легко кип'ячому нагрівнику.

Відцідивши лугувате течиво, промивають ґрунт у склянці й на цідилі гарячим 1%-м розчином калійного гідроксиду; цілком вистачає взагалі промити 10 разів. Промивши ґрунт, переносять відцідок із склянки в порцелянову чашку (з поперечником 11—12 см), доливають у чашку 15 куб. см хлоридної кислоти з пит. ваг. 1,19, щоб одержати сильно кислу реакцію, і випаровують вміст чашки на кип'ячому нагрівнику. За цих умов осад, випадаючи, зовсім не має такої, як при содових витяжках, тенденції—виповзати з чашки. При цій методі треба також частинно знищити органічну речовину витяжки. Чашку з зовсім сухим вмістом переносять на пісковий нагрівник, накривають склом і просушують із годину при 120—150°C. Потім обробляють вміст чашки 50 куб. см гарячої 1%-ї хлоридної кислоти й відціджують силіційний двооксид на хуткоцідильну лійку з цідилом № 589<sub>1</sub> з 9 см у поперечнику. Далі роблять так само, як при содових витяжках.

---



## РОЗДІЛ П'ЯТИЙ.

### ДОСЛІДЖУВАННЯ ҐРУНТОВОГО ВБИРНОГО КОМПЛЕКСУ „ЦЕОЛІТОВОЇ“ Й „ГУМАТНОЇ“ ЧАСТИНИ ҐРУНТУ).

Тверда фаза ґрунту становить собою сукупність мінеральних, органічних і мінерально-органічних часток (зерен) різних своїх роздрібненням (дисперсністю). Кожен ґрунт, змішаний з водою, дає дисперсну систему. Міра дисперсності дисперсної фази цієї системи є певна величина, залежна від цілої сукупності властивостей ґрунту. Як знаємо, реакційна здатність між твердим тілом і розчином,—беручи це загально,—мінімальна, хоч і є винятки; ці винятки залежать від певних специфічних властивостей твердої тіла й розчину, що стикаються одно з одним. До таких тіл, наприклад, належать карбонати лугувато-земельних металів і розчини кислот. Але частина алюмосилікатна й гумусова частина ґрунту + ґрунтовий розчин, що має завжди нейтральну реакцію, становлять собою систему з мало виявленою реакційною здатністю. Проте останнє твердження має силу тільки доти, доки міра роздрібнення твердої фази ґрунту або частини цієї фази є нижча від певної величини. У міру роздрібнення твердої фази ґрунту зростає реакційна здатність і, починаючи з певної міри роздрібненості, частки ґрунту, що досягли цієї міри дисперсності, починають виявляти вже яскраво виявлену здатність до різних реакцій і з тілами ґрунтового розчину і між собою; це легко можна сконстатувати нашими методами (реакції взаємного осадження колоїдальних роздрібнених частин з протилежними електричними насадками). Між цими реакціями особливе значіння й особливий інтерес становлять реакції взаємної виміни основами між твердими частинами ґрунту й солеподібними тілами, що перебувають у розчиненому стані.



Ця здатність до реакції взаємної виміни основами досить різко виявляється в ґрунтових частках тільки тоді, коли вони вже досить дрібні; вона виявляється помітно тільки в тій частині ґрунту (як в алюмосилікатах, так само і в органічній та органічно-мінеральній частині), міра дисперсності якої є вища від певної величини. Само собою розуміється, що немає дуже великої різниці між дисперсністю тих часток, що мають цю здатність, і тих, що здатності такої не мають. Ця\* здатність зростає ступнево разом із зменшенням поперечника часток і з збільшенням числа дрібних часток. Це так теоретично. А практично, відповідно до методики досліджувань і до завдань сучасної теорії та практики, що межу можна, треба й повинно встановити.

Та частина ґрунту, що в наслідок міри дисперсності її часток має досить різко виявлену вимінну здатність (фізично-хемічну вбирну здатність), вже з давніх-давен одержала в ґрунтознавстві назву „цеолітової частини“ ґрунту. Коли давали таку назву цій частині ґрунту за тих часів, то перш за все припускали, що в ґрунтах існують мінерали-цеоліти, а по-друге, не надавали особливої ваги вимінним здатностям гумусу. Тепер більшість ґрунтознавців відкидає присутність цеолітів у ґрунтах, а участь гумусових тіл ґрунту в виміні основами вважають за безсумнівний факт. Але, не вважаючи на це все, ми гадаємо, що поправніше й тепер ще лишити назву цеолітової частини за мінеральним вбирним комплексом ґрунту, бо назва ця має під собою хоч одну безумовну основу—історичну давність. Всяка інша назва тепер, коли ще далеко не цілком вивчено процес виміни (між іншим ми ще не знаємо точно величини дисперсності, потрібної на те, щоб частинка виявляла вимінну здатність у достатній мірі), буде свідомо неправильна. Отож, беручи до уваги ці обставини, увесь той ґрунтовий комплекс, що складається з алюмосилікатних сполук і гумусових речовин (а також органо-мінеральних сполук), який, стикаючися з розчинами електролітів, виявляє різко виражену здатність до вимінювання основами, ми будемо називати „цеолітовою“ й „гуматною“ частинами ґрунту, не вирішуючи заздалегідь питання про взаємне відношення і взаємний зв'язок між тими й тими. Цей силікатно-алюмінійний і гуматний комплекс, що має здатність вимінювати свої основи, складається з двох



частин: із вбирної частини (якщо провести аналогію з соляними сполуками, то ця частина буде відповідати кислому радикалові або аніону) і з увібраної, тобто катіонів, що перебувають у цій частині в увібраному стані; це ті катіони, що є в молекулах силікатно-алюмінійної частини ґрунту. Можна майже напевно стверджувати, що, крім цих катіонів („цеолітних“ і „гуматних“ катіонів), що мають здатність вимінюватися на інші катіони, ця частина ґрунту має ще й інші катіони, що цієї здатності не мають (вони містяться в молекулах, розміщених у ґрунтових частках глибше).

Отже вбирний ґрунтовий комплекс—цеолітова й гуматна частина ґрунту,—розуміючи цей термін так, як було сказано вище,—і є та активна частина ґрунту, де сконцентровано реакційну діяльність ґрунту, а зокрема здатність до вимінних реакцій; тим то якраз ця частина і грає виключно важливу роль в житті ґрунту. Цілком природно, що пізнання цієї частини ґрунту, її фізичних, хемічних і біологічних властивостей<sup>1)</sup>, її складу тощо є дуже потрібне для розвитку ґрунтознавства. Насамперед тут треба мати методіку дослідження цієї частини: обліку загальної кількості її, окремо кількості алюмосилікатної частини й частини гуматної, елементарного складу вбирної частини тієї і тієї, кількісного й якісного складу цеолітових і гуматних катіонів і складу тих катіонів цієї частини, що не мають вимінних здатностей. Можна йти ще далі: на основі того, що вже тепер накреслюється в цій царині, можна говорити, що ґрунтовий комплекс, який має вимінну здатність, щодо свого походження складається з двох частин; з одного боку, він складається з твердих часток мінеральної і органічної частини ґрунту, розпорошених у процесі звітрявання матерньої породи ґрунту; це є дуже подрібнені лишки звітріння; такий спосіб утворення можна назвати дисперсним способом виникнення цієї активної частини ґрунту. З другого боку, алюмосилікатний і гуматний комплекс ґрунту, що має вимінні здатності, утворюється в ґрунті також іншим, протилежним першому способом, а саме способом конденсації висококолоїдальних речовин ґрунту: осадженням електролітами і взаємним осадженням колоїдально розчинених гумінових речовин, алюмінійного й залізового три-

<sup>1)</sup> Бо до цієї частини ґрунту належить також і його мікрофлора.



гідроксидів та колоїдально-розчиненого силіційного двооксиду. Багато властивостей конденсаційно виниклої активної частини ґрунту і тієї частини, що утворилася через дисперсію, бувають різні. Тому постає питання про методику досліджування і обліку тієї й тієї частини.

До цього часу, щоб мати уяву про алюмосилікатний і гуматний комплекс, користувалися з механічної аналізи, з витягання гумусових речовин із ґрунту лугуватою витяжкою, а головню з даних 10%-ї хлоридної витяжки. Кількість мулкої фракції ґрунту безсумнівно дає деяку уяву про величину вбирного ґрунтового комплексу, але ця уява дуже неповна і недостатня; загальна кількість гумусових речовин, що її можна виполоскати з ґрунту, наприклад, содовим розчином, так само дає деяку уяву про величину вбирної гуматної частини ґрунту. Найбільше за все користувалися з 10%-ї хлоридної витяжки; вважали, що витяжка ця витягає (й руйнує) переважно цеолітову частину ґрунту, витягає її цілком і майже не зачіпає інших силікатних сполук у ґрунті, що не мають вимінної здатності. Такий погляд не був обґрунтований будь-якими дослідями; за основу його були досить хиткі теоретичні твердження.

Щоб із даних хлоридної витяжки мати уяву про склад і кількість цеолітової частини ґрунту, робили так: від загальної суми мінеральних речовин, витягнених із ста грамів сухого ґрунту 10% хлоридною витяжкою, складеної з силіційним двооксидом, витягненим содовою витяжкою (або витяжкою розчином калійного гідроксиду) з лишку ґрунту після його оброблення 10% хлоридною кислотою, відкидали всі несилікатні солі ґрунту, тобто двофосфоровий п'ятиоксид (він при цьому не зв'язується з якою небудь основою, бо справу про те, з чим його зв'язати, цілком не вирішено), сульфатну кислоту й відповідну до неї кількість вапна, вуглецевий двооксид і, коли його більше над 0,5%, відповідну до нього кількість вапна й магnezії, до того ж, якщо в ґрунті визначали кількості  $\text{CaO}$  і  $\text{MgO}$ , зв'язаних з  $\text{CO}_2$  безпосередньо (див. стор. 18), то відкидають якраз ці кількості. А коли ж останніх не визначали, то їх вираховують, припускаючи при цьому, що кількість вапна і магnezії, що є в ґрунті в виді карбонатів, обернено пропорціональна до молекулярної ваги оксидів кальцію й магnezію ( $\text{CaO}$  і  $\text{MgO}$ ) і прямо пропорціональна до гуртової кількості кожного з них у



ґрунті<sup>1)</sup>. Відсотковий вміст мінеральних речовин, одержаний в результаті відкидання вказаних речовин з загальної суми мінеральних речовин, витягнених з ґрунту 10% хлоридною кислотою, плюс „цеолітовий“ силіційний двооксид приймають за відсотковий вміст у ґрунті „цеолітової“ частини. Відсотковий склад „цеолітової“ частини визначається, перераховуючи всі речовини, витягнені з неї 10%-ю хлоридною (і содовою або лугуватою) витяжкою [тобто:  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CaO}$  (відкинувши частину, зв'язану з  $\text{SO}_3$  і з  $\text{CO}_2$ ),  $\text{MgO}$  (відкинувши частину, зв'язану з  $\text{CO}_2$ ),  $\text{K}_2\text{O}$  і  $\text{Na}_2\text{O}$ ], на відсотки від усієї „цеолітової“ частини ґрунту.

Досліди останніх часів<sup>2)</sup> показали, що метода 10%-ї хлоридної витяжки дає дуже неправильне, невідповідне до дійсності уявлення про суму „цеолітових“ і „гуматних“ основ (цією методом витягається з ґрунту далеко більше кожної з увібраних основ і, крім того, витягається й такі елементи, що можуть зовсім не мати здатності вимінюватися на інші катіони (наприклад,  $\text{K}$  і  $\text{Na}$ ). Може 10% хлоридна витяжка й дає нам загальну суму так „цеолітових“ і „гуматних“ основ, тобто здатних до виміни, як також і інших основ, що на виміну нездатні, але входять до вбирного ґрунтового комплексу, проте це все, перш за все, треба ще практично перевірити, до того ж на основі загальних міркувань тяжко припускати таку можливість.

Сполуки, що складають „цеолітову“ й „гуматну“ частину ґрунту, є солі, отож досліджування цього комплексу зводиться до кількісного визначення аніонів і катіонів, що входять до нього. На визначення аніонів вбирного комплексу до цього часу ми не маємо відповідної методи; єдиний, запропонований до цього часу спосіб, тобто 10%-ва хлоридна витяжка, дає щодо цього мабуть дуже перебільшені результати для силіцію з алюмінієм, а особливо для заліза; у всякім разі придатності цієї методи нічим іще не доведено.

Щодо катіонів, що входять до складу алюмосилікатного й гуматного вбирного комплексу, то з них ми маємо можливість тепер досить точно визначити саме здатні до виміни на інші

<sup>1)</sup> Розуміється, такий спосіб вираховувати має дуже умовний характер.

<sup>2)</sup> К. Гедройц. Поглотительная способность почвы. Ж. Оп. Агр. 1916, стр. 511.



катіони, тобто суму „цеолітових“ і „гуматних“ катіонів. Із цих катіонів деякі ґрунти мають тільки металічні катіони („цеолітові“ й „гуматні“ основи),—це будуть ґрунти, насичені основами, а інші поруч металічних „цеолітових“ і „гуматних“ катіонів мають іще водневий йон,—це ґрунти, ненасичені основами. Ми розповімо далі окремо про визначення в ґрунті як цеолітових і гуматних основ (металічних катіонів), так і водневого йона, або міри насичености ґрунту основами.

### Визначення цеолітових і гуматних основ у ґрунті (увібраних металічних катіонів).

#### Метода витіснення амонійним йоном<sup>1)</sup>.

При цьому способі взятю відсіпку ґрунту обробляють декілька разів (в залежності від характеру ґрунту, величини відсіпки й концентрації амонійного хлориду) розчином амонійного хлориду<sup>2)</sup> до повного витіснення всіх ґрунтових катіонів, здатних до виміни. Досліджуючи „цеолітові“ та „гуматні“ основи, перше за все треба вважати на те, чи має ґрунт карбонати лугувато-земельних металів, чи ні, і чи засолений він легкокорозчинними солями, чи ні. Ми спочатку розглянемо той випадок, коли в ґрунті лугувато-земельних металів немає.

ґрунт не має лугувато-земельних карбонатів і незасолений легкокорозчинними солями.

Якщо в цьому разі хочуть тільки визначити загальну кількість кожного з увібраних катіонів і не мають на меті досліджувати хід витіснення їх амонієм, то роблять так:

25—50 г досліджуваного ґрунту (в залежності від вмісту „цеолітової“ й „гуматної“ частини) насипають у склянку або

1) Докладно обґрунтовано цю методику в моїй статті „К методике определения цеолитных оснований в почве“. Ж. Оп. Агр. т. XIX, 1918 г., стр. 226.

2) Амонійний хлорид для витіснення береться саме ось чому: 1) можна вважати, що ґрунти не мають у своєму вбирному комплексі катіона амонію; 2) амонійний хлорид не заваджає визначати в розчинах кальцій та магnezій; 3) його можна легко цілком видалити, коли його присутність перешкоджає визначенню того чи того катіона (наприклад, для визначення калію та натрію). Інших легкокорозчинних солей з такими властивостями немає.



ерленмаєрівську колбу, доливають 250 куб. см 1,0 норм. розчину амонійного хлориду (53,5 г  $\text{NH}_4\text{Cl}$  в літрі розчину), збовтують кілька хвилин і переціджують на цідило з поперечником 14 см (краще всього вживати папір № 602 твердий Schl. і Sch.) в літрової мірчій циліндер. Коли течиво все перецідиться, переносять ґрунт із склянки або з ерленмаєрівської колби на цідило таким самим розчином амонійного хлориду й промивають далі ґрунт на цідилі 1,0 норм. амонійним хлоридом, підливаючи останній з промивальниці в такій кількості, щоб він покривав кожного разу ґрунт у лійці на 1 см, і даючи кожного разу течиву можливість цілком витекти з лійки. Обробляти амонійним хлоридом кінчають тоді, коли проба переціджуваного течива покаже цілковиту відсутність кальцію; пробувати треба це не раніше, ніж набереться з 500 куб. см відцідку.

Після цього треба робити пробу від часу до часу, приміром, перецідивши кожних 100 куб. см течива, при чому спочатку роблять пробу в невеликій кількості відцідку (1—2 куб. см), а коли така кількість перестане давати реакцію на Са, тоді пробу роблять у більшій кількості відцідку (не менше за 25 куб. см). Коли все вапно буде видалено з ґрунту, припиняють промивати, міряють обсяг зібраного відцідку й аналізують його. Визначають Са, Mg, К і Na; для цього течиво поділяють на дві частини: в одній визначають Са і Mg, а в другій К і Na. Яку частину відцідку взяти на визначення вапна й магnezії, це залежить від вмісту в ґрунті цеолітових кальцію та магnezію; а це можна приблизно визначити якісною спробою відцідку на вапно.

Щодо величини тієї частини відцідку, що йде на визначення лугів, то її треба брати якнайбільшу, бо в ґрунтах незасолених і несолонцюватих натрію з калієм витягається дуже мало та й взагалі калію витягається дуже мало навіть і в ґрунтах засолених і солонцюватих.

Визначення вапна й магnezії. У взятій обсязі, коли цього треба, випаруванням осаджують спочатку кальцій, а потім магnezій, як описано на стор. 62 і 65; треба тільки мати на оці те, що звичайно „цеолітового“ кальцію є більше, ніж „цеолітового“ магnezію. Отож осаджувати двоамонійним оксалютом треба в ацетатному розчині. Крім того, через це саме



рекомендуємо осаджувати двічі. Осад кальційного оксаяту збирають на цідило й розчиняють 1%-ю хлоридною кислотою в склянку, де робилося осаджування. Розчин неутралізують амоніаком, підкислюють оцтовою кислотою і осаджують удруге кальцій амонійним оксаятом. Відцідки з першого й другого осаджування збирають разом, згущують і осаджують магnezій натрійним фосфатом.

Визначення калію та натрію. Для цього треба насамперед видалити амонійний хлорид, бо його проти калію й натрію є дуже багато. Взятую кількість течива випаровують досуха на водяному нагрівнику в чималій порцеляновій чашці (не менше за 12 см у поперечнику). До сухого лишку додають небагато концентрованої нітратної кислоти, щоб вийшла рідка кашка, накривають чашку скляною покрешкою і ставлять на кип'ячий водяний нагрівник. Коли скінчиться бурхлива реакція, скляну покрешку здимають, а вміст випаровують досуха. Потім знову змочують сухий лишок концентрованою нітратною кислотою, накривають скляною покрешкою і т. д. Змочуючи отак декілька разів сухий лишок нітратною кислотою, можна цілком знищити амонійний хлорид. Кінець цього нищення можна пізнати з дуже малесенького лишку і з його зовнішнього вигляду. Видаливши амонійний хлорид, переводять решту солей на хлориди, обробляючи лишок два-три рази хлоридною кислотою. Одержаний лишок розчиняють у воді й переціджують. Відцідок осаджують вапняним молоком і т. д., як описано при визначенні лугів у гуртовій аналізі (дивись стор. 69).

*Увага.* Амонійний хлорид завжди має в собі калій і натрій; навіть у найчистішому хлориді амонійному можна знайти хоч незначную кількість цих елементів, а що кількість амонійного хлориду проти кількості цеолітових калію й натрію дуже велика, то ці сліди можуть цілком викривити одержаний результат; отож в уживаному для витіснення цеолітових основ амонійному хлориді треба обов'язково визначити вміст лугів. Для цього беруть 100 куб. см вживаного для витіснення розчину і в цих 100 куб. см визначають калій і натрій цілком так, як описано вище. Знаючи кількість течива, взятого на визначення калію та натрію, вносять відповідную поправку в одержаний результат на основі знайденого вмісту лугуватих елементів у розчині амонійного хлориду.



Ґрунт не має лугувато-земельних карбонатів, але зате засолений легкорозчинними солями.

Само собою розуміється, що, визначаючи увібрані основи, треба взяти до уваги вміст у ґрунті кальцію, магnezію й натрію, цих легкорозчинних солей. Найпростіше було б визначити їх водяною витяжкою і від відповідних даних, що їх одержується виполіскуванням амонійним хлоридом, відкинути цю кількість. Проте, такий шлях веде до більших неточностей, особливо, коли засоленість ґрунту чимала. Ми радимо в таких випадках виполоскати легкорозчинні солі з 25 г ґрунту водою на лійці до повного їх видалення, а потім, як і в попередньому випадку, виполіскувати цю відсіпку на цій самій лійці 1,0 норм. розчином.

Ґрунт містить у собі лугувато-земельні карбонати.

Неможливо точно визначити, яка частина лугувато-земельних карбонатів ґрунту припадає на карбонат кальційний, а яка на магnezійний, отож завдання визначити увібрані кальцій і магnezій у тому разі, як ґрунт має в собі суміш карбонатів цих двох катіонів, лишається покищо нерозв'язаним, бо хлорид амонійний розчиняє чималу кількість і того, й того.

Якщо в ґрунті є карбонат тільки одного з лугувато-земельних металів, то, щоб визначити увібрані кальцій і магnezій, крім тих операцій, що їх було описано в випадку відсутности карбонатів, треба ще визначити вуглецевий двооксид у первісному ґрунті і в його лишкові від виполіскування амонійним хлоридом; різниця покаже кількість карбонату лугувато-земельного металу, що перейшов у розчин амонійного хлориду; цю кількість треба відкинути від загальної кількості цього катіона, витягнутого з ґрунту амонійним хлоридом.

#### Метода витіснення водневим йоном.

Систематичні досліди впливу хлоридної кислоти на ґрунт показали мені, що при концентрації її не вище за 0,05 норм. водневий йон витісняє з ґрунту „цеолітові“ основи, не зачіпаючи ніяк інших частин ґрунтових основ. Ці досліди дали мені можливість, замість вищеописаної методи витіснення увібраних



основ йоном амонію, встановити далеко простіший, далеко дешевший і точніший спосіб визначати ці катіони. Хід аналізу цим способом такий:

25 до 50 г ґрунту перемішують у порцеляновій чашці з хлоридною кислотою 0,05 норм. (50—100 куб. см); течиво переціджують на цідило № 602 hart Schl. і Sch., 14 см у поперечнику, ґрунт змивають на цідило й промивають такою самою кислотою до цілковитого виполоскання кальцію. Коли ґрунт не має в собі лугувато-земельних карбонатів, то в залежності від багатства його на „деолітові“ основи промивного течива назбируться від 500 до 2000 куб. см.

Течиво, додавши до нього декілька куб. см концентрованої нітратної кислоти (для оксидації органічних речовин), випаровують, просушують на пісковому нагрівнику з годину при 125° С. і лишок нагріваючи розчиняють у легкій хлоридній кислоті; течиво відціджують у мірчу колбу. Довівши вміст колби до риси, беруть окремі частини на визначення кальцію й магnezію та калію й натрію.

Визначаючи вапно й магnezію, треба мати на увазі, що 0,05 норм. хлоридна кислота витягає з ґрунту трохи заліза й алюмінію, отож їх іще перед тим треба відділити ацетатною мето-дою. Визначається калій і натрій звичайним способом.

*Увага 1.* Коли ґрунт має в собі легкорозчинні солі, то треба їх ще перед оброблюванням 0,05 норм. хлоридною кислотою видалити, промиваючи водою, як при методі амонійного хлориду.

*Увага 2.* Якщо ґрунт має в собі лугувато-земельні метали, всю їх кількість у первісному ґрунті треба цілком виполоскати з нього хлоридною кислотою, бо тільки після цього хлоридна кислота почне витісняти увібрані основи.

Якщо ґрунт має в собі мало карбонатів (не більше за 1%), то виполіскувати можна від самого початку так само, як і тоді, коли карбонатів немає (тобто на лійці і 0,05 норм. хлоридною кислотою). Але коли карбонатів більше за 1%, то при такому способі виполіскування дуже загаюється. У такому разі ми робимо так: відсипку ґрунту насипаємо в склянку, доливаємо 100—200 куб. см дестильованої води (зважаючи на вміст карбонатів), а потім ступнево, постійно помішуючи, стільки 10% хлоридної кислоти (розраховуючи на  $\text{CO}_2$  ґрунту), щоб майже весь  $\text{CO}_2$  був витіснений з карбонатів. Після цього течиво відціджують на відповідне цідило і переносять ґрунт на цідило 0,05 норм. кислотою і продовжують промивати його на цідилі до цілковитого виполоскання кальцію. Відцідок збирають, випаровують,



нищать органічні речовини, проसують на пісковому нагрівнику і т. д., як і в тому випадку, коли карбонатів нема. З загальної кількості Са і Mg, одержаних у витяжці, відкидають їх кількість, зв'язану з  $\text{CO}_2$ .

*Увага 3.* Треба мати на увазі, що обома вище описаними способами (витіснення йоном амонію і водневим йоном) витісняється з ґрунту й „цеолітові“ основи, і ті, що входять до складу „гуматів“. Для визначення зокрема тих і тих немає ще методи. Яка частина основ у даному ґрунті, визначуваних цими методами, належить „цеолітам“, а яка „гуматам“, це лишається поки що таємницею.

### Визначання ненасиченості ґрунту основами, або вмісту в ґрунті водневого йона в увібраному стані.

У ґрунтах, що походять з матерніх порід і не мають у собі лугувато-земельних карбонатів, і в ґрунтах карбонатних, після виполоскання з них карбонатів, вплив води, що просочується крізь них, виявляється в тому, що вона розчиняє мінеральну й органічну частину. Але алюмосилікатні й гумусові речовини це є соляні сполуки легких кислот і порівнюючи міцних основ, отож вони в розчиненому стані гідролізують, даючи гідроксиди металів і колоїдально розпорошену кислотну частину (колоїдально розпорошені гумусові речовини, силіційний двооксид і тригідроксиди заліза та алюмінію); останні, залежно від властивостей ґрунту (головно від реакції та якісного й кількісного складу ґрунтового розчину), або зсїдаються й через це збираються в більшій або меншій кількості на місці свого витворення, або лишаються таки в колоїдально розпорошеному стані і вода їх вносить вниз.

Але такий вплив циркуляційної води на ґрунтові сполуки проти інших впливів є дуже малий. Головний вплив води полягає в тому, що її водневий йон витісняє катіони на поверхні часток алюмосилікатної й гуматної частини ґрунту. Водневий йон стає на місце тих катіонів, а витіснені катіони дають гідроксиди, що скоро переходять на відповідні карбонати.

Так впливає вода, але цей вплив буває помітний лише тоді, якщо в ґрунті вже є наявна достатня кількість колоїдально розпорошених часток, тобто коли є „цеолітова (і гуматна) частина“. Бо тільки при такому розпорошенні є наявне джерело енергії (енергія поверхні), потрібне для реакції виміни



основами між твердими (ґрунт) і течними (вода) фазами. Цей розкладний вплив води на ґрунт у великій мірі збільшується від присутності в воді розчиненого вуглецевого двооксиду (підвищення концентрації водневого йона) і меншає від присутності в воді розчинених солей (тим то розкладний вплив води зводиться майже нанівець у ґрунтах, де є лугувато-земельні карбонати). Витіснення воднем води основ з ґрунту йде поруч із відщепленням від алюмосилікатів невеличкої кількості силіційного двооксиду.

Доки на ґрунт вода впливає переважно тільки як розчинник, ми маємо вицоліскування ґрунту. Але як тільки виявляється помітний розкладний вплив води, то з цього часу починається процес спопільнячення ґрунту з витворюванням мінеральних і органічних речовин, що в них основи заміщено воднем, тих речовин, що їх ми називаємо „ненасичені основи“. Крім того, поруч із цим процесом може іти нагромадження аморфного силіційного двооксиду; треба тільки мати на увазі, що це нагромадження звичайно не може виявитися в більш-менш помітній мірі. Звичайно розкладний вплив води в кожен даний момент дуже малий; відповідно до цього мала також кількість відщепленого силіційного двооксиду; останній одержується при цьому в колоїдальному розпорошеному стані і дає з ґрунтовою водою колоїдальний розчин дуже малої концентрації; а з таких розчинів силіційний двооксид зсідається може тільки в присутності дуже міцних своїм впливом реактивів, а їх якраз у ґрунтах, коли там починається процес спопільнячення, звичайно не буває, або буває дуже мало. Тому відщеплений силіційний двооксид у формі колоїдального розчину переходить більшою своєю частиною в ґрунтові води.

Реакція заміщення ґрунтових увібраних катіонів (основ) водневим йоном води є чисто поверхнева реакція. Металічні катіони заміняються на водень при цій реакції тільки в тих молекулах алюмосилікатів і гумусових речовин ґрунту, що розміщені на поверхні часток (зерен) цих речовин. Усередині часток ця реакція може відбуватися тільки тоді, коли ці частки мають внутрішню поверхню. Отож називати кислотами або кислими солями такі тіла, що в них основи замінено таким шляхом на водневий йон, не зовсім поправно. З водою вони не дають справжніх розчинів, а дають системи; міра дисперсности цих



систем є нижча від молекулярної, тобто тим паче нижча від йонної. Якщо водяні витяжки з ґрунтів, де є такі частки, що в них поверхневі катіони не замінено на водневий йон, бувають часами кислі (на лямкусовому папері), то так буває дуже часто тільки через чисто поверхневу реакцію виміни між колоїдальними частками ґрунту, що перейшли крізь цідило, і між сіллю лямкусової кислоти (відібрання від лямкусу основи і заміщення її водневим йоном, від чого утворюється лямкусова кислота червоної барви), а не від того, що в нас виходить молекулярний (йонний) розчин згаданих сполук. Алюмосилікатні колоїдальні частки, коли переїжджувати розчин, задержуються на цідилі. Коли цього не вдається досягти, то витяжка виходить каламутна або буде опалізувати, а цього аналітик завжди намагається позбутися. Але колоїдально розпорошені речовини (а також колоїдальний силіційний двооксид) легко проходять крізь цідило й не дають при цьому каламутного відцідку. Отож якраз ці колоїдально розпорошені частки, прийшовши в відцідок, і спричиняються до того, що здебільшого водяна витяжка виявляє свою „кислотність“ на лямкусовому папері<sup>1)</sup>. Цікаво відзначити, що проби лямкусовим папером таких витяжок, де є колоїдально роздрібнені органічні речовини з водневим йоном у поверхневих молекулах цих колоїдальних часток, показують ось що: синій лямкусовий папір червоніє тільки там, де він безпосередньо діткнувся до витяжки; течиво розпливається далі по паперу, але синя барва там не змінюється, бо колоїдально-розпорошені частки туди не проникають.

Ті реакції, що відбуваються в колоїдально-розпорошеній алюмосилікатній і гуматній частинах ґрунту від того, що в їх поверхневих молекулах є водневий йон, мають чисто поверхневий характер, отож, інтенсивність цих реакцій буде тісно залежати від стану роздрібнення в кожен даний момент цієї частини ґрунту. Усі ті чинники, що знизять міру дисперсності цієї частини і цим знищать деяку частину її активної поверхні, знизять також інтенсивність цих реакцій, а тим самим і міру „кислотності“. Ясно, що саме цим реакції подібних колоїдаль-

---

1) Само собою розуміється, у ґрунтах можуть бути кислі сполуки, що в воді дають справжні розчини (карбонати, різні органічні кислоти і т. ін.), але тут мова не про них мовиться.



но-роздрібнених речовин істотно відмінні від реакцій речовин, що перебувають у молекулярному (йонному) роздрібненні.

Через усе сказане вище, для більшої точности та визначености вислову, ті ґрунти, де колоїдально-розпорошені частки мають на своїй поверхні, замість основ (або частини їх), водневий йон, не треба називати кислими ґрунтами, а інакше; найбільше відповідатиме на мою думку термін „ґрунти, ненасичені основами“<sup>1)</sup>. Водяні витяжки з таких ґрунтів, коли видалити з них вільний вуглецевий двооксид, будуть здебільшого нейтральні, інколи легко кислі (наслідок впливу колоїдальних, ненасичених основами органічних часток на лякмусовий папір); зате витяжки нейтральними розчинами солей будуть кислі, в наслідок вимінної реакції між катіонами солей і водневими йонами ненасиченої основи частини ґрунту, тобто реакції, що дає в результаті вільну мінеральну кислоту.

Ми сказали вище, що з абиякого ґрунту можна, промиваючи його хлоридною кислотою в дуже низькій концентрації (0,05 норм.), видалити всі його цеолітові й гуматні основи, замінюючи їх на водневий йон. Цей штучний процес повторює в лябораторних умовах той самий процес, що відбувається в природі під впливом води, звичайно багатой на вуглецевий двооксид. І тут, і там цеолітові й гуматні основи поступінно замінюються на водневий йон. У першому випадку процес проходить дуже скоро, бо промивна вода дуже багата на водневий йон; в другому випадкові цей процес відбувається дуже повільно, бо вода на цей йон дуже бідна. Проте, різниця тут тільки кількісна, а не якісна. У кінцевому результаті між продуктом, одержаним у лябораторії, і ґрунтом, цілком або майже цілком ненасиченим основами, що витворився в природних умовах, є лише одна істотна різниця, викликана побічними обставинами; про ці обставини буде мова далі. Нам тепер важно підкреслити те, що ґрунти, ненасичені основами, це є такі ґрунти, що в них цеолітова й гуматна частина містить у собі, замість увібраного катіона, водневий йон. Усі особливі властивості таких ґрунтів є результат того, що в них є цеолітовий і гуматний водень.

<sup>1)</sup> Відмінно від ґрунтів справді кислих, тобто ґрунтів із кислотами, або кислими солями, що дають з ґрунтовим розчином справжній (молекулярний) розчин.



Ненасичені основами ґрунти багато де в чому відмінні від ґрунтів, основами насичених; крім їхньої здатності звільняти з нейтральних розчинних у воді солей кислоти,—це витворює цілком своєрідне відношення їх, наприклад, до мінеральних добрив,—ціла низка їхніх властивостей є відмінна від властивостей тих ґрунтів, що в своїй цеолітовій і гуматній частині не мають водневого катіона. Це якраз властивості, найтісніше зв'язані з величиною ґрунтових часток, з мірою їх дисперсії або з мірою їх колоїдальності. Ціла низка моїх спостережень і дослідів показують, що цеолітова й гуматна частина ґрунту змінює міру своєї роздрібненості в дисперсійному водному середовищі в залежності від складу її увібраних катіонів; коли говорити тільки про ґрунти, відомі нам у природі, тобто про ґрунти, що мають у собі: 1) увібрані кальцій і магnezій, 2) увібрані кальцій і магnezій плюс натрій або тільки сам увібраний натрій (солонцюваті ґрунти) і, нарешті, 3) увібраний кальцій і магnezій плюс водень (ґрунти, ненасичені основами), то за мірою розпорощеності їх часток ці три роди ґрунтів можна цінувати так: ґрунт з цеолітовим (і гуматним) кальцієм і магnezієм найменше колоїдальний; міра дисперсності його часток буде найменша і тим менша, чим більше буде в ньому цеолітового (і гуматного) кальцію і менше магnezію; якщо частину цих основ замінено на йон водню, то міра колоїдальності ґрунту зростає і то тим більше, чим більше ґрунт має водневого йона, тобто чим вища його ненасиченість; нарешті, найбільшій мірі колоїдальності ґрунт досягає при заміні увібраного кальцію й магnezію на натрій. Взагалі серед усіх катіонів натрій, як цеолітова і гуматна основа, має найбільшу здатність підвищувати міру дисперсності, отже й міру колоїдальності ґрунту. У цьому, розуміється, має значіння тільки цеолітова й гуматна частина ґрунту, інша частина ґрунту—так мінеральна, як і органічна, що не бере участі в вимінних реакціях, є в нашому випадку тільки баласт: від природи увібраного (цеолітового й гуматного) катіона, якщо такий тільки один, і від природи й відносної кількості різних увібраних катіонів, коли їх у вбирному комплексі більше ніж один, залежить міра роздрібненості часток цеолітової й гуматної частини ґрунту. Наші досліді таким чином встановлюють спосіб змінити міру дисперсності



ґрунтового вбирного комплексу, спосіб, що належить до групи дисперсійних способів проф. фон-Ваймарна, цебто до способів одержання речовин у колоїдальному стані за допомогою підвищення міри дисперсності<sup>1)</sup>. Щоб наочніше з'ясувати сказане, наведу один приклад. Дуже вбирний ґрунт із Кубанщини (горизонт В), що містить у своїй цеолітовій частині (гумусу майже немає) 0,757% СаО і 0,221% MgО (цеолітового натрію й калію немає), у своєму природному стані мав у водяному дисперсному середовищі дуже небагато колоїдальних частин, розмірами менших за 0,22 мікрона (каламуть не встоювалася при висині води 10 см протягом 21 дня), а саме — відсотків 1,5 від ваги сухого ґрунту. Коли я в цьому ґрунті замінив усі цеолітові основи на водневий йон, то в цьому самому середовищі ґрунт дав уже із 10% частин менших за 0,22 мікрона. Після заміни на натрій цілком усіх цеолітових основ число цих часток зросло до 45%. Увесь ґрунт перетворився на різко визначене колоїдальне тіло. Для характеристики цього процесу зверну увагу ось на такий приклад: 20 г першого й другого ґрунту (первісного і насиченого натрієм) було поміщено в мірчі циліндри на 200 куб. см місткості. В циліндри була налита вода до верхньої риси і вміст старанно збовтаний. Потім залишено циліндри в спокої. І тепер стоять ці циліндри більше ніж рік і дають ось-яку картину: у циліндрі з первісним ґрунтом обсяг ґрунту дорівнює 29 куб. см; висина його стовпа має майже 3,5 см; висота стовпа води над ґрунтом має 18,5 см; течиво над ґрунтом злегка опалізує. Циліндер із ґрунтом, насиченим натрієм, має інший вигляд; обсяг ґрунту виносить 185 куб. см, висота стовпа ґрунту 21,5 см. На самому дні циліндра невеликий шар із 2 мм грубо зернистої частини ґрунту, а решта ґрунтової маси на око цілком однорідна; над нею шар цілком прозорого течива заввишки в один см. Уся маса ґрунту має консистенцію драглів: вона втворює гель. Рівночасно з цими циліндрами поставлено було

<sup>1)</sup> У природних умовах колоїдально роздрібнені ґрунтові органічні й мінеральні частки виникають безумовно й способами, що їх Ваймарн називає конденсаційними: зниженням дисперсності молекулярно-роздрібнених тіл. До цієї пори мені не вдалося відтворити цього природного шляху лабораторними способами, бо молекулярно-роздрібнених речовин, що могли б дати колоїдально-розпорошений алюмосилікатний і гуматний комплекс, у ґрунті дуже мало, отож, перехід цей надзвичайно важко вловити нашими аналітичними методами.



ще третій, що в ньому також 20 г такого самого ґрунту, насиченого натрієм, було збовтано з водою в загальній кількості 600 куб. см: Тепер цей циліндер, хоч стоїть уже рік у спокої, майже цілком наповнено ґрунтом: загальна вишина стовпа плюс прозора вода—35 см, вишина ґрунту 33 см, а чистої води зверху два сантиметри. Консистенція ґрунтів у цьому разі рідша, ніж у циліндрі з 200 куб. см, шар грубозернястої частини ґрунту ясніший і грубший, міліметрів із 5. Усі властивості цього ґрунту, зв'язані з мірою колоїдальности, гостро змінилися під впливом вступу натрію в цеолітову частину. Водозатримна здатність зросла з 60% до 900%. Ґрунт уже в шарі 5 см не пропускає води; висохнувши він дає твердий камінь і т. і. Проби з цим ґрунтом, насиченим у різній мірі натрієм, показують, що міра дисперсности й інтенсивність всіх властивостей, зв'язаних з цим, змінюються рівнобіжно до кількості натрію, що вступив до цеолітової частини.

Як я вже казав вище, вступ до ґрунту водневого йона й натрію в ролі цеолітових і гуматних катіонів на заміну з природи присутнього кальцію (й магнезію) підвищує дисперсність цеолітової й гуматної частин ґрунту; особливо роздрібнюються при цьому гуматна частина ґрунту; вона, насичена воднем і натрієм у дисперсному водному середовищі, дає таку високу міру дисперсности, що цілком вільно переходить крізь усяке цідило за всякої товщини ґрунтового шару, і відділок виходить зовсім прозорий. У стані насичення натрієм процес колоїдального розчиняння гуматної частини в воді йде значно скоріше, ніж у стані насичення її водневим йоном. Але і в тому, і в тому випадку всю гуматну частину можна виполоскати з ґрунту водою; тільки при насиченості її натрієм потрібно для цього значно менше води, ніж при насиченні її водневим йоном. Ми звертаємо на це увагу дослідників, бо цей шлях дає можливість виділити з ґрунту гуматну частину, не змінюючи ніяк її природи. Треба лише розробити технічно вигідну методу; способи, основані на цьому принципі, будуть мати велику перевагу перед усіма методами виділювання (наприклад, содовою), бо при них завжди можна гадати, що відбулася або могла відбутися істотна зміна природи виділеної органічної речовини.

Причина підвищення міри дисперсности цеолітової й гуматної частини ґрунту під впливом вступлення до них на місце



увібраних кальцію та магnezію водневого йона й натрію взагалі цілком зрозуміла. Спостережений вплив кальцію, водневого йона й натрію, як увібраних катіонів, на міру дисперсности вбирного комплексу—залежить і йде поруч із здатністю цих катіонів осаджувати мінусові колоїди. Ця здатність найбільша в кальцію, менша потім у водню й найменша в натрію. Колоїд, що зсівся під впливом кальцію, переходить у безповорітний стан, тобто в такий, коли він у дисперсному водяному середовищі не здатен уже більше розпорозитися на частки первісної величини. Колоїд під впливом натрійного йона звурджується (коагулює) в далеко меншій мірі, і одержаний продукт становить собою витвір поворітний. Водневий йон займає середнє місце, проте ближче до кальцію, ніж натрію. Це з одного боку. З другого боку—в ґрунтовому розчині ґрунтів, насичених кальцієм і натрієм, завжди є якась кількість гідроксильного йона (ОН), що перешкоджає осадному впливові катіона і піддержує частини в розпошеному стані. Але в ґрунтах, насичених натрієм, концентрація гідроксильного йона більша, ніж у ґрунтах, насичених кальцієм (і магnezієм), а головне, стабілізаційний вплив ОН сильніший за коагуляційний вплив натрію і менший від коагуляційного впливу кальцію.

Ми вказували вище, що процес заміни ґрунтових цеолітових основ оброблюванням ґрунту хлоридною кислотою 0,5 норм. одним відмінний від того самого процесу, що відбувається в природних умовах під впливом далеко легшого реактиву (вода плюс вуглецевий двооксид, а може ще й інші легкі органічні кислоти).

Поперше. Ми бачили вище, що гуматна частина від вступу до неї на місце увібраного кальцію водневого йона робиться далеко дужче подрібнена. Вона в водяному дисперсному середовищі поступінно розпорозується на високо колоїдальні частки. Очевидно, в природних умовах, коли відбувається заміна в гуматній частині ґрунту кальцію на водневий йон циркуляційної води, ця частина ґрунту разом з цим у міру переходу в стан ненасичености основами поступінно виполіскується й виноситься з місця свого первісного перебування в виді високо дисперсних колоїдальних розчинів. Ґрунтові розчини таких ґрунтів, де вже почалася заміна гуматних основ на водневий йон, повинні мати в собі найменшу кількість електrolітів, а високо колоїдальні



органічні речовини взагалі мало чутливі до коагулянтного впливу електролітів. Тому в природному процесі заміни гуматних основ на водневий йон, процесі, що переходить дуже повільно з участю дуже великих кількостей води, відбувається ступневе вимивання утворених органічних речовин, ненасичених основами. У кожен момент у ґрунтах, навіть дуже спопільнячених, ми можемо знайти таких речовин порівнююче небагато, бо більшу частину їх вимито вниз. Не те буде, коли готувати ненасичений основами ґрунт. У цьому разі реактив буде далеко міцніший, отож цілковите видалення гуматних основ відбувається, як порівняти з природним процесом, у багато разів скоріше. Загальна кількість течива, що нею промивається ґрунт, значно менша, а до того течиво це, містячи в собі такий міцний осадний електроліт, як хлоридна кислота, майже зовсім не виносить із ґрунту гумусових сполук. У ґрунті, насиченому основами, і в тому самому ґрунті, перетвореному нашим способом на ґрунт, основами ненасичений, аналіза показує однаковий вміст гумусу.

Подруге. Наші досліди показують, що розкладний вплив води на алюмосилікатний вбирний комплекс ґрунту (від цього впливу алюмосилікатний комплекс розпадається на силіційний двооксид, алюмінійний тригідроксид та триоксид залізний) тісно залежить від роду катіонів, що є в цій частині ґрунту в увібраному стані. Цей вплив на комплекс буде найменший тоді, коли увібраною основою є кальцій. Найбільший цей вплив, якщо кальцій цілком замінено на натрій. При заміні кальцію на водневий йон розкладність комплексу помітно більша проти первісного, але значно менша, ніж комплексу, насиченого натрієм. Одним словом, тут ми маємо таку саму залежність, як і раніше для міри дисперсності; ця аналогія залежить від того, що міра дисперсності алюмосилікатного вбирного комплексу якраз і визначає собою величину енергії розкладного впливу води: що дужче розпорошений комплекс, що його поверхня більша, то енергійніше впливає на нього вода. Отож, вода розкладає алюмосилікатний вбирний комплекс у тому разі, якщо він має в собі увібраний водень, далеко енергійніше, ніж коли в ньому увібраним катіоном є кальцій. Продукти розкладу цього комплексу (а може й нерозкладені частки ґрунту) в виді колоїдально роздрібненого силіційного двооксиду й тригідроксидів алюмінію та заліза виносить розкладна вода вниз, у ґрун-



тові води або вони випадають у тому чи тому місці в залежності від різних умовин. І тут знову таки, як у випадку гуматної частини, що має водневий йон, цей процес у природних умовах іде значно енергійніше ніж при перетворенні ґрунту, насиченого основами, на ґрунт, основами ненасичений, за допомогою 0,05 норм. хлоридної кислоти, і знову ж таки через ті самі причини: значно менша кількість течива, що впливає в другому випадку на ґрунт, і осадний вплив наявної в ньому хлоридної кислоти, що знищує в наслідок процесу зсідання міру дисперсности витворюваного насиченого воднем алюмосилікатного комплексу. Тим то в той час, коли лабораторним шляхом удається одержати з ґрунту, насиченого основами, ґрунт, де ці основи цілковито замінено на водень, і то майже без усякого зменшення алюмосилікатного комплексу, у природних умовах цей процес попіллячення ґрунту відбувається в супроводі енергійного розкладу цеолітової частини ґрунту в міру того, як ця частина ґрунту з насиченої основами перетворюється на ненасичену основами.

Процес попіллячення таким чином з хемічного боку характеризується двома моментами:

- 1) Заміною цеолітових і гуматних основ на водневий йон перетворенням ґрунту на ґрунт, ненасичений основами.
- 2) Поступінним розкладом ґрунтового вбирного комплексу, що має в собі увібраний водень.

Отож ґрунт при попілляченню стає бідніший на цеолітові та на гуматні основи і на саму цеолітову й гуматну частини. Тільки останній процес спізнюється проти першого, і тому навіть у дуже спопіллячених ґрунтах (або горизонтах) завжди в цій частині ґрунту можна сконстатувати присутність водневого йона. Але міра ненасичености, вимірювана відсотковим вмістом цього йона, звичайно не збігається з загальним вмістом вбирного комплексу в таких ґрунтах. У верхньому гумусовому горизонті й те, й те досягає деколи досить значних розмірів. Тут і ненасиченість чимала, й увесь вбирний комплекс, а особливо його гуматна частина, має чималу величину, бо поруч попіллячення тут іде рівночасно й новотворення цієї частини. У горизонті попіллячення ( $A_2$ ) і ненасиченість чимало зменшується і так само чимало зменшується величина вбирного комплексу; тут він майже цілком перейшов в ненасичений стан



і в чималій мірі розіклався (розуміється, і те, і те залежить від стадії процесу пошільнячення).

Нарешті, в алювіяльних горизонтах величина вбирного комплексу може бути дуже велика, а ненасиченість може змінюватися в досить широких межах у залежності від характеру і умов поставання цих горизонтів.

Отже, міра ненасичености ґрунту основами, або вміст у ньому увібраного водневого йона становить собою величину дуже інтересну так для характеристики ґрунту та його стадії ґрунтотворчого процесу, як також і для характеристики ґрунту, як культурного осередку для сільсько-господарської та лісової рослинности. Бо ґрунти разом із ненасиченою цеолітовою й гуматною частиною і відповідно до величини цієї ненасичености набувають цілу низку особливих властивостей—фізичних, хемічних і біологічних, що в більшій чи меншій мірі відбиваються (звичайно несприятливо) на зростанні рослин. Між іншим величина ненасичености є мірилом справжньої потреби ґрунту в вапнуванні.

### **Метода визначення ненасичености ґрунту основами.**

Принцип методи полягає в тому, що досліджуваний ґрунт приводять у стичність з нейтральним розчином будь-якої соли. Між поверхневими молекулами колоїдальних часток ґрунту й сіллю, в силу енергії поверхні, відбувається реакція взаємної виміни катіонами. Коли в числі їх у поверхневих молекулах колоїдальних часток ґрунту є водень, здатний до виміни, то основа соли буде його також витіснити, і в розчині ми одержимо кислоту аніона, взятого в солі. Треба мати на увазі, що реакція виміни водню ненасичених сполук ґрунту на катіони соли, як і всі вимінні реакції в ґрунті, є реакція поворотна, отож для повної заміни треба ґрунт багато разів обробляти розчином соли, видаляючи продукти реакції.

### **Реактив для витіснення з ґрунту увібраного водневого йона.**

Найвигіднішою сіллю для витіснення з ґрунту водневого йона є барійний двохлорид. Хлориди амонію, калію й кальцію менше придатні, бо, поперше, всі названі катіони мають меншу



вितискальну здатність, ніж барій, і при роботі з ними з цих причин треба витратити більше часу для цілковитого витіснення водню. Потім, коли обробляти ґрунт хлоридами амонію, натрію та калію, то гумус у міру насичення цими катіонами стає все більше розчинним, а від цього витяжка з ґрунту забарвлюється органічною речовиною. Кальційний двохлорид непридатний, бо його розчин занадто лугуватий, а якраз звиваний розчин повинен бути неутральний на лякмусовий папір і на метил-оранж. У кожному разі, яку б там не взяли сіль для витіснення, її розчин треба дослідити на лякмусовий папір і метил-оранж і точно неутралізувати хлоридною кислотою. Концентрація барійного двохлориду не повинна бути нижча за 0,5 норм. Робота з легшим розчином дуже загаюється. Але тут треба, звісно, зважати на вартість реактиву та на можливість дістати його в достатній кількості. Що концентрованіший розчин соли, то скоріше наступить витіснення, і тим менше набереться промивних вод (а це полегшує й уточнює наступне титрування), але зате тим більше буде витрачено соли на кожне визначення. Ми користуємося звичайно з розчину  $\text{BaCl}_2$  1,0 нормальности (122 г  $\text{BaCl}_2 + 2$  а. на літр). Розчин хемічно-чистого барійного двохлориду майже завжди цілком неутральний.

#### Якісне досліджування ненасичености,

Грамів із 5 ґрунту перемішують із розчином барійного двохлориду (20—25 куб. см). Розчин відціджують і відцідок досліджують синім лякмусовим папером та метил-оранжем.

#### Кількісне визначення ненасичености.

10 — 20 г ґрунту (коли насиченість мала, то й більшу відсипку) оброблюють у порцеляновій чашечці 20—50 куб. см розчину барійного двохлориду. Вміст чашечки переносять таким самим розчином на лійку з цідилом із густого паперу (№ 602 hart) і промивають ґрунт на цідилі розчином барійного двохлориду доти, доки цідильне течиво стане цілком неутральне. Пробу роблять спочатку синім лякмусовим папером, а після того, як папір перестане червоніти, досліджують на метил-оранж. Відціджують у склянку з 10 куб. см промивної води і додають краплю індикатора; коли течиво буде кисле (порожевіє), то його



додають до загальної маси промивних вод і продовжують промивати. Переціджувати найвигідніше в мірчій літровий циліндер.

Скінчивши обробляти, до відцідку (коли треба, то згущеного на водяному нагрівнику) в тому самому мірчому циліндрі додають у присутності метил-оранжу невелику зайвину титрованого лугу (0,02 норм.; до лугу додати барійного двохлориду, щоб у розчині не було карбонатів) до цілковитого виділення алюмінійного тригідроксиду (чим більше ґрунт ненасичено основами, тим більше алюмінію в виді трихлориду переходить у розчин соли). Додавати луг потрібно на те, щоб визначити кислоту, витрачену на розчинення алюмінію. Додавати луг треба з можливо малою зайвиною, щоб уникнути витрати його на розчинення алюмінійного тригідроксиду. Відціджують певну частину цього відцідку в чималу склянку й визначають у ній зайвину лугу зворотним титруванням 0,02 норм. хлоридною кислотою в присутності ялової склянки з такою самою кількістю води й метил-оранжу. На титрування треба брати чималу кількість течива, отож треба визначити для вживаного барійного двохлориду величину потрібної поправки, протитрувавши певну його кількість (наприклад, 200 куб. см) в присутності метил-оранжу до такої міри порожевіння, на якій аналітик спиняється, титруючи промивні води. І отак для кожного визначення ненасиченості вираховують відповідну поправку на основі цієї величини й кількості промивних вод.

Одержаний результат титрування промивних вод (кількість куб. см доданого до промивних вод 0,02 норм. лугу без кількості куб. см 0,02 норм. хлоридної кислоти, витраченої на зворотне титрування, перерахована на весь обсяг промивних вод, плюс поправка, перерахована також на всю кількість промивних вод) перераховують на 100 грамів ґрунту. Так одержуємо кількість 0,02 норм. кислоти, рівноварту вмістові в ґрунті увібраного йона водню. Величину ненасиченості можна таким способом визначати числом цих куб. см. Коли бажано знати відсотковий вміст у ґрунті увібраного водневого йона, то це число куб. см множать на 0,00002 г. Величину ненасиченості можна визначити й будь-яким іншим катіоном, наприклад, Са (або СаО). Для цього ненасиченість, визначену куб. см 0,02 норм. кислоти, множать на 0,00040 (для одержання Са) або на 0,00056 (для одержання СаО). Одержана величина буде становити собою кількості.



Са (або СаО), що її бракує на 100 г ґрунту до повної насиченості ґрунту основами. Тобто ця величина буде мірою потреби ґрунту в Са або СаО.

*Увага.* Визначення в ґрунті кількості водневого йона, витісненого вищевказаною метою титрування, не видається великою точністю. Особливо помітна може бути ця неточність для ґрунтів у початковій стадії деградації. Далеко точніші результати дає електричний спосіб міряння концентрацій водневого йона в течивах за допомогою водневого електрода (електрометричний спосіб). Але для цього треба мати особливе приладдя. Про це дивися:

L. Michaelis, Die Wasserstoffionenkonzentration, ihre Bedeutung für die Biologie und die Methoden ihrer Messung, Berlin, 1914; E. Müller, Die elektrometrische Massenanalyse, Dresden, 1920; F. Sharp and D. Hoagland, Acidity and Adsorption in Soils as Measured by the Hydrogen Elektrode, Journ. of Agricultural Research, Vol. VII, 1916, № 3, P. 123.

На основі визначення в ґрунті кількості його увібраних основ, а коли ґрунт основами ненасичений, тоді й на основі тієї ненасиченості можна вирахувати такі величини, що характеризують ґрунт і його вбирний комплекс.

### Місткість вбирання.

За місткість вбирання ґрунту ми вважаємо загальну кількість його катіонів, здатних до виміни на інші катіони, тобто суму цеолітових і гуматних катіонів, виражених еквівалентами будь-якого катіона. Коли ґрунт насичений основами, то, щоб обчислити його місткість вбирання, беруть суму всіх його цеолітових і гуматних основ, виражених Са (або СаО), тобто до відсоткового вмісту цеолітового й гуматного кальцію додається: відсотковий вміст цеолітового й гуматного магнезю, помножений на  $\frac{40}{24}$  (або на  $\frac{56}{40}$ ), відсотковий вміст цеолітового калію, помножений на  $\frac{20}{39}$  (або на  $\frac{56}{94}$ ), і відсотковий вміст цеолітового натрію, помножений на  $\frac{20}{23}$  (або на  $\frac{56}{62}$ ). Коли ґрунт ненасичений основами, то додають сюди ще відсотковий вміст цеолітового (і гуматного) водню, помножений на  $\frac{20}{1}$  (або на  $\frac{28}{1}$ ).

Міра ненасиченості ґрунту основами (або сучинник ненасиченості); так називають число, що показує, яка частина загальної суми цеолітових і гуматних катіонів ґрунту припадає на катіон водню. Щоб одержати цю величину, ділять



відсотковий вміст водневого йона в ґрунті, виражений Са (або СаО), на місткість вбирання ґрунту, виражену Са (або СаО). Ця сама величина буде становити собою міру ненасичености ґрунту водневим катіоном.

Міра насичености ґрунту основами (або сучиник насичености) виражається величиною, противною до попередньої.

Міра насичености ґрунту тією або тією основою виражається величиною, одержаною діленням відсоткового вмісту цієї цеолітової (і гуматної) основи, вираженої Са (або СаО), на місткість вбирання ґрунту, вираженого Са (або СаО). Міра насичености ґрунту кожним катіоном зокрема, віднесена до місткості вбирання, взятої за 100, дає відсотковий склад цеолітових (і гуматних) катіонів.



## РОЗДІЛ ШОСТИЙ.

### ВОДЯНІ ВИТЯЖКИ.

Із усіх чинників, що впливають на матерні гірські породи й ґрунти і змінюють їх, найбільшу вагу має волога. Тому то зрозуміло, що вивчення впливу води, так чистої, як також із різними домішками, в різних умовах на ґрунті витвори й поверхневі гірські породи посідає видне місце в експериментальному ґрунтознавстві.

#### Вплив води на ґрунт.

Впливи на ґрунті витвори можна звести до таких головних категорій:

1) Вода розчиняє прості солі, що є в готовому стані в ґрунті, як легкорозчинні (хлориди натрію, магnezію, кальцію; сульфати натрію, магnezію; карбонати натрію; нітрати та нітрити; амонійні солі) і середньорозчинні (гіпс), так і тяжкорозчинні (карбонати кальцію й магnezію; фосфати кальцію, заліза та алюмінію). Солі легкорозчинні та здебільшого солі середньорозчинні вже при невеликій порівнюючи кількості води можуть цілком розчинитися в ній. Тим то, впливаючи певною кількістю води на певну кількість ґрунту та аналізуючи одержаний розчин (тобто аналізуючи водяну витяжку з ґрунту), можна вивчити якісний і кількісний склад вміщених у ґрунті легко- й середньорозчинних солей і вивчити режим цих солей у часі.

2) Вода розчиняє ґрунті гумусові та алюмосилікатні сполуки. Цей вплив порівнюючи дуже малий і відбувається разом із гідролітичними реакціями; до цих реакцій спричиняється те, що як ті, так і ті сполуки становлять собою солі легких кислот і порівнюючи міцніших основ; у наслідок такого впливу води витворюються карбонати й колоїдально-розчинені силіційний двооксид та тригідроксиди алюмінію й заліза.

3) Далеко дужче впливає вода на ґрунті гумусові та алюмосилікатні сполуки вимінною реакцією свого водневого йона



на металічні катіони молекул гумусових та алюмосилікатних сполук, розміщених поверхнево на ґрунтових частках (зернах).

Вплив води, що про нього говорилося в рубриках 2 і 3, в сумі становить собою звірювальний вплив води на ґрунт. Отож вивчення водяних витяжок дає нам можливість вивчити цей вплив води в залежності від роду ґрунту та різних зовнішніх умовин.

Дуже часто метода водяних витяжок трактується, як метода вивчення ґрунтових розчинів. Щоб здати собі справу в тому, що можуть дати водяні витяжки для вивчення ґрунтового розчину, в якому відношенні стоять дані цих витяжок до якісного й кількісного складу ґрунтового розчину, дуже корисно обізнатися з впливом на дані, одержані аналізою водяних витяжок: 1) відношення між кількістю ґрунту і водою, що на нього впливає, і 2) тривалости впливу води на ґрунт.

Вплив відношення між кількістю ґрунту й води на результати, що дають водяні витяжки.

Щоб з'ясувати це питання, ми наведемо дані одного з наших дослідів. Впливаючи на однакову кількість ґрунту різними кількостями дистильованої води протягом трьох хвилин, витягали з ґрунту ось такі кількості мінеральних тіл. Досліджувано два ґрунти — суглинясту черноземлю і попільняковий суглинок; так один, як і другий ґрунт помітної кількості простих солей не мали.

Відношення кількості ґрунту до води	Суглиняста черноземля. Загальна кількість розчин- них у воді мінеральних ре- човин, г.		Попільняковий суглинок. Загальна кількість міне- ральних речовин, розчин- них у воді, г.	
	На 100 куб. см. витяжки	На 100 грамів ґрунту	На 100 куб. см витяжки	На 100 грамів ґрунту
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



Оця таблиця показує, що від впливу різних кількостей води на однакову кількість ґрунту, незасоленого простими солями, змінюється загальна концентрація мінеральних речовин у витяжці і загальна сума мінеральних речовин, витягнених із 100 грамів ґрунту. А саме: від зменшення кількості води концентрація водяної витяжки підвищується, але не пропорційно до зменшення кількості води, а значно повільніше. Наприклад, коли кількість води зменшилася в двадцять разів (з відношення 1 : 20 до відношення 1 : 1), концентрація витяжки збільшилася при суглинястій чорноземлі в 9,5 раза (з 0,0020 до 0,0189),— а при попільняковому суглинкові в 9,3 раза (з 0,0012 до 0,0110). Відповідно до цього загальна сума мінеральних речовин, витягнених водою із 100 грамів ґрунту, зі зменшенням кількості води, що впливала на ґрунт, спадає, але не пропорційно до зменшення води, а значно повільніше. Так, коли кількість води зменшилася в двадцять разів, то кількість мінеральних речовин зменшилася при суглинястій чорноземлі з 0,0400 до 0,0189 (тобто в 2,1 раза), а при попільняковім суглинкові — з 0,0240 до 0,0110, тобто в 2,2 раза.

Ці результати цікаві з двох боків: поперше, вони показують наочно, що вода витягає з ґрунту легкорозчинні сполуки і впливає на тяжкорозчинну алюмосилікатну частину. Якби відбувався тільки перший процес, то концентрація витяжки зі зменшенням кількості води зростала б пропорційно до цього зменшення; кількість мінеральних речовин, витягнених водою зі 100 грамів ґрунту, зовсім не змінялася б; коли б мав місце тільки другий процес, то, навпаки, зі зменшенням кількості води концентрація витяжки не змінялася б, а кількість мінеральних речовин на 100 грамів ґрунту зростала б приблизно пропорційно до кількості води.

Подруге, з цих результатів випливає, що водяна витяжка не дає уяви про концентрацію ґрунтового розчину; з наведених даних видно тільки, що ця концентрація повинна бути вища, ніж концентрація гранично-можливої водяної витяжки, цеб-то витяжки, приготованої з мінімально можливою кількістю води.



Вплив тривалости взаємного впливу води й ґрунту на результати  
водяної витяжки.

Щоб з'ясувати вплив тривалости взаємного впливу, наведемо деякі дані, одержані в С. А. Захарова<sup>1)</sup>. На 105 грамів ґрунту бралоя 400 куб. см води; оброблювання водою тривало дві хвилини, одну добу, три доби і 7 діб.

Зі ста грамів ґрунту вода витягала тіла на грами:

Тривалість впливу	Суглиняста черно- земля				Темно-каштанова су- глиняста черноземля			
	2 хвилині	1 доба	3 доби	7 діб	2 хвилині	1 доба	3 доби	7 діб
Загальна кільк. мін. речовин . . . . .	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
Триоксид сірчаний SO <sub>3</sub>	0,0031	0,0031	0,0033	0,0034	0,0035	0,0025	0,0031	—
Силіційний двооксид, SiO <sub>2</sub> . . . . .	0,0039	0,0077	0,0097	0,0085	0,0052	0,0069	0,0088	0,0100
Лугуватість в Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	0,0076	0,0105	0,0164	0,0202	0,0202	0,0380	0,0539	0,0724

Наведені дані показують, що вплив на ґрунт, триваліший за двохвилинний, зовсім не відбивається на кількості розчинних у воді хлору та сульфатної кислоти, тобто на кількості перехідних у воду простих легкорозчинних солей ґрунту, присутніх у ґрунті, як такі. Але тривалість впливу дуже відбивається на кількості таких речовин водяної витяжки, що є продуктами гідролітичних реакцій між водою й ґрунтом і продуктами витіснення водневим йоном води основ з мінеральної і органічної частини ґрунту (SiO<sub>2</sub>, лугуватість, бо вона в наших двох ґрунтах становить собою кальційний карбонат, витіснений із ґрунту воднем, і, нарешті, загальна кількість мінеральних речовин, розчинних у воді).

Що триваліший взаємний вплив, то більше цих речовин переходить у воду. Головним чинником цього підвищення є без-

<sup>1)</sup> С. А. Захаров. К методике водных вытяжек. Влияние времени и массы растворителя. Ж. Оп. Agr. 1909, стр 35.



перечно вуглецевий двооксид, бо кількість його повинна зростати від збільшення часу доторкання води до ґрунту через розкладання органічних речовин ґрунту.

Результат послідовного впливу води на одну відсіпку ґрунту.

Ми спинимося ще на одному питанні з теорії водяних витяжок, що має вагу для вияснення питань, зв'язаних з ґрунтовим розчином. Як змінюється кількість розчинних у воді речовин, коли на одну відсіпку ґрунту впливати послідовно однаковими кількостями води при однаковій тривалості взаємного впливу? Досліджування ґрунтів, засолених помітною кількістю простих легкорозчинних солей, показують, що в такому разі перша водяна витяжка з ґрунтової відсіпки дає більший вміст розчинних у воді мінеральних речовин. Друга водяна витяжка з тої самої відсіпки дає вже значно менше цих речовин і приблизно саме стільки, скільки цих речовин лишилося в тій кількості водяної витяжки, що її не видалили з ґрунту першого разу. Не те виходить, коли досліджувати незасолені ґрунти. Ось результати наших досліджень послідовного впливу води на одну відсіпку суглинястої чорноземлі з урожайного і неврожайного поля. 500 грамів ґрунту оброблювалося 1000 куб. см води. Склянка з ґрунтом і з водою збовтувалася протягом трьох хвилин; потім лишали її в спокої на 4—5 діб (цілковите встоювання). Тоді зливали для аналізу сифоном 500 куб. см. У склянку доливалося 500 куб. см дистильованої води, вміст збовтувалося три хвилини і склянку лишали на 4—5 днів у спокої. Після цього зливали сифоном 500 куб. см і т. д. Таких послідовних витяжок з кожного зразка чорноземлі було зроблено двадцять п'ять. Оброблювання продовжувалося від 29 листопада 1906 року до 14 березня 1907 року. Результати визначення розчинних у воді мінеральних речовин і втрати від прожарювання сухого лишку водяної витяжки наводжу в такій таблиці (див. стор. 140):

Дані таблиці показують на разючу постійність концентрації мінеральних речовин у водяній витяжці. На протязі всього досліджування спостерігалася підвищення й зниження концентрації, що з'ясовується частинно неоднаковими зовнішніми умовами при кожній окремій водяній витяжці (час настоювання продовжувався для кожної витяжки чотири дні, а було й 5 і 6 днів; температура в лабораторії, розуміється, не була



постійна; дистильована вода в різних витяжках мала різний вміст двооксиду вуглецю тощо), але взагалі аж до 18 й 19-ї витяжки концентрація змінювалася дуже мало. Коли порівняти дані, починаючи з третьої витяжки й кінчаючи вісімнадцятою, то можна сказати, що в цьому проміжку концентрація не змінювалася для обох досліджуваних ґрунтів. Пересічно для всіх 25-трьох послідовних витяжок одержуємо для кожної витяжки з урожайного ґрунту 0,0233 г мінеральних речовин на 100 г ґрунту при максимумі 0,0396 (13-та послідовна витяжка) і мінімумі 0,0132 г (25-та витяжка).

Кількість мінеральних речовин, що витягають їх із чорноземлі послідовними водяними витяжками.

№ послідовної витяжки	Урожайний ґрунт		Неурожайний ґрунт	
	Мінеральні водно-роз- чинні рече- вини %	Втрата від прожарювання сухого лишку %	Мінеральні водно-роз- чинні рече- вини %	Втрата від прожарювання сухого лишку %
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
Сума . . .	0,5822	—	0,4462	—
Пересічно .	0,0233	—	0,0178	—



Звертає на себе увагу те, що максимальну кількість мінеральних речовин витягнуто не першою витяжкою і що для обох ґрунтів максимум одержано в один час — 13-та послідовна витяжка (яскраво видно вплив зовнішніх умовин). У загальній сумі 25 послідовних водяних витяжок витягнули зо 100 грамів врожайної чорноземлі 0,582 г мінеральних тіл, а зо 100 грамів неврожайного ґрунту — 0,446 г. Пересічно на кожен витяжку припадає для врожайної чорноземлі—0,0233 г, для неврожайної — 0,0178 г.

Як ми казали вище, утотожнювати склад водяної витяжки зі складом ґрунтового розчину цілком неприпустимо. Цього ще мало: проводити аналогію між властивостями того чи того, робити висновки про властивості ґрунтового розчину на основі даних водяної витяжки треба з великою обережністю. Неодмінно треба запам'ятати, що властивостей ґрунтового розчину ми ще майже зовсім не знаємо, отже, не маємо ніяких даних, щоб судити про те, до якої міри можна проводити цю аналогію. Проте, не зважаючи на всю невивченість ґрунтового розчину, певні погляди, певні теорії існують, і без них, як робочих гіпотез, дослідникам обійтися не можна. До таких теорій між іншим належать дві діаметрально протилежні: теорія постійності концентрації ґрунтового розчину й теорія постійності загальної кількості воднорозчинних речовин у ґрунтовому розчині. За першою теорією підвищення або зниження вологости ґрунту спричиняється до збільшення або зменшення кількості речовин, розчинених у ґрунтовому розчині одиниці обсягу (або ваги) ґрунту, а концентрація ґрунтового розчину при цьому не змінюється. За другою теорією, навпаки, з підвищенням вологости концентрація ґрунтового розчину знижується, а зі зниженням вона підвищується, бо за цією теорією кількість воднорозчинних речовин в одиниці обсягу ґрунту є незмінна величина. У ґрунтах засолених з помітною кількістю легкорозчинних солей, або в ґрунтах, де силою місцевих обставин іде інтенсивне вироблення нітратів, друга теорія може навіть досить близько характеризувати властивості ґрунтового розчину. Щодо звичайних ґрунтів, що мають ледве помітну кількість простих легкорозчинних солей, то будь-яких даних на користь цієї теорії немає. Навпаки, якщо робити будь-який висновок на основі аналогії ґрунтових розчинів і водяних витяжок, то всі вищенаведені



ані про вплив відношення між кількостями ґрунту й в оди, що впливає на нього, і дані послідовних водяних витяжок з однієї відсіпки ґрунту, без сумніву, скорше говорять про те, що теорія постійности концентрації ґрунтового розчину для незасолених ґрунтів ближча до правди, ніж теорія постійности кількості розчинних солей. Але повної аналогії їй тут немає. Концентрація ґрунтового розчину і в цих ґрунтах повинна змінитися вже в силу змінности зовнішніх умовин (температура, кількість  $\text{CO}_2$  тощо) і безсумнівної присутности в цих ґрунтах деякої кількості легкорозчинних простих солей. Питання тільки в мірі відхилення цієї концентрації від пересічної величини, але це питання можна вирішити тільки експериментальними досліддами.

### Підготовляння ґрунту до водяних витяжок.

Здебільшого для водяних витяжок беруть відсіпку повітряного сухого ґрунту з тієї його частини, що пройшла крізь одноміліметрове сито. Інколи, а саме, коли грубозернистої землі багато, а бажано знати загальний запас у даному ґрунті розчинних у воді речовин, витяжку роблять із непросіяного, а тільки розітертого ґрунту. Якщо мета водяної витяжки є визначення вмісту в ґрунті в даний момент тих або тих розчинних у воді речовин, то взятий зразок ґрунту не повинно зовсім просушувати. У такому разі зразок треба старанно перемішати на папері, по змозі подрібнити всі грудки і, визначивши вологість (для визначення величини відсіпки, відповідної до потрібної для витяжки кількості сухого ґрунту), зараз же готувати водяну витяжку.

### Готування водяної витяжки.

Водяні витяжки готують з різноманітними відношеннями між кількістю ґрунту й води; час взаємного їх впливу теж неоднаковий. Те і те залежить від поставленої мети і характеру досліджуваного ґрунту. Взагалі треба мати на увазі те, що чим більше води проти кількості ґрунту, тим більше на відсотки витягається речовин із ґрунту, а концентрація витяжки буде нижча. Що триваліший взаємний вплив між ґрунтом і водою, то більше вода витягає з ґрунту (гідролітичний розпад ґрунтових сполук і вплив вуглецевого двооксиду, що виділяється



з ґрунту під час операції). Для водяних витяжок, що їх мета є визначення тих солей, що є в ґрунті в воднорозчинному стані, найпридатніші для великої більшості ґрунтів будуть такі норми: у 5 разів більша (на вагу) кількість дестильованої води проти ваги ґрунту і трихвилинне потрушування, після чого зараз таки треба переціджувати. Інколи, наприклад, визначаючи гіпс у ґрунтах, дуже багатих на нього, приходиться, розуміється, відповідно збільшувати кількість води і тривалість впливу. В такому особливому випадку можна навіть рекомендувати підкислювати воду хлоридною кислотою. Щодо абсолютної кількості ґрунту для готування водяної витяжки не можна давати загальних вказівок. Вони залежать від характеру ґрунту й від більшої або меншої повноти задуманого визначення. Але коли прийняти на увагу, що: 1) для великої більшості ґрунтів повна аналіза водяної витяжки звичайними методами (ваговою або обсяговою) неможлива, 2) здебільшого приходиться обмежуватися на визначуванні загальної кількості розчинних у воді сполук, лугів і кислоти, розчинного гумусу, хлору, вапна й сульфатної кислоти, то звичайно вистачає відсіпки на 200 грамів.

Цідження водяних витяжок. Цідження водяних витяжок часто становить чималі труднощі. Коли ґрунт нелугуватий і, порівнюючи з іншими, багатий на розчинні солі, то цідження йде звичайно хутко й без перепон; витяжка буде прозора і без опалесценції. Але якщо ґрунт бідний на розчинні солі і до цього глинястий або лугуватий, то присутні в ньому неосілі мінеральні колоїдальні частки можуть проходити крізь цідило, занечищують його і в значній мірі припиняють цідження, а це, звісно, в наслідок випаровування відбивається на точності результатів аналізу. Щоб уникнути пропускання крізь цідило такої колоїдальної каламуті, треба переціджувати водяні витяжки на брижувате цідило з густого паперу (№ 602 extra hart Schl. i Sch.). Треба наливати на цідило невстоянчу витяжку разом із ґрунтом, бо шар ґрунту на цідилі в значній мірі задержує колоїдальні мінеральні частки. Перші порції відцідку треба виливати знову на цідило. При 200 г ґрунту найвигідніше цідити на лійку з 15 см в поперечнику. Часто великий інтерес становить досліджування послідовних витяжок з одної відсіпки ґрунту. В такому разі ми робимо так: відсіпку ґрунту насипаємо в можливо вузьку склянку (наприклад, у склянку,



призначену для витяжок із суперфосфатів і томасшлаків). Найкраще добрати такі склянки з довгими шийками, щоб рівень долитої до ґрунту води доходив до шийки. Збовтують ґрунт з долитою водою і зазначають рівень течива. Далі робимо так, як при звичайних водяних витяжках. Коли відцідять усе течиво, кладуть лійку з цідилом у склянку від витяжки і змивають ґрунт з цідила водою в цю саму склянку, проткнувши цідило скляною паличкою. Щоб найповніше змити ґрунт із цідила, користуємося для цього пензлем. Змивши весь ґрунт, доповнюємо склянку водою до риси й знову готуємо витяжку і т. д.

*Увага.* Як уже казалося вище, аналізу водяної витяжки треба робити зараз, як тільки її приготовано, щоб вона не загнила. Чим багатший ґрунт на розчинні в воді органічні речовини, тим різкіше і скоріше стояння водяної витяжки відбивається на величині одержаних результатів (на кількості воднорозчинного гумусу, втрати від прожарювання сухого лишку, вмісту амоніяку, нітратної і нітритної кислоти, хлору). А що не завжди можливо проаналізувати витяжку безпосередньо після її приготування, то питання про способи консервації водяних витяжок є дуже істотне в практиці ґрунтової аналізи. На жаль, ніяких систематичних дослідів щодо цього в нас немає. Це питання вивчали при аналізах стічних вод, і з одержаних із цих дослідів результатів треба користуватися також при водяних витяжках. Загальний висновок із цих дослідів є ось-який: Додавши до одного літра стічної води від одного до трьох куб. см хлороформу, вдається зберегти пробу води незмінною щодо вищевказаних визначень від 2 до 3 тижнів<sup>1)</sup>.

### Аналіза водяної витяжки.

Аналізуючи водяні витяжки, перш за все треба мати на увазі те, що для більшости визначень потрібні свіжо приготовані водяні витяжки. Витяжки, що простояли вже довший або менший час, дають невірні результати, бо водяні витяжки взагалі легко загнивають, у них розмножуються нижчі організми (каламутніцня водяних витяжок від стояння), що розкладають і вбирають частину розчинених речовин і збільшують кількість органічних речовин у витяжці. Визначаючи реакцію витяжки (а також визначаючи силіційний двооксид і луги), доводиться

<sup>1)</sup> H. Grosse-Bohle, Ztschr. f. Untersuchung d. Nahrungs- u. Genussmittel, B. 6, 1903, S. 969.



зважати, крім цього, ще на один чинник, а саме на розчинний вплив витяжки на скло посудини, бо це безумовно відбивається на реакції, отож визначати лугуватість або кислотність у водяній витяжці треба зараз же, щойно приготувавши водяну витяжку.

#### Загальна сума воднорозчинних речовин (сухий лишок)

250 куб. см водяної витяжки (відповідають 50 г ґрунту) випаровують досуха на водяному кип'ячому нагрівнику в зваженій плятиновій чашечці. Сухий лишок просушують у сушильній шахві при 150°C. на протязі 3 годин і важать. Такої кількості витяжки цілком вистачає для більшості ґрунтів і тільки в дуже рідких випадках, досліджуючи, наприклад, спідні горизонти чорноземлі, деколи треба збільшити кількість взятої витяжки. З другого боку, для деяких ґрунтів, наприклад, таких, що мають у собі велику кількість карбонатних та хлоридних лугів, ця кількість може бути завелика. А взагалі треба уникати великої кількості сухого лишку, бо потім прожарювати його для видалення органічних речовин при великій кількості дуже незручно.

*Увага.* У тому разі, коли аналітик ніяк не може передбачити можливої кількості воднорозчинних речовин у досліджуваному ґрунті, можна доливати витяжку в чашечку порціями крапельничкою, місткість якої буде залежати від місткості чашечки.

#### Сума воднорозчинних мінеральних речовин.

Висушений і зважений сухий лишок водяної витяжки прожарюють у тій самій плятиновій чашечці на пальнику до повного виділення всіх органічних речовин із витяжки. Щоб досягти цього, треба додержувати таких правил: брати порівнюючи небагато сухого лишку й нагрівати чашку спочатку на дуже малому вогні; в міру зуглення органічних речовин полум'я збільшується. Коли не вдається спалити всіх органічних речовин, то до лишку треба додати води, щоб розчинити мінеральні речовини, знову випаровувати і знову прожарювати. Інколи доводиться розчинивши перецідити на маленьке безпопільне цідило, що його треба потім разом із відцідком перепалити на попіл у цій самій чашечці, випарувати тут таки відціджений



розчин і все прожарити. Якщо витяжка має в собі карбонати (а коли ґрунт не кислий, то в витяжці карбонати є завжди) або хлоридні сполуки (дивись про це докладніше при визначуванні втрат від прожарювання на 14 стор.), то тут може бути два випадки: 1) У витяжці є хлориди й тільки кальційний карбонат (разом або кожен окремо). Тоді цілком задовільні результати дає, як і для визначення втрат від прожарювання такого ґрунту, прожарювання сухого лишку при температурі не вищій за 600°C. (коли при цьому лишається ще вугіль, то прожарений лишок прополіскується водою й нерозчинену частину спалюється в цій самій чашечці з щидлом); не так задовільні й непевні результати виходять у тому разі, коли прожарювати сухий лишок на великім полум'ї до постійної ваги. 2) У витяжці ще є також магnezійний карбонат. У такому разі не можна одержати задовільних результатів прожарюванням. Тут можна рекомендувати складніший спосіб: на основі загальної лугуватости і вмісту хлору у витяжці вираховують кількість  $H_2SO_4$ , якраз потрібну для повного заміщення хлору й вуглецевого двооксиду в узятій кількості витяжки. Випаровують витяжку з цією кількістю сульфатної кислоти й прожарюють; до одержаної ваги прожареної витяжки заводять відповідну поправку. Для регулювання температури при прожарюванні можна користуватися з термометра до 575°; такі термометри тепер продається недорого, і за їх допомогою можна встановити потрібну для даної температури віддаль чашечки від гриба на пальнику при повній силі горіння.

#### Визначення лугуватости.

*цена*

Лугуватість водяних витяжок з ґрунту залежить від присутности в ґрунті карбонатів лугуватих і лугувато-земельних металів і лугуватих солей силікатної та органічних кислот. Щоб визначити лугуватість, викликану кожною з цих солей зокрема, на це ще немає методи. Можна визначити тільки загальну лугуватість, залежну від сукупности всіх цих солей, а взагалі можна сказати, що здебільшого загальна лугуватість ґрунтів залежить головню від карбонатів. Але загальну лугуватість ґрунту можна поділити, з одного боку, на лугуватість, викликану нормальними карбонатами (лугуваті карбонати, насамперед  $Na_2CO_3$ ; сюди також певне увійде лугуватість, що за-

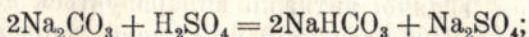


лежить від лугуватих солей органічних та силікатної кислоти), і на лугуватість, викликану всіма гідрокарбонатами; з другого боку, на лугуватість, залежну від карбонатів лугуватих металів (сюди ввійде напевне лугуватість, викликана лугуватими солями силікатної та органічних кислот), і на лугуватість, викликану лугувато-земельними карбонатами.

Зручніше починати з визначання лугуватости, що залежить від нормальних карбонатів.

Визначання лугуватости, залежної від нормальних карбонатів, або кількості йона  $\text{CO}_3$ .

До 25—50 куб. см водяної витяжки в невеликій склянці додають одну-дві краплі феноль-фталейну<sup>1)</sup>. Коли течиво забарвиться на червоне, то це знак, що там є нормальні карбонати. В такому разі течиво титрують 0,01 або 0,02 нормальною сульфатною або хлоридною кислотою аж до зникнення барви. Для більшої точности визначення кінця титрування треба поруч склянки, де ведеться титрування, поставити таку саму завбільшки другу склянку з такою самою кількістю тієї самої витяжки. Обидві склянки повинні стояти на аркуші білого паперу; у склянку, куди долили феноль-фталейну, додають по краплині титрованої кислоти доти, поки барва течива буде точно така сама, як і в склянці, куди феноль-фталейну не додавано. Рожева барва від феноль-фталейну пропадає аж тоді, коли весь нормальний карбонат перейде на вуглецевий двооксид за рівнянням:



отож число куб. см витраченої кислоти ( $m$ ), помножене на 2 тобто  $2m$ , буде відповідати кількості нормального карбонату. Само собою розуміється, коли мають на меті визначити кількість нормальних карбонатів, то треба на готування витяжки вживати води, що не має в собі вуглецевого двооксиду.

#### Визначення загальної лугуватости.

У ту саму склянку з водяною витяжкою від попереднього визначення після додання до неї феноль-фталейну, якщо в ви-

<sup>1)</sup> Готування індикатора: 15 г феноль-фталейну розчиняють у 100 куб. см 96% алкоголю.



тяжці не виявилось нормального карбонату, або після закінчення вищеприписаного титрування, коли в витяжці нормальний карбонат виявився, додають одну або дві краплі метил-оранжу<sup>1)</sup> і продовжують титрувати тою самою кислотою до з'явлення рожевої барви. Так само, як і в попередньому випадку, титрувати треба в присутності другої склянки з таким самим попередником і з такою самою кількістю витяжки та з такою самою кількістю метил-оранжу. Обидві склянки повинні стояти на аркуші білого паперу. Відтінки в течиві з обох склянок до титрування повинні бути однакові. Титруючи треба порівнювати між собою барву течива в обох склянках, і як тільки відтінок барви течива в склянці, куди доливається кислоти, зміниться проти відтінку течива в другій склянці, тобто злегка порожевів, титрувати закінчують. При деякій звичці легко можна помітити найменшу зміну відтінку.

Уся кількість кислоти, витрачена на титрування в присутності феноль-фталейну й метил-оранжу, буде відповідати загальній лугуватості взятої кількості водяної витяжки; ми означимо цю кількість буквою *n*.

### Визначення лугуватости, залежної від лугуватих карбонатів.

Для цього визначення треба виділити з водяної витяжки кальційний карбонат. За нашими даними найкращий результат дає ось такий спосіб:

50 куб. см водяної витяжки випаровується досуха на водяному нагрівнику в невеликій платиновій чашечці. Не даючи чашечці охолонути, оброблюють вміст її можливо малими порціями гарячої води, що не має в собі вуглецевого двооксиду, за допомогою скляної палички з кавчуковим наконечником і перемішують щоразу розчин на маленьке цідило (7 см у попереднику) в малу склянку. Щоб цілком розчинити лугуваті карбонати й добре промити чашку, вистачає 10 порцій води. Крім того, споліскують іще двічі цідило.

Що менше буде вжито води і що скоріше буде закінчено розчиняння (хуткоцідильна лійка і добре приладане цідило),

<sup>1)</sup> Готування індикатора: 0,05 г метил-оранжу розчиняють у 100 куб. см води.



то повніше відділяться лугуваті карбонати від карбонатів лугувато-земельних. Якщо витяжка має в собі порівнюючи чимало останніх, а це буде видно з осаду на цідилі, то зібраний відцідок треба вдруге випарувати і т. д. Інколи відцідок виходить каламутний. У такому разі доводиться випаровувати нову кількість витяжки й переціджувати на густе цідило. А титрувати з каламуттю ні в якому разі не можна, бо в цій каламуті можуть бути лугувато-земельні карбонати. Одержаний відцідок, що має в собі лугуваті карбонати, так нормальні, як також і гідрокарбонати, прохолоджують і титрують у присутності метил-оранжу 0,01 або 0,02 норм. кислотою цілком так, як і раніше, до з'явлення рожевого відтінку. Нехай на це титрування піде  $p$  куб. см 0,01 або 0,02 нормальної кислоти; тоді на основі одержаних трьох даних ( $2m, n, p$ ) роблять розрахунок для взятої кількості витяжки за такою схемою:

$$\begin{array}{ccc} 2m & & n & & p \\ \hline & & n - 2m & & n - p \\ \hline (n - 2m) - (n - p) = p - 2m \end{array}$$

Числа  $n, 2m, p - 2m, n - p$  будуть виражати число куб. см 0,01 або 0,02 н.  $H_2SO_4$ , що відповідають: 1) загальній лугуватості, 2) лугуватості, залежній від нормальних лугуватих карбонатів, 3) лугуватості, залежній від лугуватих гідрокарбонатів, і 4) лугуватості від кальційного двогідрокарбонату,—все це для взятої кількості водяної витяжки. Щоб перерахувати ці числа на відповідні йони, множать  $n, p - 2m, n - p$ , коли вживалося 0,01 нормальної кислоти, на 0,00061 (йон  $HCO_3$ ), а  $2m$  на 0,0003 (йон  $CO_3$ ), а для перерахунку на відповідні солі  $2m$  множать на 0,00053 ( $Na_2CO_3$ ),  $p - 2m$  на 0,00084 ( $Na_2CO_3$ ) і  $n - p$  на 0,00081 [ $Ca(HCO_3)_2$ ].

*Увага I.* Визначення лугуватості має особливий інтерес у солонцях і взагалі в солонцюватих ґрунтах (тобто в ґрунтах, або в тих горизонтах ґрунту, що мають у вбирному комплексі натрій). Але тут треба мати на увазі умовність одержаних результатів, їх залежність від тривалості та способу зберігання аразків у лабораторії, від відношення між ґрунтом і водою при готуванні водяних витяжок, від тривалості взаємного впливу між ґрунтом і водою (витяжки із солонців переціджуються



дуже помалу і неоднаково повільно в різних солонців, а цей проміжок часу може чимало відбитися на лугуватості). Особливо дуже все це виявляється в тих солонцях, де є лугувато-земельні карбонати і де від цього під час взаємного впливу між ґрунтом та водою йде підсилена виміна цеолітового (й гуматного) натрію на лугувато-земельні метали карбонатів з витворюванням соди; тут, наприклад, трохи триваліше підження витяжки зараз же спричиняється до підвищення вмісту соди, бо в наслідок наявності вуглецевого двооксиду в повітрі замість перереагувалою з ґрунтом кальційного двогідрокарбонату виникає в розчині нова його кількість, отож і нова кількість соди.

*Увага II.* Витяжки із солонцюватих ґрунтів бувають дуже інтенсивно забарвлені гуматами; для визначення лугуватості приходиться тоді брати малі кількості водню для титрування. Загальну лугуватість,  $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$  і  $\text{NaHCO}_3$  можна в цьому разі визначати, випарувавши витяжку й прожаривши лишок; при цьому треба тільки мати на увазі, що при такому ході аналізу визначається також і всю ту соду, що повинна постати з натрію, зв'язаного з гуматами й силіційним двооксидом, що є в витяжці. Таке визначення в усякому разі може становити інтерес і помимо вищеописаного.

#### Визначення кислотности водняної витяжки.

Треба пильно розрізнати поняття: „кислотність ґрунту“ і „кислотність водняної витяжки“. Кислотність ґрунту залежить від присутности в ґрунті воднорозчинних кислих солей і кислот; проте ґрунт може й не мати їх у собі (тоді його витяжка буде або неутральна, або лугувата) і бути рівночасно кислим, бо в ньому можуть бути нерозчинні в воді кислі солі й кислоти в колоїдальному розпорощенні, що спричиняється до можливості реакції між ними сполуками та індикаторами. Про якісне або кількісне досліджування ґрунту на таку кислотність, або, як ми це називаємо, на міру ненасичености ґрунту основами, дивись стор. 120.

Кислотність водняної витяжки залежить від кількості в ній 1) вільного вуглецевого двооксиду, 2) вільних або не цілком насичених органічних кислот. Досі не маємо більш-менш точного хемічного способу визначення кислотности, величина її дуже мала і так само малий вплив її на результат титрування інших розчинених у витяжці сполук.

Загальна кислотність. До 50—100 куб. см витяжки додають краплю феноль-фталейну й титрують 0,01 норм. розчи-



ном барійного двогідроксиду до незникливої червоної барви. Загальна кислотність водяної витяжки виражається куб. см відповідного лугу, витраченого на титрування, перерахувавши їх на 100 грамів ґрунту.

Кислотність від присутности в водяній витяжці нелетких вільних органічних кислот і ненасичених сполук. 50—100 куб. см витяжки кип'ять, щоб видалити вільний вуглецевий двооксид, доти, доки в скляночці не лишиться з  $\frac{3}{4}$  попередньої кількості течива. Додають краплю феноль-фталеїну й титрують гаряче течиво 0,01 норм. розчином  $\text{Ba}(\text{OH})_2$ , аж доки не з'явиться незниклива червона барва. Витрачений обсяг  $\text{Ba}(\text{OH})_2$  перераховують на 100 грамів ґрунту й виражають кислотність куб. см 0,01 норм. лугу, відповідного до 100 г ґрунту.

*Увага.* У літературі є вказівки, що в деяких випадках кислотність витяжки після кип'ятіння більшає.

Щоб визначити кислотність, залежну від вільного  $\text{CO}_2$ , з обсягу  $\text{Ba}(\text{OH})_2$ , витраченого на перше визначення, вираховують його обсяг, витрачений на друге визначення; помноживши одержаний обсяг на 0,00022 (1 куб. см 0,01 норм.  $\text{Ba}(\text{OH})_2$  відповідає 0,00022 г  $\text{CO}_2$ ), одержимо вміст  $\text{CO}_2$  у водяній витяжці.

*Увага I.* Визначення кислотности водняних витяжок титруванням дає в результаті загальну суму кислих воднорозчинних сполук ґрунту. Окрім цієї величини, надзвичайно важно знати концентрацію водневого йона в витяжці. Від його кількості в ґрунтовому розчині залежить, наприклад, найперше шкідливий вплив кислих ґрунтів на рослини. Легко дізнатися, що його кількість в різних ґрунтах може бути непропорціональна до величини, одержаної, як результат титрування. Ця величина пропорціональна до загального вмісту у витяжці водню кислих сполук, здатного вимінюватися на основи, а кількість водневого йона залежить також і від міри електролітичної дисоціації кислих сполук, що, як відомо, дуже неоднакова в різних кислот і кислих солей. У фізичній хемії є дуже точні методи визначання концентрації водневого йона (див., наприклад, L. Mich aelis. Die Wasserstoffionenkonzentration, ihre Bedeutung für die Biologie und die Methoden ihrer Messung. Berlin. 1914, 2-te Aufl. 1922); методику цю вже в достатній мірі пристосовано й для ґрунтових дослідів, і з неї широко користуються тепер американці. Ось важніша література: L. T. Sharp and D. R. Hoagland, Journ. of Agric. Research. Vol. VII, 1916, № 3, P. 123. L. J. Gillespie, Journ. Wash. Acad. Sc. Vol. V. № 1, P. 7.



*Увага II.* Інколи, титруючи водяні витяжки, можна бачити таке з'явище, що доводить до сумніву аналітика: водяна витяжка титрується й кислотою, й лугом (в присутності феноль-фталейну), і в обох випадках кількість витраченої кислоти й лугу більша від кількостей, відповідних до границь точности метод; отож, виходить, ніби витяжка рівночасно є й кисла, й лугувата. Таке з'явище залежить від властивостей вживаних індикаторів і не витворює якоїбудь невизначености, як це може здатися на перший погляд; навпаки, воно дозволяє глибше проникнути в природу сполук, що викликають ці з'явища.

Нехай досліджувана витяжка буде щодо феноль-фталейну кисла (не забарвлюється від додавання феноль-фталейну й потребує для забарвлення деякого додавання лугу); тоді щодо метил-оранжу можна спостерігати три випадки:

1) Витяжка щодо метил-оранжу неутральна, тобто для переходу жовтої барви на рожеву треба одну-дві краплі сульфатної кислоти; із таких показів феноль-фталейну й метил-оранжу виходить, що витяжка кисла в наслідок присутности в ній якихось легких кислот (вільного вуглецевого двооксиду легких органічних кислот) або кислих солей легких многоосновних кислот (наприклад,  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$ ).

2) Витяжка щодо метил-оранжу кисла, тобто забарвлюється ним рожево. Тоді треба зробити висновок, що в витяжці можуть бути присутні якісь міцніші кислоти (мінеральні або органічні або їх кислі солі). Титрування з тим чи тим індикатором дає можливість у цьому випадку дізнатися про порівнювальну кількість тієї чи тієї групи кислот у загальній кислотності витяжки.

3) Витяжка щодо метил-оранжу лугувата (для переходу жовтої барви на рожеву треба деякої кількості кислоти); у цьому разі ми маємо в витяжці, крім вільної легкої кислоти (на що вказує кислотність з феноль-фталейном), ще кислі солі легкої кислоти й лугуватих або лугувато-земельних основ; така витяжка буде на ділі неутральна щодо метил-оранжу, як до індикатора, нечутливого до легких кислот, отож, тим більше до кислих солей легких кислот (що й виявилось б, коли б метил-оранж надавав неутральному течиву іншу барву, як лугуватому), але додавання до витяжки сульфатної кислоти до того часу не ви-



кличе рожевого забарвлення метил-оранжу, доки вся кількість лугуватих або лугувато-земельних металів, що є там у виді кислих солей легкої кислоти, не перейде на сульфати, бо легка кислота, звільнена при цьому, не впливає на метил-оранж; тільки після цього додання 1—2 крапель сульфатної кислоти викличе рожеве забарвлення. Отже, в цьому випадку титрування лугом з феноль-фталейном дасть нам кількість вільної легкої кислоти, а титрування кислотою з метил-оранжем дасть нам кількість лугуватих або лугувато-земельних металів, зв'язаних у витяжці з легкою кислотою. Титрування в цьому випадку досить перекип'яченої витяжки з феноль-фталейном дає можливість вирішити питання, чи маємо ми тут справу з леткими легкими кислотами, чи з нелеткими, або з тими й тими разом. Поясню цей випадок на такому найпростішому прикладі. Дуже часто водяні витяжки з зразків ґрунтів, що мають у собі лугувато-земельні карбонати і що багаті разом із цим на органічні речовини, без попереднього кип'ятіння показують з феноль-фталейном і з метил-оранжем тільки що описане явище: вони кислі щодо першого і лугуваті щодо другого. З феноль-фталейном титрується тут вільний вуглецевий двооксид витяжки, а з метил-оранжем гідрокарбонати лугувато-земельних металів з переходом їх на солі тієї кислоти, що нею титрується витяжку. Ясно, що таке саме ставлення до цих індикаторів витяжка буде виявляти й тоді, коли вона буде мати інші, ніж  $\text{CO}_2$ , легкі кислоти.

#### Визначення хлор-йона.

25—50 куб. см водяної витяжки наливають у скляночку, а ще краще в порцелянову чашечку. Якщо витяжка кисла або лугувата, то, на основі раніше зробленого визначення кислотності або лугуватості, її точно нейтралізують. Додають потім 1 куб. см 10% двокалійного хромату ( $\text{K}_2\text{CrO}_4$ ) й титрують 0,01 або 0,02 норм. розчином  $\text{AgNO}_3$  до з'явлення червонуватої барви. Щоб точніше визначити кінець титрування, ставлять коло тої чашечки, де титрують, другу чашечку з можливо таким самим відтінком стінок. У цю другу чашечку наливають таку саму кількість витяжки, нейтралізують її й додають таку саму кількість двокалійного хромату. Відтінок течива при титруванні порівнюють з відтінком течива в другій чашечці; якщо осад сріб-



лового хлориду, що виділяється при цьому (при великому вмісті хлориду в витяжці), заваджає порівнювати відтинки течива, то наприкінці титрування в другу чашечку додають стільки сріблого нітрату, скільки було вже витрачено на першу чашечку, і продовжують титрувати. Помноживши (якщо титрується 0,01 норм.  $\text{AgNO}_3$ ) витрачений обсяг  $\text{AgNO}_3$  на 0,000355, одержимо вміст хлору в узятій витяжці. Якщо ґрунт має менше 0,004% хлору а бажано мати точне визначення, то треба згустити витяжку випаровуванням. У вживаній дистильованій воді треба також визначити хлор.

*Увага.* Досліди Вінклера<sup>1)</sup> і Тільманса та Гойбляйна<sup>2)</sup> показують, що при малих кількостях хлора-йона в течиві вищеписаний спосіб визначення його не точний. Точність значно підвищується в тому разі, якщо додавати двокалійного хромату, а саме—рекомендується додавати на 100 куб. см досліджуваного течива 1 куб. см 10% розчину двокалійного хромату. Але в тому разі, коли вміст хлору досягає всього тільки 7,5 мг і ще менше на один літр течива, вищевказаний спосіб стає непридатний. Вінклер рекомендує в такому разі робити ось так:

До 100 куб. см розчину додають один куб. см 10%-го розчину двокалійного хромату й титрують розчином сріблого нітрату, що його один куб. см відповідає одному міліграмові хлор-йона. Титрування треба продовжувати доти, доки червонаве забарвлення не буде зберігатися протягом п'ятихвилинного стояння. В одержаний результат заводять поправку на основі нижчеподаної таблиці:

Витрачено на титрування сріблого нітрату куб. см	Поправка куб. см	Витрачено на титрування сріблого нітрату куб. см	Поправка 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

<sup>1)</sup> Winkler u. Tillmans, Ztschr. f. anal. Chem., B. 40, 1901, S. 596; B. 43, 1914, S. 359.

<sup>2)</sup> Heublein, Chem. Ztschr. B. 90, 1913, S. 901.



Визначення силіційного двооксиду, вапна, сульфатної кислоти й лугів.

Окрім описаних визначень, у водяних витяжках з деяких ґрунтів можна з цілком достатньою точністю визначити ваговим (і обсяговим) способом вапно, сульфатну кислоту й луги. Якщо ґрунт такий, що цими способами можна визначити всі ці три елементи (наприклад, багато солонців), то найкраще робити це в одній порції водяної витяжки: 500—1000 куб. см витяжки (100—200 грамів ґрунту) в порцеляновій чашці випаровують досуха на водяному нагрівнику, спалюють органічні речовини, оброблюючи лишок гострою хлороводою, видаляють нітратну кислоту випаровуванням з хлоридною кислотою, просушують на пісковому нагрівнику для переводу силіційного двооксиду в нерозчинний стан, розчиняють, нагріваючи у легкій хлоридній кислоті, відціджують у склянку. Цідило спалюють і важать  $\text{SiO}_2$ ; у відцідку визначають за порядком вапно, сульфатну кислоту й луги.

*Увага.* Треба мати на увазі, що органічна речовина, перейшовши в водяну витяжку, взагалі дуже важко оксидується гострою хлороводою; в деяких випадках (ґрунти дуже лугуваті) цього навіть не можна досягти оброблюванням гострою хлороводою. Тоді доводиться переносити згущену витяжку в плятинову чашечку (старанно усунувши перед тим всю нітратну кислоту за допомогою хлоридної кислоти), там витяжку випаровують досуха й органічні речовини видаляють легким прожарюванням на вогні.

### 1. Визначення вапна.

Якщо визначається тільки  $\text{CaO}$ , то це дуже вигідно робити в прожареному сухому лишкові водяної витяжки (лишок змочують хлоридною кислотою, випаровують, розчиняють розведеним  $\text{HCl}$  і переціджують). У тому і в тому випадку одержаний відцідок нейтралізують амоніаком, підкислюють кількома краплями ацетатної кислоти, доводять до кипіння і осаджують кип'ячим розчином двоамонійного оксалюату. Після чотирьох годин стояння в теплом місці переціджують, промивають гарячою водою, де є небагато двоамонійного оксалюату, щоб видалити йон хлору, і т. д., як описано в гуртовій аналізі. Якщо мають на меті обсягове осаджування, то осад по видаленні хлор-йона промивають чистою гарячою водою, щоб видалити двоамонійний



оксалят (проба срібловим нітратом без підкислювання нітратною кислотою). Осад кальційного оксаляту змивають водою з цідила в склянку, цідило промивають гарячою розведеною сульфатною кислотою, збирають промивні води в ту саму склянку, або прямо розчиняють весь осад на цідилі цієї самою кислотою, додають 5 куб. см концентрованої сульфатної кислоти, додають, як треба, води (так, щоб всього течива було зо 100 куб. см), нагрівають до 70° і титрують оксалятну кислоту 0,02 норм. розчином калійного перманганату до з'явлення цілком незмінної червоної барви. 1 куб. см 0,03 норм.  $\text{KMnO}_4$  відповідає 0,00056 г  $\text{CaO}$ .

Ісколи водянні витяжки мають у собі чималу кількість оксидів тривалентних елементів (наприклад, витяжки із солонців); тоді визначати вапно вищевказаним способом, не видаливши попередю ці оксиди, не можна. Якщо визначення оксидів не становить ніякого інтересу, то можна рекомендувати такий спосіб визначати вапно, що не потребує попереднього відділення алюмінію й заліза. До витяжки додають амоніаку до легкої лугуватої реакції, доводять течиво до кипіння й додають кип'ячого розчину двоамонійного оксаляту.

*Увага.* Вапно дуже часто визначають безпосередньо в певнім обсязі витяжки без виділення  $\text{SiO}_2$  і оксидатії органічних речовин; у такому разі при обсяговій методі треба мати на увазі можливу помилку від занечиснення осаду органічними речовинами.

## 2. Визначення сульфатної кислоти.

**Вагова метода.** Відцідок від кальційного оксаляту дуже підкислюють хлоридною кислотою і кип'ятячи осаджують кип'ячим розчином 10% барійного двохлориду. Далі так, як при гуртовій аналізі (див. стор. 68).

*Увага.* Часто вживане визначання сульфатної кислоти безпосередньо в перецідженій водянній витяжці без попереднього видалення органічних речовин дає перебільшені результати і то тим більше, чим більше у витяжці в гумусу, бо колоїдально розчинені органічні речовини, сполучаючися з барієм, зсідаються й потрапляють до осаду. Після прожарювання осад барійного сульфату в таких випадках буває занечиснений зайвиною барію.

**Обсягова метода.** Останніми часами вироблено обсягову методу визначати сульфатну кислоту в нейтральнім або в майже нейтральнім течиві за допомогою бензидинового хлоргидрату.



Метода ця, розроблена до аналізу води, полягає ось у чому: до нейтральної або легко кислої витяжки доливають 10 куб. см 1% розчину гідроксиламініхлориду ( $\text{NH}_2 \cdot \text{HO} \cdot \text{HCl}$ ) для відновлення солей тривалентного заліза в солі заліза двовалентного, бо солі тривалентного заліза заваджають визначенню (якщо витяжка багата на залізо, то згадуваного реактиву дають більше), а потім додають розчину бензидинового хлоргідрату (на кожних 0,1 г сульфатної кислоти береться з сорок куб. см реактиву). Добре перемішують розчин, дають осісти йому й відціджують бензидиновим сульфатом на гучівський бритваль з кружком цідильного паперу (№ 589, Schl. i Sch.) і з сітчастою платівкою Вітта; промивають двічі холодною водою; промиваючи й цідячи, застосовують відсмоктування. Переносять осад бензидинового сульфату в склянку, де осаджували, доливають води, нагрівають до кипіння й титрують встановленим розчином натрійного гідроксиду (0,1—0,05 норм.) в присутності феноль-фталейну; при цьому відтитровується вся сульфатна кислота бензидинового сульфату, як солі слабкої основи. Розчин бензидинового хлоргідрату готується так: 8 г бензидину розтирають на тісто з невеликою кількістю води в агатовій ступці, змивають водою в літрову колбу, приливають 10 куб. см концентрованого  $\text{HCl}$  і доливають водою до риси; коли треба, переціджують. Можна визначення вести з різниці, титруючи розчин бензидинового хлоргідрату до осадження і до певного обсягу відцідку після осадження. Один куб. см розчину бензидинового хлоргідрату відповідає 0,002167 г  $\text{SO}_3$ .

### 3. Визначення лугів.

Відцідок від барійного сульфату випаровують досуха в невеликій чашці (з поперечником см 12); до сухого лишку додають 50—100 куб. см води й вапняного молока до ясно-лугуватої реакції і т. д., як при гуртовій аналізі (див. стор. 69); але осад від вапняного молока незначний, отже його переціджують на невелику лійку і збирають промивних вод менше (із 300 куб. см); далі через те що в водяних витяжках звичайно кількість натрію значно перевищує кількість калію, то, розраховуючи кількість платинового чотирихлориду, загальну кількість лугуватих хлоридів множать на 5, а не на 4,1.

Якісна проба на калій. За дослідями Лютца (O. Lutz, Ueber die Empfindlichkeit und Verwendbarkeit der qualitativen



Reaktionen. I. Das K-Ion, Ztschr. f. anal. Chem. 1920, S. 153) одна з найчутливіших реакцій на йон калію є реакція Koninck'a в модифікації Gray і Bowser'a: до 5 куб. см досліджуваного розчину, підкисленого ацетатною кислотою, додають 5 куб. см свіжо приготованого розчину  $\text{Na}_3\text{Co}(\text{NO}_2)_6$ , де є 0,5 г цієї соли, й стільки ж 95% алькоголю; при вмісті в течиві однієї частини калію на 25.000 частин води майже моментально випадає жовтий осад  $\text{NaK}_2[\text{Co}(\text{NO}_2)_6] + 6\text{H}_2\text{O}$ ; реакцію видно ще навіть при вмісті однієї частини K на 50.000 частин води (0,002 г K в 100 куб. см). Присутність Na, Mg, Ba, Ca, Sr, Zn, Al і Fe не заважає реакції.

#### Визначення розчинного гумусу.

Гумус визначають у водяних витяжках способом Кубель-Тімана (Kubel-Tiemann): до 50 куб. см водяної витяжки додають 5 куб. см розведеної сульфатної кислоти (1:1), а потім 0,05 нормального розчину перманганату калію,—кількість калію залежить від міри забарвлення витяжки,—і кип'ятять 10 хвилин. Після кип'ятіння течиво повинно лишитися ясно забарвлене перманганатом калію. Відсутність забарвлення покаже, що хамелеону мало додали. Тоді додають іще пильно відміряну кількість і знову кип'ятять 10 хвилин. До гарячого забарвленого течива додають 0,05 нормального розчину оксалатної кислоти в більшій кількості, ніж цього треба для цілковитого знебарвлення хамелеону, і гарячий розчин зворотно титрують 0,05 нормальним розчином хамелеону; вирахована звідси кількість 0,05 нормального розчину калійного перманганату, що пішов на оксидацію органічних речовин у водяній витяжці, буде відповідати розчинності гумусу. Перерахувати це число на гумус, множачи вираховану з кисню калійного перманганату кількість  $\text{CO}_2$ <sup>1)</sup> на сучинник 0,471, з міркувань, наведених в описові визначення гумусу в ґрунтах (див. стор. 31), немає ніякої рації. Досить часто трапляється, що при кип'ятінню з перманганатом випадає бурий осад двоманганового триоксиду (інколи через брак сульфатної кислоти); його треба розчинити в зайвині оксалатної кислоти.

<sup>1)</sup> Щоб вирахувати кількість  $\text{CO}_2$ , множать число кубічних сантиметрів 0,05 норм. розчину калійного перманганату, витраченого на оксидацію, на 0,00055.



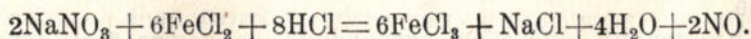
Якщо водянi витяжки мають у собі помітну кількість хлору, то описаний спосiб не дає задовільних результатiв. У цьому разi можна рекомендувати модифікацію, запропоновану від А. Ді Донна (A. Di Donna<sup>1</sup>): перед додаванням сульфатної кислоти додають до витяжки кількість двосріблогового сульфату, точно відповідну до вмісту хлору в витяжці (кількість хлору множать на 4,3985). Описану тут методу для водяних витяжок майже ще не вивчено.

#### Визначення нітратів та амоніаку в ґрунтах.

Азот нітратний та амоніаковий у ґрунтах при сучасній розробленості кольориметричних метод краще визначати цими методами, бо в ґрунтах буває мало цих сполук. Але, оскільки нам відомо, кольориметричних метод вживається ще не у всіх наших дослідчих установах, отож ми вважаємо за потрібне описати тут і некольориметричні способи визначати ці сполуки.

#### Визначення нітратів.

Методу оснований на вимірі обсягу азотового двооксиду, виділеного при кип'ятінні нітратів з сіллю двовалентного заліза в присутності хлоридної кислоти; реакція проходить за таким рівнянням:



Визначення робиться в колбі з місткістю 200—800 куб. см, колбу затикають кавчуковою затичкою з двома отворами, в один отвір вставляють роздільчу лійку з місткістю 15—20 куб. см з відвідною вузькою трубкою, що служить для відводу газів у газомірчу трубку; всередині колби ця трубка кінчається майже при самій затичці, а її надвірня частина згинається під гострим кутом і злучається за допомогою кавчукової трубки з другою скляною трубкою, що її нижній кінець загнуто вгору і підведено під газомірчу трубку. Колбу прикріплюють на стативі так, щоб під нею можна було поставити пальника.

Хід аналізу такий: у колбу наливають 50 куб. см насиченого розчину залізового двохлориду (сіль можна купувати й

<sup>1</sup>) Zeitchr. f. anal. Chemie, 1907, S. 516.



можна готувати самому, розчиняючи залізо в хлоридній кислоті при нагріванні) і 50 куб. см 10% хлоридної кислоти. Колбу затикають вищеописаною затичкою і вміст кип'ятять, щоб видалити з колби повітря; коли цього буде досягнуто (чи видалено все повітря з колби, легко довідатися, опустивши газовідвідну трубку в воду; відсутність бульбашок покаже нам це), підводять газовідвідну трубку під газомірчу, наповнену вщерть водою й опущену в воду, і ступнево, не перериваючи нагрівання, вливають у колбу через роздільчу лійку досліджуване течиво, після чого лійку полощуть 10% хлоридною кислотою тричі, зливаючи кислоту також у колбу. Щоб повітря не проходило в колбу крізь лійку, останню не треба цілковито спорожнювати. Витворений у колбі азотний двооксид разом із парою хлоридної кислоти переходить через газовідвідну трубку до газомірчої. Коли перестануть виділятися бульбашки й кількість газу в газомірчій трубці не буде більше змінюватися, то визначення закінчено. Під газомірчу трубку підводять щипцями бритваль і так переносять її в велику посудину з дистильованою водою, а газовідвідну трубку підсують під другу газомірчу трубку й приступають до другого визначення; таких визначень можна робити стільки, щоб загальна сума всього виділеного азотного двооксиду доходила до 700 куб. см, при чому до колби нової кількості залізового двохлориду не додається. Після цього треба наповнювати колбу наново.

Описуваним способом визначання не можна безпосередньо довідатися, який є точно обсяг азотного двооксиду, бо він хоч і мало, але все таки розчиняється в воді. Тому щоразу треба, поруч із визначуванням нітратної кислоти в досліджуваних речовинах, визначити її таким самим способом і при можливо таких самих обставинах в певному обсязі цілком визначеного розчину салітри (звичайно в 10 куб. см „нормального розчину“: 2,5 г  $\text{NaNO}_3$  в 100 куб. см. течива). Газометричну трубку з азотним двооксидом, одержаним з цього розчину, переносять у ту саму посудину з водою, де поміщено газометричні трубки з азотним двооксидом з досліджуваних речовин. Коли всі вони вже приймуть температуру води в посудині, міряють обсяг азотного двооксиду в кожній із них (при цьому треба встановити газометричну трубку так, щоб рівні води в посудині і в цій трубці були на однаковій вишині) і вираховують вміст азоту в



досліджуваних речовинах на основі пропорції  $x : N = v : V$ , де  $x$  є шуканий вміст азоту у взятій відсипці досліджуваних речовин,  $N$ —відомий вміст азоту у взятій для аналізу салітрі,  $v$  і  $V$ —обсяги азотогового двооксиду, виділеного з досліджуваних речовин і з салітри.

Спосіб Шлезінґ-Ваґнера (Schloesing-Wagner) відмінний від вище описаного тим, що газомірчі трубки й купільниця, куди їх при визначанні занурюють, наповнені не водою, а 40% розчином гідроксиду натрійного або калійного; азотовий двооксид не розчиняється в цьому розчині, отож можна безпосередньо визначати обсяг виділеного з досліджуваної речовини азотогового двооксиду, звівши його до 0° і до нормального (760 мм) атмосферичного тиску (тим то при цьому способі треба, відраховуючи обсяг, зміряти температуру й тиск) і перерахувати на вагову кількість азоту або нітратної кислоти (1 куб. см азотогового двооксиду відповідає 0,000627 г азоту або 0,002417 г  $N_2O_5$ , або 0,003805 г  $NaNO_3$ ). Зведення до 0° температури й до нормального тиску робиться за формулою:

$$V_0 = \frac{V(B-f)}{(1 + 0,00367 t)760}$$

де  $V_0$ —шуканий обсяг,  $V$ —зміряний обсяг,  $B$ —вишина барометра під час міряння обсягу,  $t$ —температура води в посудині, де міряють обсяг азотогового двооксиду в газометричних трубках, а  $f$ —пружність пари повітря при цій температурі.

Визначаючи величину відсипки ґрунту, потрібну для визначення нітратного азоту, можна керуватися такими даними: пересічно можна рахувати, що в одному кілограмі ґрунту є з 10 мг нітратного азоту; 1 мг азоту дає із 1,5 куб. см (коли звести до 0° температури й нормального тиску) азотогового двооксиду; при обсязі виділеного азотогового двооксиду із 10 куб. см, що відповідає приблизно шістьом мг нітратного азоту, визначення можна зробити з цілком достатньою точністю. Отож пересічно на визначення нітратного азоту потрібна відсипка ґрунту із 600 г; тому, розраховуючи на два рівнобіжні визначення, треба готувати витяжку з 1000—1500 г ґрунту. В такому разі, розуміється, кількість води на готування витяжки повинна бути не п'ятикратна, а значно менша; цілком досить брати подвійну кількість води. Відціджену певну частину витяжки згущують випа-



ровуванням до невеликого обсягу, додавши декілька куб. см концентрованого калійного або натрійного гідроксиду (щоб не випаровувала нітратна кислота), переносять у мірчу колбу з місткістю 100—150 куб. см, колбу доповнюють до риси й відсіля беруть частини на аналізу.

*Увага.* Наповнювати звичайні газомірчі трубки їдким лугом—операція досить неприємна (найзручніше це все робити таким способом: трубку наповнюють лугом так, щоб на її відкритому кінці з'явився опуклий меніск, отвір затуляють шматочком цидильного паперу й трубку перевертають та опускають у купільницю); В. Сазанов рекомендує трубки з ґрантами, бо це дозволяє за допомогою кавчукової трубки прямо втягати в них луг з вапни (Журн. Оп. Агр. 1906, стр. 381).

### Визначення амоніяку.

Спосіб Шлезінґа. Готують із ґрунту малоокислу витяжку; Шлезінґ рекомендує для цього хлоридну кислоту із 6%; але в такій кислоті розчиняються не тільки амонійні сполуки ґрунту, а також і амідні, отже краще брати кислоту не вищу за 1%. На 100 г ґрунту беруть 400 куб. см такої кислоти, збовтують і відціджують. У відповідній частині відцідку визначають амоніак, переганяючи його до приймача з титрованою кислотою кип'ятінням з прожареною магнезією ( $1\frac{1}{2}$ —2 г на 25 грамів ґрунту). Коли в ґрунті є карбонати, тоді їх попередку знищують хлоридною кислотою.



## РОЗДІЛ СЬОМИЙ.

### КОЛЬОРИМЕТРИЧНІ МЕТОДИ.

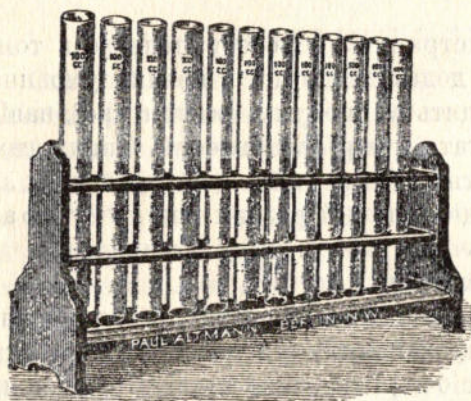
Єство всякого кольориметричного способу полягає в тому, що визначувану речовину, додаючи до неї в певних умовах відповідний реактив, переводять у сполуку, розчин якої, навіть дуже розведений, буде в достатній мірі забарвлений. Таким самісіньким способом обробляють розчин тієї самої речовини, але з цілком відомою концентрацією; такий розчин має назву зразкового. Потім порівнюють між собою міру забарвлення досліджуваного і зразкового розчину.

Для такого порівнювання є два способи: найпростіший і разом із тим часто дуже практичний, а в декотрих випадках цілком достатньо точний спосіб порівнювання полягає ось у чому: готують цілу низку розчинів точно відомої спадної концентрації з відповідної для даної мети сполуки досліджуваної речовини; концентрація досліджуваного розчину повинна бути між вищою і нижчою з цих концентрацій із приготованої серії розчинів. Додаючи відповідні реактиви, готують низку розчинів з різною інтенсивністю забарвлення. Викликавши забарвлення тим самим реактивом у досліджуваному розчині, вишукують ті два розчини (в скалі), що з них забарвлені один інтенсивніше, а другий—менше від досліджуваного. Тоді концентрація досліджуваного розчину буде між концентраціями цих двох розчинів (в скалі). Перевага цієї методи полягає ось у чому: 1) не треба спеціального дорогого кольориметра; потрібна тільки серія неслерівських циліндрів і статур для них з порцеляною дошкою (мал. 2). Не потрібно додержувати точної пропорційности між інтенсивністю забарвлення і вмістом речовини, як це потрібно

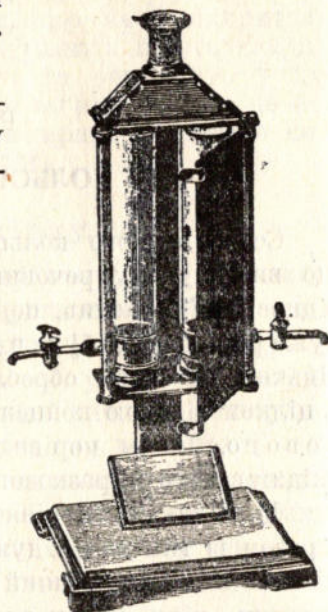


при застосуванні кольориметрів. 3) Визначення можна робити з бажаною точністю. 4) Коли враз приготовано для дослідження цілу серію досліджуваних розчинів і при цьому різних концентрацій,— визначення цим способом робиться значно скоріше, ніж за допомогою кольориметра. Хибою цього способу є те, що не для всіх речовин, не для всяких концентрацій і не всякому аналітикові можливо голим оком зловити зміну в інтенсивності забарвлення.

Другий спосіб порівнювання інтенсивності забарвлення полягає ось у чому: в один циліндр наливають дослі-



Мал. 2. Неслерівські циліндри із ставивом.

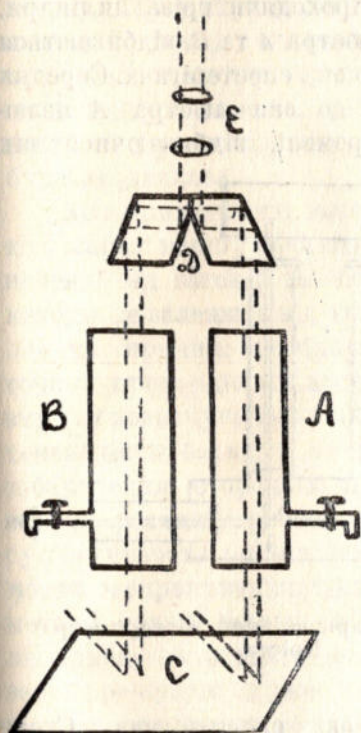


Мал. 3. Кольориметр Вольфа.

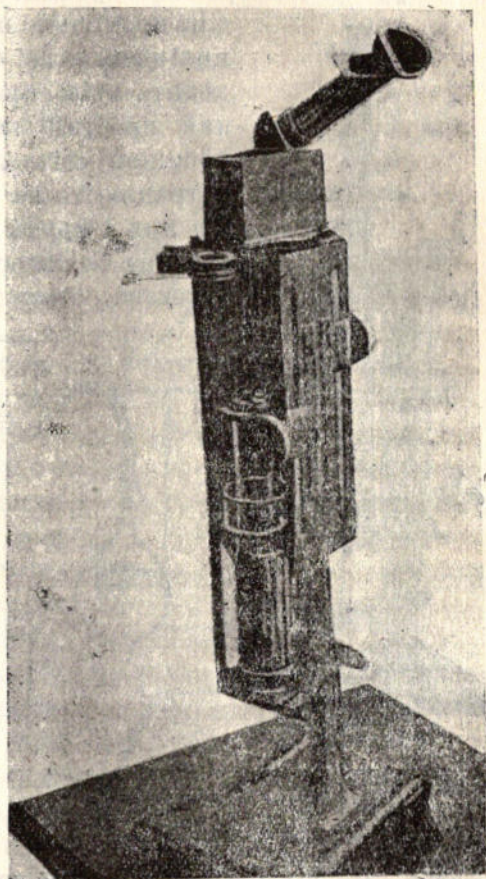
джуванні, а в другий—зразковий розчин, викликають тут і там забарвлення й розглядають в особливому приладі— кольориметрі прозорість стовпа течива в цих циліндрах за допомогою особливої призми. Якщо інтенсивність забарвлення буде неоднакова, то зменшують вишину стовпа течива, забарвленого інтенсивніше, доти, доки прозорість не зрівняється. Тоді, приймаючи, що інтенсивність забарвлення розчину пропорціональна до вмісту в розчині досліджуваної речовини, одержують, що шукана концентрація так відноситься до концентрації зразкового розчину, як вишина стовпа зразкового розчину відноситься до вишини стовпа досліджуваного розчину. В найпростішому з кольориметрів, в кольо-



риметрі Вольфа (мал. 3) зменшують висоту стовпа концентрованішого течива, зливаючи його через ґрант. Хід променів у цьому кольориметрі й будову призми видно з мал. 4: промені, відбиваючися від люстра *C*, переходять крізь циліндри *A* та *B* з розчинами, потрапляють у призму *D* й відтіля, зібрані люпою *E*, йдуть до ока спостерігача; при неоднаковій концентрації розчинів у циліндрах і однаковій вишині течива в обох циліндрах ліва й



Мал. 4. Хід променів у кольориметрі Вольфа.

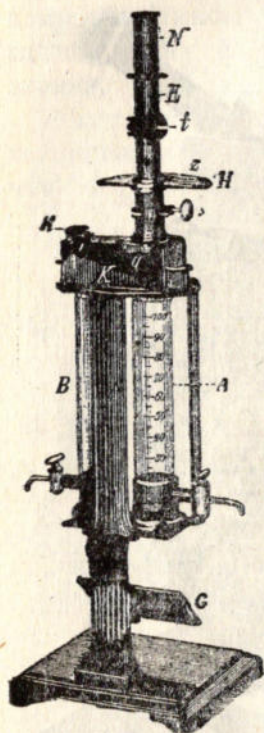


Мал. 5. Діяфанометр Кеніґа.

права половина поля зору будуть неоднаково ясні. У досконаліших кольориметрах (кольориметр Дюбоска та діяфанометр Кеніґа, мал. 4) течиво з циліндра з концентрованішим розчином не відливається, а висоту стовпа його можна зменшувати, зануряючи згори в циліндер другий вужчий і закритий

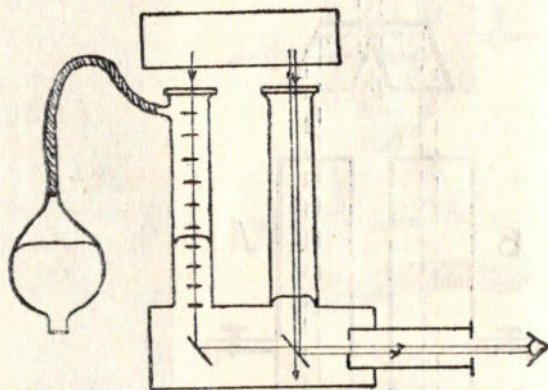


знизу скляний циліндер. Кольориметр Дюбоска відмінний від кольориметра Вольфа тільки цим, а діяфаноскоп Кеніґа збудовано багато складніше; окрім кольориметричних дослідів, ним можна визначати міру каламутности течива й міру забарвлености особливими одиницями. Окуляр цього приладу дає на полі зору овал із трьома смугами: середня показує прозорість



Мал. 6. Кольориметр Донана.

для проміння, що проходить крізь лівий циліндер, а дві бокові для проміння, що проходить крізь правий циліндер. Дуже зручний простий кольориметр Донана (мал. 6): проміння світла, проходячи крізь циліндри, потрапляють на люстра *A* та *B*, відбиваються від них і йдуть до ока спостерігача. Середня частина ближчого до ока люстра *A* нелюстрована, отож промені, відбиваючися від



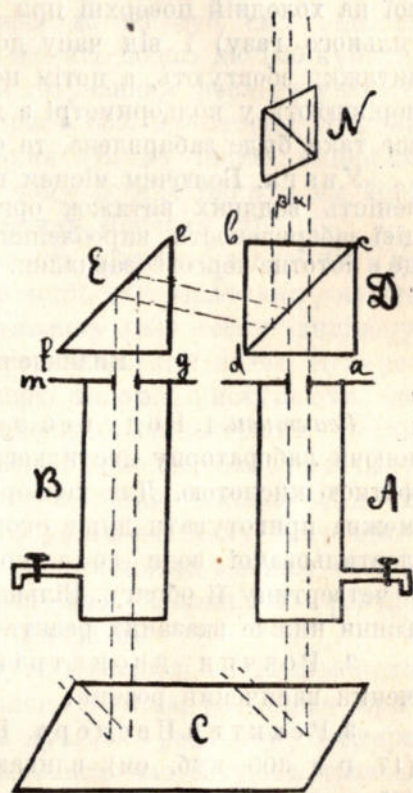
Мал. 7. Поляризаційний кольориметр Крісса.

люстра *B*, вільно проходять до ока спостерігача. Стови течива в правім циліндрі підвищується, або знижується за допомогою лійки *C*. Дуже чутливий складніший поляризаційний кольориметр Крісса (мал. 7 і 8). Над правим циліндром (*A*) є так звана повітряна призма Гляна (*D*), зроблена з вапняного скалинцю, над лівим циліндром така сама півпризма (*E*). Далше над призмою *A* є аналізатор Ніколя; при певнім положенні аналізатора ( $0^{\circ}$ ) крізь нього цілком не проходить проміння



альфа ( $\alpha$ ), якщо повернути його на  $90^\circ$ , то не проходить проміння бета ( $\beta$ ), при середньому положенні аналізатора ( $45^\circ$ ) він пропускає те й те проміння в однаковій мірі. Коли на шляху променів  $\alpha$  й  $\beta$  поставити кварцову платівку 3,75 мм завтовшки, що її одна половина з лівообертальним кварцом, а друга половина з правообертальним, то на полі зору з'явиться чотири поля; із них при положенні Ніколя  $45^\circ$  і при однаковій прозорості обох половин приладу поля, розположені навхрест, мають однакову барву (при білому світлі жовту й синю) і однакову яскравість; якщо прозорість обох циліндрів неоднакова, то барва навхрест розположених полів буде неоднакова.

Кольориметричні методи дають взагалі меншу точність у визначенні від вагової та обсягової методи; це залежить від трьох головних причин: 1) відсутності точної пропорціональності між вмістом визначуваного тіла та інтенсивністю барви; 2) впливу на забарвлення сторонніх присутніх у розчині речовин і 3) суб'єктивності оцінки інтенсивності забарвлювання. Але цієї методи можна вжити в таких випадках, коли вміст досліджуваної речовини дуже малий і застосувати вагову або обсягову



Мал. 8. Хід променів у кольориметрі Крісса.

методу було б дуже тяжко, або взагалі неможливо, а до того хуткістю аналізування кольориметрична метода взагалі переважає вагові та обсягові методи. Отож для ґрунтових визначень кольориметричні методи стають нам у великій пригоді. Нижче наводимо головні ті кольориметричні методи, що їх дослідженнями Bureau of Soils Департаменту Земельних Справ Сполучених Штатів Північної Америки уже цілком пристосовано для аналізу водяних витяжок.



Для більшості кольориметричних метод витяжка повинна бути цілком безбарвна; але що ґрунтові витяжки майже завжди забарвлені органічними речовинами, то для кольориметричних дослідів їх треба знебарвити. Кращим способом для цього є спосіб, вироблений у Bureau of Soils: до витяжки додають 3 — 5 грамів на 500 куб. см так званого „чорного вугілля“ (сажі, зібраної на холодній поверхні при неповному горінні нафти або світильного газу) і від часу до часу на протязі 20-ти хвилин витяжку збовтують, а потім переціджують. Одержану витяжку порівнюють у кольориметрі з дистильованою водою і, коли вона все таки буде забарвлена, то обробляють вугіллям удруге.

У вага. Болючим місцем ґрунтової кольориметрії є забарвленість водяних витяжок органічними речовинами. Знищення цієї забарвленості, вироблення для цього відповідних способів, це є істотне чергове завдання.

### Визначення амоніаку.

*Реактиви.* 1. Воду без амоніаку одержують, двічі переганяючи лябораторну дистильовану воду, трохи підкислену сульфатною кислотою. Для кольориметричних визначень таку воду можна приготувати дуже скоро, додавши соди до лябораторної дистильованої води до легко лугуватої реакції і випаривши з четвертину її обсягу. Вільна від амоніаку вода йде на готування нижче вказаних реактивів.

2. Розчин двонатрійного карбонату, перекип'ячений насичений розчин.

3. Реактив Неслера. Розчин живосріблого двохлориду (17 г в 300 куб. см) вливають у розчин калійного йодиду (35 г в 100 куб. см), поки червоний осад двоживосріблого двойодиду перестане розчинятися; потім розчин доводять до одного літра 20%-м розчином натрійного гідроксиду й знову додають розчину живосріблого двохлориду, доки не з'явиться незникливий осад; розчин лишають, щоб устоявся до цілковитої прозорості, й беруть у добре заткнутий склянець. Барва його повинна бути ясножовта, а коли він безбарвний, то треба додати ще живосріблого двохлориду. Від часу до часу треба перевірювати чутливість реактиву за допомогою дуже розведеного розчину амонійного хлориду.



4. Зразковий розчин амонійного хлориду. Розпускають у воді 0,7405 г чистого амонійного хлориду й доводять до одного літра. 10 куб. см цього міцного розчину розводнюють до 500 куб. см. Цей зразковий розчин містить 0,005 мг  $\text{NH}_4$  (або 0,0047  $\text{NH}_3$ ) в одному куб. см.

5. Зразковий кольориметричний розчин. 10 куб. см розчину (4) розводнюють приблизно до 90 куб. см, додають 4 куб. см реактиву Неслера (3) і доводять водою до 100 куб. см. Цей розчин готують рівночасно з готуванням досліджуваного кольориметричного розчину. Він має в собі 0,5 частин  $\text{NH}_4$  на мільйон. Зразковий кольориметричний розчин іншої міцності готується подібним способом, при чому завжди 100 куб. см його повинні мати в собі 4 куб. см реактиву Неслера (3).

*Хід аналізу.* Якщо досліджуваний розчин безбарвний і не має в собі солей, що заваджають реакції, то визначення роблять без попереднього перегону. В противному разі певну виділену кількість розчину доводять до лугової реакції содою й переганяють у приймач із дистильованою водою. Приступаючи до визначення, насамперед треба встановити концентрацію досліджуваного розчину. До певної кількості куб. см цього розчину в пробівці додають реактиву Неслера. Якщо випаде осад, то розчин треба розвести і знову випробувати невелику його кількість. Барва розчину повинна бути чисто жовта з ясним відтінком. Якщо барва буде темножовта або червона, то розчин надто міцний, щоб безпосередньо визначати.

Для визначення амоніяку беруть на основі вищеописаного досліду певний обсяг досліджуваного течива, розводять приблизно до 45 куб. см, додають 2 куб. см реактиву Неслера й доводять до 50-ти куб. см. У той самий час готують зразковий кольориметричний розчин і через 15 хвилин порівнюють ці обидва розчини в кольориметрі.

### Визначення калію.

*Реактиви.* 1. Розведена сульфатна кислота.

2. Хлоридна кислота: 1 обсяг концентрованої кислоти й 1 обсяг води.

3. Розчин платинового чотирьохлориду: 1,73 г в 25 куб. см води.



4. Зразковий розчин двокалійного п'ятишестихлориду: 0,0621 г старанно перекристалізованої соли розчиняють у воді й доводять до одного літра. 1 куб. см цього розчину містить у собі 0,01 мг К (або 0,012 мг  $K_2O$ ).

5. Очищений азбест: кращої якості, волокнистий азбест оброблюють хлоридною кислотою й старанно промивають водою. Потім азбест прожарюють у платиновій чашечці для цілковитого видалення амоніакових солей і зберігають в алькоголі, де немає амоніяку, у щільно заткнутій пляшці. Замість азбесту можна вживати цідильного паперу; його теж треба старанно промивати, щоб видалити амоніак.

6. Алькоголь 80%.

7. Розчин цинового двохлаориду: 75 г зернястої порошкуватої цини кип'ятять із 400 куб. см концентрованої хлоридної кислоти майже до повного розчинення. Бережуть у щільно заткнутій пляшці з невеликою кількістю цини.

8. Зразковий кольориметричний розчин: 50 куб. см розчину двокалійного п'ятишестихлориду (4) розводять приблизно до 90 куб. см, додають 6 куб. см цинового двохлаориду (7) і доповнюють водою до 100 куб. см. Такий розчин містить у собі 5 частин К (або 6,2 частини  $K_2O$ ) на мільйон; його проціджують у той саме час, коли забарвлюється досліджуваний розчин. Якщо готувати розчин іншої міцності, то завжди в 100 куб. см його повинно бути 6 куб. см розчину цинового двохлаориду (7).

*Хід аналізу.* Досліджуване течиво, звичайно 50 куб. см, наливають у порцелянову чашечку; додають із 5 куб. см сульфатної кислоти (1), випаровують досуха на водяному нагрівнику і потім нагрівають на голому вогні до цілковитого видалення кислоти та амоніакових солей. По охолодженні додають декілька крапель хлоридної кислоти (2) і платинового чотиріхлаориду (3) з невеликою зайвиною.

Вміст чашки старанно перемішують закругленим кінцем короткої скляної палички й випаровують на водяному нагрівнику майже досуха. Знявши чашку з нагрівника, зараз же таки доливають до неї з промивальниці з 5 куб. см алькоголю (6), старанно змивають з боків чашку й паличку від прилиплих часток і після цього течиво відціджують на маленький гучівський бритваль, дбаючи не перенести осаду. Гучівський брит-



валь наготовляють для підження так: вливають у нього алкоголь, де є механічно змулені волокна азбесту (5) в такій кількості, щоб утворився тонкий, але густий шар. Алкоголь видаляють, висмоктуючи смоком, при чому треба висмоктувати злегенька. Після першого зливання з мисочки до неї знову доливають з промивальниці зо 3 куб. см алкоголю, ополіскуючи при цьому боки чашки та паличку, і течиво знову відціджують на гучівський бритваль. Промивання цідила та мисочки повторюють щочотири рази, кожен раз трьома куб. см алкоголю, а після цього промивають саме цідило 5-ма куб. см алкоголю і лишають цідило та мисочку, аж поки зовсім не висохнуть. Осад двокалійного плятиношестихлориду розчиняють, обробляючи вміст чашки послідовно маленькими порціями гарячої води й заливаючи їх на цідило. Відцідок розводять до 45 куб. см, охолоджують, додають 3 куб. см розчину цинового двохлаориду (7) й зараз таки доводять водою до 50 куб. см. У цей саме час готують зразковий кольориметричний розчин у кольориметрі. Якщо досліджуваний розчин виходить багато міцніший від зразкового, то його розводять до 100 куб. см або беруть відповідну його частину й розводять до 100 куб. см і аж тоді роблять виміри в кольориметрі. Якщо, навпаки, виявиться, що досліджуваний розчин слабший від зразкового, то розводять зразковий розчин.

### Визначення магнезію.

*Реактиви.* 1. Вода, що не має в собі  $\text{SiO}_2$ . Свіжо перегнана вода зберігається в пляшці з парафінованими зсередини стінами.

2. Амоніак.

3. Розчин двоамонійного оксаяту, насичений.

4. Розчин двокалійного гідрофосфату: 17,4 г  $\text{K}_2\text{HPO}_4$  і 10 г  $\text{NH}_4\text{Cl}$  розчиняють приблизно в 900 куб. см води, додають 50 куб. см міцного амоніяку (питома вага 0,9) і розводять до 1 літра; 1 куб. см розчину можна осадити 2,4 мг магнезію.

5. Амоніак для промивання: один обсяг міцного амоніяку (пит. вага 0,9) і 9 обсягів води; течиво повинно бути вільне від  $\text{SiO}_2$ ; отож його краще перегнати.

6. Нітратна кислота (пит. ваг. 1,07).



7. Розчин двоамонійного молібдату. 50 г хемічної чистої соли розчиняють у воді, що не має в собі  $\text{SiO}_2$ , відціджують, якщо треба, й розводять до одного літра; розчин краще зберігати в парафінованій пляшці.

8. Зразковий розчин фосфату: розчиняють 0,3771 г хемічно-чистого, свіжо-викристалізованого  $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  в воді, що не має в собі силіційного двооксиду, й розводять до одного літра; розчин зберігають у парафінованій пляшці. Один куб. см розчину має 0,1 мг  $\text{PO}_4$  (або 0,0747 мг  $\text{P}_2\text{O}_5$ ).

9. Зразковий кольориметричний розчин: 10 куб. см розчину (8) розводять приблизно до 80 куб. см водою, що не має в собі силіційного двооксиду, додають 10 куб. см нітратної кислоти (6) та 8 куб. см розчину двоамонійного молібдату (7) і доводять водою до 100 куб. см. По 20-ти хвилинах розчини готові для порівнювання. Концентрація розчину — 10 частин  $\text{PO}_4$  або відповідно до цього 2,56 частин Mg (або 4,27 частин MgO) на мільйон.

10. Цідилений папір повинен бути без  $\text{SiO}_2$ ; придатний № 589 або 590 Schleicher u. Schull, 5 см в поперечнику.

*Хід аналізу.* Відповідну кількість досліджуваного розчину, звичайно 50 куб. см — наливають у чашку, додають одну краплю амоніяку (2) і дві—три краплі двоамонійного оксалю (3) і випаровують досуха на водяному нагрівнику. По охолодженні додають один куб. см двокалійного гідрофосфату (4), старанно перемішують склянкою паличкою й лишають у спокої на дві години.

Потім додають із 5 куб. см амоніяку (5), змиваючи при цьому часточки з стінок чашки й течиво зливають на цідило (10). Цю операцію повторяють п'ять разів, після чого промивають цідило та лійку доти, доки не набереться з 50 куб. см відцідку. Потім промивають вміст чашки й цідило один раз холодною водою (із 5 куб. см), відставляють склянку з промивними водами, підставляють під лійку відповідний приймач і розчиняють осад, для цього в чашку доливають 5 куб. см нітратної кислоти (6), старанно перемішують склянкою паличкою й течиво зливають у лійку так, щоб замочити все цідило. Мисочку промивають 5 разів гарячою водою, що не має в собі  $\text{SiO}_2$  (кожен раз із 5 куб. см), а після цього промивають саме цідило доти, доки не набереться з 40 куб. см відцідку. До охо-



лодженого віддідку додають 4 куб. см розчину двоамонійного молібдату (7), доводять до 50 куб. см і за 20 хвилин порівнюють з зразковим кольориметричним розчином (9).

Якщо забарвлення буде занадто інтенсивне, щоб безпосередньо порівнювати з зразковим розчином, то беруть відповідну кількість досліджуваного розчину й розводять. Коли доводиться мати справу з порівнюючи великими кількостями магнезю, то треба подбати приготувати достатню кількість реактивів. 5 куб. см нітратної кислоти й 4 куб. см двоамонійного молібдату цілком вистачає тільки тоді, якщо в 50 куб. см кольориметричного розчину є з 0,3 мг Mg. Коли кількість витвореного  $\text{PO}_4\text{NH}_4\text{Mg}$ , або інтенсивність барви покажуть на більшу кількість магнезю, то додають другу порцію цих реактивів стільки, скільки треба для повного розвитку барви, і розводять розчин так, щоб знову в кожних його 50 куб. см було 5 куб. см нітратної кислоти й 4 куб. см двоамонійного молібдату. При дуже малім вмісті магнезю, коли барва для порівнювання слаба, треба брати зразковий кольориметричний розчин половинної міцности.

### Визначення мангану.

#### 1-а метода.

Метода основана на оксидації сполук мангану за допомогою оливкового двооксиду та нітратної кислоти в манганатну кислоту.

*Реактиви.* 1. Оливковий двооксид ( $\text{PbO}_2$ ): коли немає готового, то можна приготувати його дуже скоро, впливаючи розведеною нітратною кислотою на манію. Реактив не повинен мати в собі мангану.

2. Нітратна кислота, концентрована.

3. Зразковий розчин калійного перманганату: розчиняють у воді 0,1438 г хемічно чистого  $\text{KMnO}_4$ , додають 10 куб. см концентрованої нітратної кислоти й розводять до одного літра. 1 куб. см розчину містить 0,05 мг Mn (0,065 г  $\text{MnO}$ ). Розчин хутко пеується.

*Хід анализи.* До 100 куб. см досліджуваного розчину додають десять куб. см концентрованої нітратної кислоти (2), нагрівають до кипіння, додають 0,5 г оливкового двооксиду (1) й продовжують кип'ятити декілька хвилин. Охолодивши дово-



дять течиво знову до 100 куб. см обсягу свіжо перевареною й охолодженою водою. Старанно перемішавши, переціджують на невелике цідило, при чому перші порції відцідку відкидають. Наливають залежно від інтенсивності забарвлення певну частину відцідку в кольориметричну трубку. В другу кольориметричну трубку з дистильованою водою доливають з бюрети по краплі зразкового розчину (3), доки інтенсивність забарвлення з обох боків не вирівняється.

## 2-га метода Горвата.

Дивись стор. 61.

## Визначення заліза.

### 1-ша метода.

*Реактиви.* 1. Розчин калійного роданіду. 10 г хемічно чистої соли розчиняють у воді й доводять до 100 куб. см.

2. Нітратна кислота: 30 куб. см концентрованої кислоти розводять до 100 куб. см.

3. Зразковий розчин заліза: 0,3502 г чистого перекристалізованого  $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  розчиняють у воді, підкислюють сульфатною кислотою, оксидують залізаний оксид у дво-залізаний триоксид, додаючи достатню кількість калійного перманганату, й розводять до 500 куб. см.

100 куб. см цього розчину розводять до одного літра. Останній розчин становить собою зразковий; 1 куб. см його містить 0,01 мг Fe (або 0,00143 мг  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ).

4. Зразковий кольориметричний розчин: 10 куб. см попереднього зразкового розчину (3) розводять приблизно до 80 куб. см, додають 5 куб. см нітратної кислоти (2) й 5 куб. см розчину калійного роданіду (1) і доводять обсяг до 100 куб. см. Цей розчин містить у собі 1 частину Fe (або 1,43 частини  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) на мільйон.

*Хід аналізу.* Певну кількість досліджуваного течива випаровують до невеликого обсягу і оброблюють 2,5 куб. см нітратної кислоти (2); залізо переводиться перманганатом калію в дво-залізаний триоксид. Розчин доводять приблизно до 40 куб. см, додають 2,5 куб. см розчину калійного роданіду (1) й до-



водять до 50 куб. см. У цей самий час готують зразковий кольориметричний розчин подібної міцності й порівнюють їх у кольориметрі.

## 2-га метода.

Кольориметрична метода визначення заліза Л. А. Чугаєва і Б. П. Орелкіна<sup>1)</sup>. Діоксими в присутності амоніяку дають з солями двовалентного заліза комплекси сполук (діоксиміни), забарвлені в інтенсивно червоний або червоно-фіялковий колір. Добре помітна рожева барва з'являється вже при вмісті 1-ї частини заліза в 100000000 частин води. Отже, це є найчутливіша реакція на залізо, чутливіша від усіх відомих досі реакцій. Кольорова реакція з'являється тільки в присутності залізового оксиду. Солі тривалентного заліза не дають взагалі цієї реакції, отож коли залізо є в виді таких солей, то їх треба перед тим відновити. Але й при солях двовалентного заліза присутність відновника неодмінна, бо в дуже розведених розчинах при доступі повітря оксидування йде скоро і легко. За відновника, що не заваждав би реакції, автори рекомендують гідразин.

*Реактиви.* 1. Гідразиновий сульфат.

2. Насичений розчин диметилгліоксиму.

3. 25% амоніак.

4. Зразковий розчин соли двозалізового триоксиду з точно встановленим вмістом заліза.

*Хід аналізу.* До 100 куб. см досліджуваного розчину, де є залізовий оксид або двозалізовий триоксид, або те й те разом, в колбу з круглим дном додають один грам гідразинсульфату й 5 куб. см реактиву 2. Суміш нагрівають до кипіння, доливають 10 куб. см 25% амоніяку і кип'ячать 30 секунд, після чого хутко охолоджують у струмені води в водопроводі. Рівночасно так само обробляють 100 куб. см зразкового розчину. Обидва розчини по охолодженні доводять перевареною дистильованою водою до певного обсягу, наприклад, до 125 куб. см, переносять у трубки кольориметра й порівнюють барву.

Присутність лугуватих металів і магnezію (в 100-разовій кількості проти заліза) не шкодить реакції, але присутність

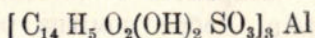
<sup>1)</sup> Жур. Р. Физ.-Хим. Общ. Часть Хим. Т. 46, 1914, стр. 1874.



алюмінію дуже знижує чутливість. Метода дає можливість визначити залізо з точністю до 0,5% при абсолютному вмісті його в течиві 0,1—1 мг.

### Визначення алюмінію за F. A. Atack'ом<sup>1)</sup>.

Метода основана на тому, що алюмінійні солі дають з алізарином (червоним) багряно-червону нерозчинну в ацетатній кислоті сіль зі складом:



Якісна проба. До 5 куб. см досліджуваного розчину, нейтрального або кислого, додають один куб. см процідженого 0,1% розчину продажного алізарину S, а потім додають амоніяку до з'явлення червоної барви. Після цього кип'ятять, охолоджують і підкислюють ацетатною кислотою. Коли червона барва не змінюється й зберігається, або коли випадає осад, то це означає, що алюміній є. Якщо є велика кількість заліза, то його затримують у течиві цитриноювою кислотою.

Кількісне визначення. До 5—20 куб. см досліджуваного хлоридного або сульфатного розчину додають 10 куб. см гліцерину й 5 куб. см 1% розчину алізарину S. Розводнюють водою, приміром, до 40 куб. см і частинно нейтралізують до легко лугуватої реакції амоніяком. За 5 хвилин додають розведеної ацетатної кислоти стільки, щоб барва більше не змінюлася. Обсяг течива доводять до 50 куб. см і порівнюють барву з барвою таким самим способом обробленого зразкового розчину соли алюмінію (з 0,005—0,05 мг Al). Шкідливому впливові присутнього Fe і Cr запобігають, додаючи нітрат до кислого розчину перед додаванням амоніяку.

### Визначення нітратів.

Метода основана на тому, що розчин нітрату від впливу дисульфофенолевої кислоти жовкне.

*Реактиви.* 1. Дисульфофенолева кислота: 3 г чистого кристалічного фенолю змішують з 37 г (20,1 куб. см)

<sup>1)</sup> F. A. Atack, Journ. Soc. Chem. Ind. 1915. V. 34, P. 936; реферат у Chem. Zn-bl, 1916, I, S. 176, Ztschr. f. anal. Chem. B. 48, 1914, S. 363.



сульфатної кислоти (пит. ваг. 1,84) і нагрівають 6 годин при  $100^{\circ}\text{C}$ ., ставлячи нещільно закриту склянку в окріп. Приготований таким способом реактив може викристалізуватися, особливо холодної доби. Тоді, щоб перевести його в розчин, треба нагрівати, а додавання води слід уникати.

2. Амоніак: Амоніак, пит. ваг. 0,9 розводять на половину водою.

3. Зразковий розчин нітрату: 0,1631 г хемічно чистого сухого  $\text{KNO}_3$  розчиняють у воді й доводять водою до 1 літра; беруть 100 куб. см цього міцного розчину й доводять до 1 літра. Останній розчин є зразковий і містить у собі 0,01 мг  $\text{NO}_3$  (або 0,00871 мг  $\text{N}_2\text{O}_5$ ) в 1 куб. см.

4. Зразковий кольориметричний розчин: 10 куб. см зразкового розчину (3) випаровують досуха в порцеляновій чашці на водяному нагрівнику; потім, обробивши його, як описано нижче, розводять до 100 куб. см. Міцність цього розчину: 1 частина  $\text{NO}_3$  (або 0,871 частин  $\text{N}_2\text{O}_5$ ) на мільйон.

*Хід аналізу.* 50 куб. см витяжки (або іншу кількість, зважаючи на кількість присутніх нітратів) випаровують досуха на водяному нагрівнику в порцеляновій чашці, здіймають чашку зараз таки, як тільки висохне її вміст, додають 1 куб. см дисульфосфенолевої кислоти й старанно розмішують закругленим кінцем скляної палички. По десятиох хвилинах додають із 15 куб. см води й амоніяку (2) до лугуватої реакції, після чого розчин доводять до 60 або 100 куб. см і порівнюють з зразковим кольориметричним розчином (4). Коли інтенсивність барви досліджуваного розчину дуже велика для безпосереднього порівнювання, то беруть певну його частину і розводять до певного обсягу. Якщо в розчині є в значній кількості хлориди, то хлор видаляють, додаючи срібла, що в ньому немає нітратної кислоти.

*Увага.* Останніми часами вищеописану методу кольориметричного визначання нітратів застосував був до природних вод Н. Славський (Гидрохимические материалы, т. 1, 1915, стор. 182—223) і до водяних витяжок—А. Лебедянцев (Тр. Шатиловской С.-х. Оп. Ст. 1915, № 1, Серия 1, Хим. Лаборатория, вип. 1).

Н. Славський на основі своїх дослідів приходять до висновків, що джерелом помилок за цією методою є: 1) Гідролітичні процеси, що відбуваються, коли випаровувати досліджувані води й висушувати їх сухі лишки на водяному нагрів-



нику; ці процеси виникають через присутність у водах солей міцних кислот таких основ: амонію, магнезію, заліза та алюмінію; цієї помилки можна уникнути, додаючи до випаровуваного течива потрібну кількість кальційного двогідрокарбонату; для визначення цієї кількості треба знати кількість в аналізованій воді зв'язаних  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CaO}$  та  $\text{MgO}$ . Коли кількість  $\text{CO}_2$  менша за кількість  $\text{CaO} + \text{MgO}$ , тоді вода містить у собі, крім карбонатів кальцію та магнезію, солі міцних кислот цих катіонів. Якщо при цьому обрахунок покаже, що кількості карбонату кальцію не вистачає на нейтралізацію всієї міцної кислоти, що вже може виділитися при гідролізі суми солей кальцію та магнезію й міцних кислот, то, щоб уникнути витрати нітратної кислоти при випаровуванні, треба додати до води зайвину кальційного двогідрокарбонату. 2) Побічні реакції, що постають, коли обробляти сухий лишок сульфофенолевым реактивом, у наслідок присутності у водах хлоридів (треба осаджувати хлор-йон дво-срібловим сульфатом), нітратів (їх вміст до 7—8 мг в літрі не впливає на результат), органічних речовин; у водах, дуже зачистених продуктами гнильного розпаду органічних речовин, метода дає знижені результати (до 30%) в залежності від кількості тих речовин. 3) Консистенція й величина сухого лишку; подібна до цементу консистенція сухого лишку (солі й магнезійний двогідроксид, основні солі й тригідроксиди заліза та алюмінію) заваджають тісному змішуванню лишку з сульфофенолевым реактивом; вміст у літрі досліджуваної води сухого лишку, що перевищує 1,2—1,5 г, може спричинитися до зниження одержаного результату.

Досліди А. Лебеядцева показують, що кислі водяні витяжки (кислотність не від  $\text{CO}_2$ !) для визначення нітратної кислоти треба нейтралізувати натрійним гідроксидом; кількість гідроксиду визначається попереду в окремій порції водяної витяжки після того, як із неї кип'ятінням видалено  $\text{CO}_2$ ; натрійний гідроксид повинен бути вільний від  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ . Коли в витяжці є шкідливі амонійні сполуки, то для усунення їхнього знижувального впливу на результати визначення нітратної кислоти до витяжки додають розчину двокалійного сульфату; потрібну кількість останнього встановлюють із практики. Оброблювати сухий лишок випаровуваних для аналізу порцій водяної витяжки треба в цілком тотожних умовах: чашки



з лишком повинні йти на оброблювання зовсім холодні; реактив треба додавати точно однаковими кількостями; обсяг води, доданої для розведення реактиву перед нейтралізацією, повинен бути завжди однаковий; треба старанно перемішувати реактив з сухим лишком.

Обидва названі дослідники рекомендують, готуючи сульфогенолевий реактив, кип'ятити сульфатну кислоту з фенолом у колбі, що в її корок уставлено довгу трубку.

Звертаємо увагу на те, що в роботі А. Лебедянцева наведено вичерпну літературу про методику кількісного визначення нітратної кислоти.

### Визначення нітритів.

#### 1-ша метода.

*Реактиви.* 1. Розчин сульфанілової кислоти: 0,5 г хемічно-чистої сульфанілової кислоти розчиняють у 150 куб. см ацетатної кислоти пит. ваг. 1,04.

2. Ацетатний розчин  $\alpha$ -нафтиламіну: 0,1г  $\alpha$ -нафтиламіну кип'ятять з 20 куб. см води і проціджують у 180 куб. см ацетатної кислоти пит. ваг. 1,04 крізь добре промиту бавовняну тканину.

3. Нітритний реактив: змішують рівні частини першого й другого розчину; суміш готують у невеликій кількості; коли суміш набере червоної барви, то це покаже на присутність нітритної кислоти; тоді суміш збовтують із цинковим порошком і відціжують.

4. Зразковий розчин натрійного нітриту: 0,0836 г хемічно-чистого  $\text{AgNO}_2$  розчиняють у воді; до розчину додають  $\text{NaCl}$  до тої пори, аж поки перестане випадати осад  $\text{AgCl}$ , розчин доводять до 250 куб. см, добре збовтують і лишають у темряві, щоб випав осад; 10 куб. см розводять до 100 куб. см водою, що не має в собі нітритів; розчин зберігають у щільно заткнутій пляшці в темряві; 1 куб. см його містить 0,01 мг  $\text{NO}_2$  (або 0,00826 мг  $\text{N}_2\text{O}_3$ ). Чистий срібловий нітрит готують, додаючи до концентрованого гарячого розчину сріблового нітрату (16 частин) концентрованого розчину калійного нітрату (10 частин); відділюють материцю підженням за допомогою смока; срібловий нітрит розчиняють у можливо малій кількості



гарячої води, дають розчинові охолонути і кристалічну масу відділяють вичавлюванням; скоренько висушують на водяному нагрівнику й зберігають у щільно заткнутій пляшці в темряві.

5. Зразковий кольориметричний розчин: 10 куб. см зразкового розчину (4) розводять приблизно до 80 куб. см, додають 16 куб. см реактиву (3) і доводять до 100 куб. см; розчин містить у собі 1 частину  $\text{NO}_2$  (або 0,826 частини  $\text{N}_2\text{O}_3$ ) на мільйон.

*Хід аналізу.* До 40 куб. см досліджуваного розчину (коли розчину беруть менше, то розводять приблизно до 40 куб. см) додають 8 куб. см нітритного реактиву (3) й доводять до 50 куб. см; в цей самий час готують зразковий кольориметричний розчин; по п'ятнадцятиох хвилинах стояння порівнюють інтенсивність червоної барви цих розчинів у кольориметрі.

## 2-га метода.

Визначення нітритів методом Ломбарда<sup>1)</sup>. Принцип методи такий: нітритний йон переводять на тропеолін Y (сіль 4-оксіазобензол-4'-сульфокислоти), що його розчин можна порівняти щодо забарвленості безпосередньо з розчинами двокалійного біхромату.

*Реактив.* Розпускають 1 грам сульфанілової кислоти при нагріванню в 100 куб. см насиченого розчину амонійного хлориду, потім додають до течива 1,5 г фенолю і 100 куб. см дво-нормальної хлоридної кислоти.

*Хід визначання.* До 50 куб. см досліджуваного розчину, що має в собі нітрит, додають 1 куб. см реактиву, лишають в спокої на чверть години, додають після цього амоніяку до лугуватої реакції й порівнюють барву з барвою 19 розчинів двокалійного біхромату, приготованих отак: готують спочатку 19 розчинів натрійного нітриту, розводячи розчин, що має 5 мг  $\text{NaNO}_2$  в одному літрі, так, щоб вийшла низка розчинів із вмістом  $\text{NaNO}_2$  мг на літр: 0,1 — 0,2 — 0,3 — 0,4 — 0,5 — 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; у кожному з них викликають барву, впливаючи на них вищевказаним реактивом так, як описано вище;

<sup>1)</sup> L o m b a r d. Bull. de la soc. chim. de France. T. XIII, 1913, ст. 304, реф. у Ztschr. f. anal. Chem. T. 53. 1914, ст. 135.



після цього готують 19 розчинів двокалійного біхромату так, щоб одержати скалю різної інтенсивності барви, цілком відповідну до барв 19-ох розчинів натрійного нітриту. Одержані розчини двокалійного біхромату в однакових завдовжки й завширшки скляних циліндрах, заткнуті корками, служать для порівнювання барви досліджуваного розчину.

Реактив добре зберігається; якщо його вживається рідко, то краще не додавати, готуючи, хлоридної кислоти, а розводити замість неї 100 куб. см дистильованої води; роблячи визначення, до 50 куб. см досліджуваного розчину додають 1 куб. см реактиву й 1 куб. см нормальної хлоридної кислоти.

За допомогою цієї методи визначається нітритна кислота при її вмісті, відповідному до 0,1—5,0 мг  $\text{NaNO}_2$  в літрі; при вищому вмісті треба розводити.

При вмісті меншому за 0,1 мг на літр треба застосувати кольориметричну методу Гріса (реактив сульфанілова кислота і  $\alpha$ -нафтиламін), що для неї найвища межа вмісту  $\text{NaNO}_2$  якраз є 0,1 мг на літр.

### **Визначення фосфатної кислоти способом Вудмена й Кейвена.**

*Реактиви.* 1. Вода без силіційного двооксиду.

2. Нітратна кислота пит. ваг. 1,07.

3. Розчин амонійного молібдату: 50 грамів хемічно-чистої соли розчиняють у воді, що не має в собі силіційного двооксиду, відціджують, коли треба, й розводять до одного літра; розчин треба зберігати в парафінованій посудині.

4. Зразковий розчин фосфату: розпускають 0,3771 г хемічно-чистого свіжо викристалізованого  $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  в воді, де немає силіційного двооксиду, й розводять до одного літра; розчин зберігають у парафінованій пляшці; один куб. см містить у собі 0,1 мг  $\text{PO}_4$  (або 0,0747 мг  $\text{P}_2\text{O}_5$ ).

5. Зразковий кольориметричний розчин: десять куб. см розчину (4) розводять приблизно до 80 куб. см водою, де немає силіційного двооксиду, додають десять куб. см нітратної кислоти (2) та вісім куб. см розчину двоамонійного молібдату (3) й доводять до 100 куб. см водою; по двадцятьох хвилинах розчин готовий для порівнювання; концентрація розчину—10 частин  $\text{PO}_4$  (або 7,47 частини  $\text{P}_2\text{O}_5$ ) на мільйон.



6. Цідильний папір: повинен бути без силіційного двооксиду; придатний № 589 або 590 Schleicher u. Schull, 5 см в поперечнику.

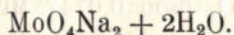
*Хід аналізу.* До певної кількості досліджуваного розчину додають 3 куб. см нітратної кислоти (2) й випаровують досуха в маленькій порцеляновій чашці і на водяному нагрівнику. Лишок нагрівають у шахві дві години при температурі кипіння води (вища або нижча температура непридатна). Сухий лишок виполіскують холодною водою, що не має в собі силіційного двооксиду, доти, доки набереться з 40 куб. см; переціджують тільки тоді, коли це потрібно. До розчину додають 5 куб. см нітратної кислоти (2) та 4 куб. см розчину двоамонійного молібдату й доводять обсяг до 50 куб. см. У цей самий час готують зразковий кольориметричний розчин (5) і через двадцять хвилин визначають відносну міцність обох розчинів.

Коли досліджуваний розчин має в собі багато вапна й магнезії, Veitch рекомендує в таких випадках випаровувати розчин двічі з нітратною кислотою й переціджувати після першого випарування. Після двогодинного нагрівання при 100°C. додають до лишку 5 куб. см нітратної кислоти, переціджують і промивають доти, доки назбирається з 45 куб. см відцідку. Потім додають до відцідку 4 куб. см розчину двоамонійного молібдату й доводять вміст до 50 куб. см.

### Визначення фосфатної кислоти методом Пуже і Шушак<sup>1)</sup>.

Принцип методи: при вмісті в 100 куб. см течива 0,01—0,05 мг  $P_2O_5$  витворюваний при описаних нижче умовах осаджування фосфомолібдат стрихніну дає течиво, що опалескує й має в кольориметрі жовто-цинамонову барву; інтенсивність цієї барви пропорціональна до вмісту фосфатної кислоти.

*Реактиви.* 1. Розчин двонатрійного молібдату



Продажна сіль не завжди відповідає своїм складом цій формулі, і це спричиняється до неточностей, отож реактив треба готувати так: розчинити 95 грамів молібдатної кислоти й 30 гра-

<sup>1)</sup> Пу же і Шу ша к. Колориметрическое определение фосфорной кислоты. Ж. Оп. Агр., т. X. 1909, стр. 129. Еще о колориметрическом определении кисл. Там же, т. XII, 1913, стр. 824.



мів сухого двонатрійного карбонату в 500—600 куб. см гарячої води; охолодити, додати 200 куб. см чистої нітратної кислоти (36° пит. ваг. 1,3325) і довести обсяг течива до 1000 куб. см.

2. Два грами нейтрального стрихнінового сульфату розчиняють у 90 куб. см гарячої дистильованої води; по охолодженні доводять обсяг водою до 100 куб. см.

3. Суміш реактивів 1 та 2. До 10 куб. см реактиву 1-го додають 1 куб. см реактиву 2-го, змішують і перециджують. Суміш при довшому стоянні псується, отже її приготують перед вживанням.

4. 35% нітратна кислота.

5. Зразковий розчин фосфатної кислоти. Розчиняють 0,1918 г хемічно-чистого калійного двогідрофосфату ( $\text{K}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7$ ) в 100 куб. см; 10 куб. см цього розчину розводять до 1000 куб. см; тоді в 1000 куб. см міститься 10 мг  $\text{P}_2\text{O}_5$ .

*Хід аналізу.* Кількість досліджуваної витяжки із вмістом  $\text{P}_2\text{O}_5$  від 0,1 до 0,5 мг випаровують на водяному нагрівнику досуха. Лишок обробляють на холоді 10 куб. см нітратної кислоти (4) на протязі 15—20 хвилин, перемішуючи від часу до часу. Перециджують у мірчу колбу (місткість 50 куб. см), наповнюють її приблизно до 47 куб. см, додають два куб. см реактиву 3 й енергійно збовтують. Розводнюють до 50 куб. см і знову перемішують. Можна приготувати не 50 куб. см, а 25 і навіть 12,5 куб. см (тоді додають нітратної кислоти 5 куб. см, а реактиву 1 куб. см), в цьому випадку можна визначити 0,005 мг  $\text{P}_2\text{O}_5$ . Приготовлене течиво лишають стояти не менше від 25 хвилин, а після цього порівнюють у кольориметрі його барву з барвою зразкового розчину. Остання розвивається так: у мірчій колбі на 50 куб. см місткості до 3 куб. см зразкового розчину (5) додають 10 куб. см нітратної кислоти (4), а потім води до 47 куб. см і перемішують. Після цього додають 2 куб. см реактиву (3), добре збовтують, доповнюють водою до 50 куб. см і знову збовтують. Постоявши 25 хвилин, зразковий розчин готовий для порівнювання з досліджуванним.

При кислотності течива в 3,7% силіційний двооксид не порушує пропорціональності між інтенсивністю барви та вмістом фосфатної кислоти. Присутність кальцію, магнезю, заліза, алюмінію, калію та натрію заваджає визначенню тільки тоді, як вміст сторонньої речовини величезний проти вмісту фосфатної кислоти;



так, вапно заваджає, коли його є в 20.000 разів більше, а залізо, коли його є в 1200 разів більше від  $P_2O_5$ .

### Нефелометричне визначення фосфатної кислоти методом Р. Kober'a і G. Egerer'a<sup>1)</sup>.

*Реактиви.* 1. Розчин двонатрійного молібдату. 1,5 грама соли розчиняють у 2,5 куб. см води; додають збовтуючи 10 куб. см  $HCl$  (1:1). Двонатрійний молібдат готують так: кип'ятять із годину 35,5 г молібдатної кислоти (без амоніяку) з 50 куб. см розчину  $NaOH$  (400 г 96% натрійного гідроксиду в одному літрі); додають води до 84 куб. см; коли двонатрійний молібдат розчиниться, додають кілька грамів чистого лояку, перемішують і переціджують. Відцідок випаровують досуха, лишок обробляють 40 куб. см 95% алькоголю, переціджують, промивають кілька разів таким самим алькоголем і висушують при  $50^\circ C$ .

2. Розчин стрихніну. Обробляють 2 г чистого сульфату стрихніну 80 куб. см води при  $90^\circ C$ . Як стрихнін розчиниться й розчин охолоне, доводять обсяг до 100 куб. см.

3. Хлоридна кислота (1:1). 50 куб. см  $HCl$  пит. ваг. 1,20 розводнюють до 100 куб. см; 24 куб. см її повинні відповідати 30 куб. см 0,5 н.  $Na_2CO_3$ .

4. Розчин для осаджування фосфатної кислоти. До розчину (1) додають 1 куб. см розчину (2), перемішують і лишають на ніч. Після підження (папір 575 або 58 $\mu$ ) течиво повинно бути цілком прозоре й безбарвне.

5. Зразковий розчин. 0,1 г  $KH_2PO_4$  розчиняють у двох літрах води; 100 куб. см цього розчину доводять водою до одного літра; цей зразковий розчин містить у собі 5 мг  $KH_2PO_4$  на літр.

*Хід аналізу.* До 30 куб. см витяжки додають 5 куб. см реактиву (4) й старанно перемішують; до одержаного течива помалу додають 10 куб. см розчину фосфату (дослідженого або зразкового); суміш перемішують обертовим рухом і дають 3 хвилини постояти; після цього її розглядають у нефелометрі. Із сучасних метод визначати  $P_2O_5$  ця метода найчутливіша; вона дає можливість визначити одну частину фосфатної кислоти в двох мільйонах частин води.

<sup>1)</sup> Journ. of Americ. Chem. Soc. 1915. P. 2373.



## Визначення силіційного двооксиду.

*Реактиви* ті самі, що в методі Вудмена й Кейвена для визначення фосфатної кислоти. 10 частин  $\text{PO}_4$  на мільйон зразкового кольориметричного розчину рівноварті барвою чотирьом частинам силіційного двооксиду на мільйон.

*Хід аналізу.* А. Фосфатну кислоту визначають за попередньою методою й результат виражається частинами  $\text{PO}_4$  на мільйон первісного розчину.

Б. Визначення силіційного двооксиду й фосфатної кислоти разом. Беруть певну кількість досліджуваного розчину—ця кількість залежить від його міцності—і розводять приблизно до 40 куб. см водою, що не має в собі силіційного двооксиду, додають 5 куб. см нітратної кислоти (6) та 4 куб. см двоамонійного молібдату (7) й доводять обсяг до 50 куб. см Через 20 хвилин порівнюють із зразковим кольориметричним розчином (9) і виражають результат числом частин  $\text{PO}_4$  на мільйон першого розчину. Обрахунок кількості силіційного двооксиду: коли результат першого визначення є А, а другого В, а шукана кількість силіційного двооксиду частинами  $\text{SiO}_2$  на мільйон— $x$ , то

$$B = A + \frac{x}{0,4}, \text{ отже } x = 0,4 (B - A).$$

## Визначення сульфатної кислоти.

*Реактиви.* 1. Барійний хромат. Додають розчин двокалійного хромату до гарячого розчину барійного двохлориду, доки течиво не пожовкне; осад промивають спочатку декантацією, а потім на цідилі водою, злегка підкисленою ацетатною кислотою; просушивши осад, розтирають його на порошок.

2. Хлоридна кислота, концентрована.

3. Розчин натрійного гідроксиду.

4. Зразковий розчин двокалійного біхромату; цю сіль очищують кристалізацією з гарячого розчину (під час кристалізації сильно перемішують); кристалічну масу вичавлюють і висушують при  $100\text{--}110^\circ\text{C}$ .; розчиняють 1,533 г соли в воді і розводять до одного літра; розчин не міняється, коли його бергати в пляшці з притертою затичкою; 1 куб. см його відповідає одному міліграмові  $\text{SO}_4$  (або 0,833 мг  $\text{SO}_3$ ).



*Хід аналізу.* 150—200 куб. см досліджуваного розчину наливають у відповідну посудину, додають 5—10 крапель хлоридної кислоти (2), 0,1—0,2 грама барійного хромату (1) і нагрівають на голому вогні до кипіння. Після повного охолодження додають натрійного гідроксиду (3) до тих пір, доки крапля течива не забарвить червоний лякмусовий папір злегка насиньо; значної зайвини NaOH треба уникати. Потім розчин переціджують на подвійне цідило; перші порції відцідку завжди будуть до деякої міри каламутні, отже їх відкидають і беруть тільки цілком прозоре течиво.

100 куб. см прозорого відцідку наливають у циліндер для порівнювання; у другий такий самий циліндер наливають сто куб. см води, додають декілька крапель NaOH і доливають з бюрети по краплі зразкового розчину двокалійного біхромату, доки барва в обох циліндрах не зрівняється; для точности, особливо коли прийшлося долити багато розчину  $K_2Cr_2O_7$ , треба досліджуване течиво довести дестильованою водою до обсягу зразкового кольориметричного розчину. Помноживши число куб. см розчину  $K_2Cr_2O_7$ , доданих до другого циліндра, на 10, одержимо число міліграмів  $SO_4$  на літр, або число частин  $SO_4$  на мільйон досліджуваного розчину (а помноживши на 8,33, одержимо число міліграмів  $SO_3$  на літр). Цей результат треба виправити на розчинність  $BaCrO_4$  при цих умовах, тобто, як знайдено, треба з одержаного результату відняти 8,2 (якщо результат виражається міліграмами  $SO_3$ , то треба відняти 6,9).

### Література про кольориметричні методи.

Вище описано кольориметричні методи, цілком пристосовані завдяки праці Bureau of Soils Департаменту Земельних Справ П.-А. С. Ш. до ґрунтових дослідів. Але, крім них, у літературі є багато інших метод визначати елементи, що входять також як складники і в ґрунти. Більшість цих метод розроблено для аналізу не ґрунтів, а інших матеріалів, отже безпосередньо без великих змін їх не можна застосувати для аналізу ґрунтів. А що застосування їх для аналізу ґрунтів дуже бажане, то ми думаємо, що не зайве буде, коли ми тут назвемо головніші літературні праці з цього питання.

Визначення азоту в ґрунті. Chouchak і Puget. Bull. Soc. Chim. de Fr. I. 1907, P. 1173.



Визначення калію. Morrell, J. Amer. Chem. Soc. 2 (1880), P. 145; Cameron and Failyer; там само, 25 (1903), P. 1063 (метода пристосована для аналізу ґрунтів).

Визначення мангану. Schmidt, J. Amer. Chem. Soc. 1910. P. 965. Schowalter. Zeitschr. f. Unter-Nahrung u. Genussmittel. 1913. B. 26. S. 104. Haas, там само, B. 25, S. 392. H. Lührig. Chem. Ztschr. 1914. S. 781.

Визначення заліза. L. Winkler, Ztschr. anal. Chem. 1902, S. 550. Schwenkenbecher, Deutsch. Arch. f. Klin. Med. 75, S. 481. Gregori, J. Chem. Soc. 1908, P. 98. Stokes and Cain, J. Amer. Chem. Soc. 1907. P. 409. Gothe, Ztschr. f. Unter-Nahr. und Genuss. 27. S. 676. O. Mayer, Chem. Ztschr. 1912. S. 522; Pharmaz. Ztschr. B. 59. P. 422.

Визначення титану. Wells, J. Amer. Chem. Soc. 1911. P. 504. Lenher u. Gromford, там само, 1913, P. 138; Chem. Ztsch. B. 36. S. 1072. Mecal, J. of Ind. and Eng. Chem. 1913. P. 735 і 872. Mellor (титані ванадій), Sprechsaal, 1913, S. 13.

Визначення нітритів. Geelmuyden, Ztschr. anal. Chem. 1903, S. 276. Richardson u. Hollings, J. Soc. Chem. ind. V. 22. P. 616.

Визначення нітратів. Noll, Zeitschr. angew. Chem. 1901. S. 1317. Andrews, J. Amer. Chem. Soc. 1904. P. 388. Richardson and Hollings, J. Soc. Chem. Ind. V. 22. P. 616. Syme, Frans, Am. Chem. Soc. Baltimore, 1908 і 1909. Silber, Zeitschr. f. Nahr. und Genuss. 1913, S. 282. E. Letts and F. Rea, J. Chem. Soc. London, V. 105, P. 1157.

Визначення фосфатної кислоти. Pagnul, Ang. Agron. 1899. S. 549. Veitch, J. Amer. Chem. Soc. 1903. P. 169. Hewitt, J. Amer. Chem. Soc. V. 27. P. 121. Estes, J. Amer. Chem. Soc. V. 31. P. 297. Passerini, Le Staz. sp. agr. ital. 1911, P. 5.

---



## РОЗДІЛ ВОСЬМИЙ.

### ДОСЛІДЖУВАННЯ ҐРУНТОВОГО РОЗЧИНУ.

Склад ґрунтового розчину почав цікавити агрономів з того часу, коли з'ясувалося значіння мінеральних речовин у поживі рослин і визначено було джерело, звідкіля рослини черпають ці речовини. До вивчення цього розчину намагалися були пі-дійти різними шляхами: вивчаючи концентрацію і склад речо-вин, витягнених із ґрунту різними розчинниками (чистою водою, водою з вуглецевим двооксидом, легкими дуже розведеними кислотами), вивчаючи дренажні води, витісняючи або виділяючи сам ґрунтовий розчин і досліджуючи одержане течиво й, нарешті, вивчаючи ґрунтовий розчин посередніми способами без попе-реднього виділення його з ґрунту.

На методу витяжок і на вивчення дренажних вод більшість дослідників дивилися тільки як на наближені способи вивчати ґрунтовий розчин, як на способи, що дозволяють скласти собі загальну уяву про цей розчин. Але в міру вивчення справи почала з'ясовуватися вся складність в явищах впливу води (й легких кислот) на ґрунт; ціла низка праць у цій царині з'ясувала, що результат впливу води на ґрунт залежить від дуже багатьох обставин (від відношення між масами ґрунту й води, від тривалости й від способу впливу, від температури тощо); наблизити ці умовини при витяжках до умовин, коли ґрунтова волога впливає на ґрунт, з багатьох причин виявилось неможливим. До цього треба додати ще те, що на склад ґрун-тового розчину має величезний вплив і сила поверхневого на-тягу. Обрахувати цей вплив кількістю й визначити, як і на-скільки капілярні сили змінюють склад і концентрацію ґрунто-вого розчину, ми не маємо спромоги. Все це разом показує, чому й ці скромні надії, що покладали були на витяжки та дре-



нажні води, як на засіб до вивчення ґрунтового розчину, не справдилися.

Якщо облишити витяжки й дренажні води, то, крім них, всі методи, що є в нас для вивчення ґрунтового розчину, можна розбити на дві групи: 1) методи виділення ґрунтового розчину й вивчення властивостей виділеного розчину; 2) методи вивчення властивостей ґрунтового розчину без попереднього виділення його з ґрунту.

### **Методи виділення з ґрунту ґрунтового розчину й методи вивчення виділеного течива.**

Про методи вивчення виділеного з ґрунту ґрунтового розчину тут не будемо говорити: розуміється, це ті самі методи, що існують взагалі для досліджування течив і частково для водяних витяжок; центром ваги метод цієї групи буде методика виділювання з ґрунту ґрунтових розчинів; а раз такий розчин відділено від твердої фази і одержано в достатній кількості, то дослідити його не становить ніяких особливих труднощів.

Щоб ясно уявити собі, які вимоги мусить задовольняти будь-яка метода виділювання ґрунтового розчину, треба пам'ятати, що течна фаза ґрунту при всякому відсотку вологости становить собою, щодо концентрації розчинених у ній речовин, неоднорідне середовище. У наслідок присутности в твердій фазі ґрунту часток мінерального, органічного і мінерально-органічного походження у дрібно-розпорошеному стані, розчинені в ґрунтовій волозі речовини зазнають додатнього або від'ємного вбирання (абсорбції), їх концентрація підвищується або знижується, і те й те в тій чи тій мірі в залежності від їхньої природи. Отож, ґрунтовий розчин, щодо концентрації розчинених речовин, просторово неоднорідний, і міра цієї неоднорідности для різних речовин може бути неоднакова. Відсіля виходить насамперед те, що навіть найідеальніший спосіб витіснити ґрунтовий розчин може дати тільки течиво, що своїм кількісним та якісним складом становить пересічний ґрунтовий розчин, відповідний до умовин того моменту, коли він виділявся з ґрунту. Проте, само собою розуміється, щоб витіснене течиво справді становило цей пересічний розчин, треба



з ґрунту видалити всю течну фазу, що є в ньому, бо залишена, хоч би навіть дуже невеличка, частина ґрунтового розчину може бути якраз найконцентрованіша, або навпаки, найменше концентрована його частина; тим самим невиділення всього розчину з ґрунту може дуже відбитися на пересічному складі виділеної частини і зробити його відмінним від пересічного складу розчину всього ґрунту. Можна з певністю стверджувати, що ніяка з відомих метод виділяти ґрунтовий розчин не гарантує нам того, що при ній цю неодмінну умову виділення пересічного складу ґрунтового розчину додержується. А взагалі треба відзначити, що найслабший пункт цього питання про методи виділювання ґрунтового розчину є те, що ми не маємо способів перевірити одержані тією чи тією методою результати й установити межі відхилення, властиві цій методи. Теоретичні відомості в нас у цій царині недостатні для цього, а основної методи, хоч би й дуже складної, але надійної цілком, ми не маємо.

Переходжу до опису окремих метод виділювання.

#### Метода Т. Шлезінґ'а.

Оскільки нам відомо, це є перша в часі з метод, які ми маємо досі<sup>1)</sup>. Полягає вона ось у чому: ґрунт насипають у циліндер з сітчастим дном, покритим цідильним папером. Поволі штучно зрошують його згори штучним дощем. Те течиво, що витікає з ґрунту, збирають і беруть на аналіз. За вказівками Шлезінґ'а при 15 відсотках вологи вдається виділити з чверть розчину, що є в ґрунті, в незміненому стані. Автор доводить придатність своєї методи витісненням із піску з розчином натрійного хлориду незміненого концентрацією розчину; на 200 куб. см розчину натрійного хлориду, що був у 1,2 кг піску, було виділено 150 куб. см течива такої самої концентрації, як і в доданому до піску розчині натрійного хлориду. Ясно, що таким шляхом Шлезінґ не довів придатності своєї методи до ґрунту взагалі: пісок є середовище настільки ґрубо дисперсне, що з'явища абсорбції в ньому не можуть грати особливо помітної ролі; крім того, в його досліді пісок був у стані, близькому до

<sup>1)</sup> Th. Schloesing. Sur l'analyse des principes salubres de la terre végétale. Compt. Ren. de l'Ac. des Sc. 1866. V. 63. P. 1007.



повної вологості. Безсумнівно, що з ґрунту можна при такому стані методом Шлезінґа виділити певну частину ґрунтового розчину в незмінному стані. Але, поперше, це можна зробити тільки тоді, коли ґрунтова вологість є близька до повної вологості; а подруге, і в цьому разі виділяється і збирається далеко не весь ґрунтовий розчин, отож одержується течиво, що своїм складом може бути дуже відмінне від пересічного складу ґрунтового розчину.

#### Метода Іщерекова <sup>1)</sup>.

У скляну трубку, що її нижній кінець зав'язано густим полотном, насипають ґрунт з бажаною вологістю; ґрунтовий розчин виділяють винним спиртом (95—96%); спирту наливають стільки, щоб на поверхні ґрунту в трубці витворився шар такий завтовшки, щоб можна було витіснити з ґрунту потрібну кількість розчину. Метода Іщерекова має ту велику перевагу перед методом Шлезінґа, що є повна можливість контролювати, чи змішалася витісняльне течиво з виділюваним ґрунтовим розчином, чи ні. Але й цей спосіб не дає можливості виділити весь ґрунтовий розчин. Досліди самого автора методи показують, що певна кількість зібраних порцій виділюваного ґрунтового розчину мають однакову концентрацію, а потім починає йти каламутне течиво, далі знову прозоре, і всі вони мають у собі спирт та розчинені речовини з ґрунтового розчину.

#### Метода фан-Зухтелена <sup>2)</sup>.

Витіснення роблять парафіною олією. В бухнерівську лійку-цідило кладуть тоненький шар добре вимитого азбесту, а потім шар середньої вологості досліджуваного ґрунту; на ґрунт наливають шар парафінової олії так, щоб він покрив усю поверхню ґрунту, й переціджують під зменшеним тиском.

#### Центрофугальна метода Л. Бріґа і Мак Лейна <sup>3)</sup>.

Бріґ запропонував був спосіб виділяти розчин з вологого ґрунту за допомогою центрофуги. Для цього він разом із Мак-

<sup>1)</sup> В. Ищереков. Получение почвенного раствора в неизменном состоянии. Ж. Оп. Agr. т. VIII. 1907. Стр. 147.

<sup>2)</sup> F. H. Van Suchtelen, Methode zur Gewinnung der natürlichen Bodenlösung, Journ. f. Landw. B. 60. 1912. S. 369. Див. також: Morgan, Michigan Board of Agric. Reports, 1913, P. 149 і 1914, P. 210.

<sup>3)</sup> Див.: Bull. № 22, стор. 16. Bur. of Soils U. S. Dep. of Agric. 1903; Bull. № 31, Bur. of Soils, 1906, ст. 16.



Лейном сконструювали центрофугу, що складалася з трьох концентричних циліндрів. Стінки середнього циліндра продірковано дрібними дірочками. Ґрунт містять поміж стінками середнього і внутрішнього циліндра. Система цих циліндрів обертається навколо спільної осі з швидкістю 8000 обертів на хвилину. Ґрунтова волога під час центрофугування переходить крізь дірки в стінках середнього циліндра в простір між цими стінками і стінками зовнішнього циліндра. Цим способом, як кажуть автори, можна виділити з ґрунту воду, що є в ґрунті понад оптимальну для рослин вологість. Отож, цілком зрозуміло, метода ця ніяк не дає пересічного ґрунтового розчину.

#### Емульсійна метода виділення А. Шмука<sup>1)</sup>.

Принцип методи такий: ґрунт змішують з таким течивом, що: 1) добре його змочує, 2) хемічно індиферентне до ґрунту і 3) дає з ґрунтовим розчином емульсію, що її легко можна розділити. За вказівками автора методи цим умовам відповідає вазелінова олія. Одержують емульсію так: відсіпку ґрунту вагою з 1 кілограм у великій порцеляновій чашці обливають ступнево невеликими порціями (20—40 куб. см) вазелінової олії. Після кожного додавання треба вміст чашки довго й старанно перемішувати дерев'яним товкачиком доти, доки ґрунт цілком не вбере олію. Багато важить те, щоб кожну грудку було старанно перемішано й розітерто. Олію додають до тієї пори, доки ґрунт цілковито обматиться, що видно дуже добре з зовнішнього вигляду ґрунту. Дуже корисно робити цю операцію, охолоджуючи вміст чашки снігом або льодом до температури + 3°.

Обматений ґрунт лишають у спокої на 15—20 хвилин, а потім переносять у чистий полотняний мішок. Мішок кладуть у малий ручний гніт і вичавлюють емульсію; тиск ступнево збільшується; спочатку, звичайно, виділюється чиста олія, потім олія, що має в собі вже ґрунтовий розчин в виді непрозорої емульсії, а наприкінці знову чиста олія. Зібрану таким чином у чашку олію з ґрунтовим розчином переносять у пробівки центрофуги, де легким центрофугуванням відділяють розчин від олії і від присутніх інколи твердих часток ґрунту.

<sup>1)</sup> Цитую за рукописом: А. Шмук, Почвенный раствор; емульсионный метод выделения.



А вже остаточно відділяють розчин від олії, переціджуючи його на паперове підило, змочене ґрунтовим розчином.

Для кожного ґрунту є найнижча межа його вологости, що нижче за неї цим способом не можна одержати розчину (для глинястих ґрунтів 15—16<sup>0</sup>/<sub>0</sub>, для піску 2—4<sup>0</sup>/<sub>0</sub>).

Автор, наводячи цілий ряд чисел, показує, що його метою неможливо виділити з ґрунту весь ґрунтовий розчин. У ґрунті завжди, на думку автора, лишається частина ґрунтового розчину, що є там у молекулярній залежності. Отже, й ця метода виділяти ґрунтовий розчин має ту саму спільну хибу, що про неї я говорив вище. Проте, вона має все ж таки перевагу перед усіма вище описаними, отож бажано було б усебічно дослідити її.

### Посередні способи визначення концентрації ґрунтового розчину.

Спроби виробити методи виділяння ґрунтового розчину в незміненому стані не дали й досі ще позитивних наслідків. Частина з запропонованих метод зовсім не відповідає своєму призначенню, а останні ще не досліджено настільки, щоб їх можна було вважати за задовільні. Тому, зрозуміло, робиться різні спроби підійти хоч би до часткового розв'язання цього важливого питання про ґрунтові розчини іншим шляхом, що дозволяв би скласти більш-менш поправну уяву, хоч би тільки про загальну концентрацію ґрунтового розчину. Таких метод посереднього визначення загальної концентрації розчинених у ґрунтовій волозі речовин є досі дві.

Визначення концентрації ґрунтового розчину, міряючи опір, що становить ґрунт електричному струмові.

1897 року Ґрунтове Бюро Департаменту Зем. Справ П.-А. С. Ш. зробило спробу застосувати мірвання електропровідности ґрунту до визначення температур ґрунту, вологости ґрунту та концентрації ґрунтового розчину<sup>1)</sup>, основувшись на тому, що

<sup>1)</sup> 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. № 8, 1897.



електропровідність розчину або обернена їй величина, тобто опір розчину залежить: 1) від кількості розчинника, 2) від кількості розчиненої речовини й 3) від температури розчину. Отож, коли зміряти опір розчину, то, знаючи дві з указаних трьох величин, можна визначити кількість соли в розчині. Метода ця полягає ось у чому:

За допомогою Вітстонового містка міряють опір електричному струмові двох однакових на вагу кількостей ґрунту, додавши задалегідь до одної з тих ґрунтових відсіпок дистильованої води до бажаної вологости, а до другої таку саму на обсяг кількість розчину якоїбудь соли з визначеною вже задалегідь концентрацією (звичайно  $\frac{1}{40}$  норм. розчину натрійного хлориду). Нехай у першому випадку вміст соли в узятій відсіпці ґрунту буде  $x$ , а опір— $R_1$ ; у другому випадку відповідно до першого буде  $x + s$  (де  $s$  буде кількість доданого натрійного хлориду) і  $R_2$ ; якщо температура при обох вимірах була однакою (в протилежному разі зводять опір до спільної температури, користуючися з таблиць), то на основі закону, що величина опору в розчині є обернено пропорціональна до вмісту соли, будемо мати:

$$x : x + s = R_2 : R_1,$$

звідки

$$x = s \cdot \frac{R_2}{R_1 - R_2}.$$

Автори методи спочатку покладали великі надії на неї, бо думали, що за допомогою її можна буде хутко визначити загальну концентрацію ґрунтового розчину при абиякій вологості ґрунту. Проте, як методу вивчили ближче, виявилось, що результати цієї методи бувають незадовільні, бо опір розчину залежить також і від присутности твердих часток ґрунту й, зокрема, від ще різних складових частин його (гумус); тим то саме Ґрунтове Бюро Деп. Зем. Справ Сп. Шт. Півн. Ам. вважає за потрібне значно обмежити царину застосовування цієї методи <sup>1)</sup>.

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. Переклад у „Почвоведение“, 1899, № 4, ст. 239.

<sup>1)</sup> 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. Наведено дуже докладний опис з рисунками апарату.



Докладне теоретичне й практичне дослідження цієї „електричної“ методи визначення концентрації ґрунтового розчину<sup>1)</sup> показує, що більш-менш певних даних про ґрунтові розчини ця метода дати не може; окрім тих неточностей, що виникають через відсутність точної пропорціональності між електропровідністю і вмістом соли, поза увагою цієї методи зовсім лишаються речовини ґрунтового розчину, що є в ґрунті в колоїдальному розчиненні (наприклад, розчинні органічні речовини, колоїдально розчинені  $\text{SiO}_2$ , колоїдально розчинені тригідроксиди алюмінію та заліза); тим то ця метода дає для ґрунтових розчинів солонців дуже низькі дані тоді, як речовин, розчинених у ґрунтовій волозі цих ґрунтів (головно колоїдально), є порівнюючи багато. Проте, не вважаючи на всі ці хиби, метода ця може бути дуже корисна, але не для вивчення ґрунтового розчину, а, наприклад, для орієнтації при досліджуванні комплексних ґрунтів з солонцюватими та солонцевими відмінами. Метода ця дає можливість тут таки на полі дуже хутко вирішати, чи засолений ґрунт, чи ні, і в якій приблизно мірі. Для цього треба мати похідний прилад для визначення опору та дистильовану воду. Досліджуваний ґрунт відволожують до насичення водою, наповнюють нею скриньку для міряння опору і виміряють опір та температуру; на основі таблиць, наведених у вищезгаданому Bull. № 61, визначають концентрацію розчинних солей.

#### Кріоскопічна метода визначати концентрацію ґрунтового розчину<sup>2)</sup>.

G. Vouyoucos і M. Mac Cool застосували спосіб визначати точку замерзання ґрунтового розчину без попереднього виділення його з ґрунту, щоб виміряти концентрацію ґрунтового розчину. Ця метода, на думку авторів, розв'язує справу про визначання концентрації.

*Опис приладу.* Авторів прилад є трохи змінений прилад Бекмана. Термометрична скаля має тільки  $5,86^\circ \text{C}$ .

1) К. Гедройц. Электрический метод Whitney'я и Means'a для определения солонцеватости почв. Ж. Оп. Агр., т. I, 1900 г., стр. 21.

2) G. J. Vouyoucosa. M. M. Mac Cool. The freezing 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.



Кожен градус поділено на 100 частин; у термометра є пара еочок (лінз), і за допомогою їх можна відлічити поділку до  $0,001^{\circ}$  С. Термометра вставляють через отвір кавчукової затички в пробівку А завдовжки 9 см і з поперечником 2,5 см; у цю пробівку насипають досліджуваний ґрунт. Пробівку за допомогою кавчукової трубки вставляють у другу пробівку В, 15 см завдовжки й 4 см в поперечнику; ця пробівка захищає ґрунт від скорого охолодження. Пробівку В вставляють у скляну банку, де є охолодна суміш (товчений лід з невеликою кількістю води і з достатньою кількістю натрійного хлориду для зниження температури, приміром, до  $4,5^{\circ}$ ). Скляний слоїк міститься в дерев'яній скриньці; промежок між ними заповнюється ексцельзіором.

*Хід визначання.* Термометра зроблено так, щоб у чистому льоду з дистильованою водою кінець живосрібного стовпчика приходився в верхній частині скалі. Визначають положення  $0^{\circ}$  на скалі, спостерігаючи точку замерзання дистильованої води, а зниження точки замерзання ґрунтом вираховують з різниці між прочитами на скалі, відповідними до точки замерзання дистильованої води і точки замерзання ґрунтового розчину в ґрунті. Точку замерзання ґрунту визначають так: вміщують колонку ґрунту завдовжки 2,5 см у пробівку А й зануряють усю кульку термометра в ґрунт; пробівку А вставляють у пробівку В, а все разом вставляють у банку з охолодною сумішшю. Коли температура спаде, приміром, до  $1^{\circ}$  нижче за температуру, відповідну до точки замерзання ґрунту, тобто відбудеться велике переохолодження, лівою рукою беруть за верхню частину пробівки з ґрунтом і таким способом придержують її, а правою рукою рухають або крутять термометра в ґрунті доти, доки живе срібло не почне підноситися; піднесення відбувається до певного моменту, після чого спиняється; на цій висоті стовпчик живого срібла задержується деякий час, а потім починає знову спадати. Найвища досягнена температура відповідає точці замерзання ґрунту.

Автори доводять, що визначати так депресію точки замерзання ґрунтового розчину в ґрунті дуже легко, навіть багато легше, ніж у чистих розчинах. Стверднення маси можна сконстатувати вже тоді, коли переохолодження дійде тільки до  $0,3^{\circ}$  С.



Зниження точки замерзання можна визначати так при максимальному вмісті води в ґрунті, як і при дуже низькому вмісті вологи. Можливо, що мінімум вмісту води для цього визначення повинен бути тільки небагато вищий від сучинника в'янення рослин; у кварцовому піску, наприклад, це визначення можливе ще й тоді, коли вміст води в ньому досягає тільки 0,7%. За вісім годин можна зробити тридцять окремих визначень.

Щоб вирахувати концентрацію ґрунтового розчину на основі депресії точки замерзання, автори робили так: велику кількість ґрунту змішували з маленькою порівнюючи кількістю води; витяжку відціджували; в одній її порції визначали депресію точки замерзання, а в другій випаровуванням, висушуванням і важенням визначали кількість сухого лишку; на основі цих даних визначали концентрацію розчину в частинах на мільйон, відповідну до точки зниження замерзання кожного ґрунту. Такі витяжки робилося з трьох ґрунтів: глини, суглинку й торфу. При цьому знайдено обрахунками, що вміст у витяжці 100 частин сухої речовини на мільйон частин розчину відповідає зниженню точки замерзання в глині на  $0,0031^{\circ}$ , в суглинку на  $0,0030^{\circ}$  і в торфі на  $0,0031^{\circ}$  С., тобто однакова концентрація водяної витяжки в цих трьох різних типів ґрунту спричиняється майже до однакового зниження точки замерзання. Тому автори користувалися для своїх обрахунків з однієї пересічної величини.

Величину осмотичного тиску ґрунтового розчину автори виводять за формулою  $p=12,06d-0,21d^2$ , де  $p$ —осмотичний тиск на атмосфері,  $d$ —зниження точки замерзання сотими частинами градуса<sup>1)</sup>.

Указаним способом автори зробили багато визначень для різних ґрунтів при двох різних вологостях. Між іншим вони знайшли, що для дуже піщаних ґрунтів і для кварцового піску зниження точки замерзання майже обернено пропорціональне до вмісту води. Отож для кварцового піску:

% вологости	Депресія	Їх добуток
1,5	0,070	0,105
3,7	0,026	0,096
7,5	0,012	0,092
15,0	0,007	0,105

<sup>1)</sup> Про те, як вираховувати величину осмотичного тиску із зниження точки замерзання, дивись: М. Левальт-Езерскій, Об осмотическом давлении почвенных растворов. Ж. Оп. Agr. Т. XXI, 1920, стр. 1.



Не те виходить для решти ґрунтів: тут величина депресії спадає значно швидше проти того, як зростає вологість; для визначення залежності між цими двома величинами автори досліджували чотири ґрунти при різних вологостях; результат показав, що від збільшування вологости в арифметичній прогресії величина депресії точки замерзання зменшується в геометричній прогресії. Дані обрахунку досить близько підходять до даних, одержаних з експерименту.

Одержану залежність автори виражають формулою  $D=AR^{n-1}$ , де  $D$ —взагалі зниження точки замерзання ґрунту,  $A$ —зниження, одержане при найбільшій вологості,  $R$ —відношення між величинами якогось зниження (крім першого) і переднішого за нього, а  $n$ —число визначуваних знижень. Знаючи депресію при двох будь-яких вологостях ґрунту, можна вирахувати їх величини для інших величин.

Відзначимо, що ця метода так само, як і метода визначення концентрації ґрунтового розчину мірванням опору, дає для деяких ґрунтів дуже чудні результати, а саме—із збільшенням вологости кількість розчинених солей у ґрунтовому розчині, що є в 100 грамах ґрунту, знижується; обставина, що рішуче заперечує все те, що ми знаємо про вплив води на ґрунт; і це змушує нас обережно ставитися до обох цих метод.

Кріоскопічна метода так само, як і електрична, не може обрховувати колоїдально розчинених речовин ґрунтового розчину.



## РОЗДІЛ ДЕВ'ЯТИЙ.

### ДОСЛІДЖЕННЯ ПОТРЕБИ ВАПНУВАТИ ҐРУНТ.

Наші досліди показали, що декотрі ґрунти можуть мати в своєму мінеральному та органічному вбирному комплексі („цеолітова“ й „гуматна“ частини ґрунту) водневий йон в увібраному стані. Цей водневий йон, не вважаючи на нерозчинність у воді комплексу, що його увібрав, має здатність, як і всі інші увібрані катіони цього комплексу, до енергійної виміни на будь-які основи солей, що є в ґрунтовому розчині. У наслідок такої виміни в ґрунтовому розчині утворюється кислота аніонів тих солей, що з ними відбувалася взаємна виміна. Такі ґрунти, „ненасичені основами“, можуть у деяких відомих умовах (наприклад, коли внести в ґрунт штучні угноєння) мати дуже кислі ґрунтові розчини і становити собою мало придатне середовище для культури сільсько-господарських рослин. Але й окрім цього, ґрунти, що містять у собі ненасичені сполуки в колоїдальному роздібненні, повинні безпосередньо шкідливо впливати на кореневу систему рослин, вимінюючи свій водневий йон на основи солей, що є в поверхневих клітинах корінцевих волосків. Щоб цілком уникнути можливості витворювання вільних кислот у ґрунтовому розчині таких ґрунтів, треба весь увібраний водень, що є в них, змінити на будь-яку основу. Із практичних причин найпридатніший до такої виміни є катіон кальцію, а з його сполук — люсоване вапно й кальційний карбонат. На другому місці можна поставити катіон магнезійу в виді цих самих сполук; на другому місці — тому, що катіон кальцію в увібраному ґрунтом стані не тільки поліпшує ґрунти, витісняючи увібраний водень, — цього можна досягти й катіоном магнезійу, — але ще й через те, що ґрунт, завдяки вапну, набуває фізичних властивостей кращих, ніж тоді, коли водень замінити на магнезій.



*додати*

Із сполук кальцію та магнезiю приходитьcя спинятися на їх гiдроксидах та карбонатах, головнo, як на найдешевшoму матерiалi, а потiм ще й тому, що продуктом вимiни з водневим йоном ненасиченого основами ґрунту в цьому разi буде або iндиферентне тiло — вода, або нешкiдливий для рослин, а ще навить пожиточний для пiдвищення врожайности ґрунту леткий вуглецевий двооксид.

Окрiм зниження ненасичености ґрунту основами, вапнування та мергелювання ґрунту спричиняється до неутралiзацiї тих вiльних i воднорозчинних органiчних кислот, що можуть iснувати в ґрунтовому розчинi рiзних ґрунтiв. Проте, треба мати на увазi, що кiлькiсть таких кислот у ґрунтах мiзерна проти кiлькостi можливого в них вiсту водневого йона в увiбраному станi. Коли кiлькiсть того й того виразити еквiвалентами СаО, потрiбного для неутралiзацiї вiльних кислот, що мiстяться в 100 грамах ґрунту, i для видалення зi 100 грамiв ґрунту можливого вiсту увiбраного в ньому водню, то в першому разi одержимо сотi, а може навить i тисячнi частини грама, а в другому разi кiлькiсть потрiбного вапна може досягнути навить одного грама. Ще помiтнiше буде видно цю рiзницю в потребi ґрунту в вапнi для неутралiзацiї вiльних кислот i кислих солей, що можуть бути в ґрунтовому розчинi, i для неутралiзацiї ґрунтових ненасичених сполук, що не розчиняються в водi, коли цi данi перерахувати на гектар землi при шаровi землi завтовшки 18 см: у першому разi це буде 25 до 250 кг СаО, а в другому разi—до 25.000 кг.

Отож, коли мова мовиться про те, чи потрiбно ґрунтовi вапно для знищення кислих властивостей ґрунту, то, як показують дослiдження ненасичености ґрунту основами, справу зводиться до витiснення з ґрунту водневого йона в увiбраному станi, що є в ґрунтi в його вбирному нерозчинному алюмо-силікатному й гуматному комплексi. Тим то методика визначення потреби ґрунту в вапнi, як у неутралiзацiйнiй речовинi, зводиться до питання про визначення величини ненасичености ґрунту основами, тобто вiсту в ґрунтi водневого йона в увiбраному станi. Та метода, що ми їi дали (дивись стор. 120) для цього, є разом iз тим i основна метода визначати потрiбнiсть ґрунту в вапнi, як неутралiзаторi. Далi ми опишемо запропонованi до цього часу методи, що мають цю саму мету. Проте,



міру придатності цих метод автори їх не могли з'ясувати, бо саме завдання не цілком визначене, а до того ще немає основної обґрунтованої теоретично методи для порівнювання. Деякі з цих метод технічно дуже прості, і тому цілковито заслуговують на те, щоб ґрунтовно перевірити їх.

Вапнування не тільки неутралізує ґрунт, але також поліпшує фізичні властивості ґрунту. На цьому питанні ми спинимося пізніше, описавши попереду методи визначання потреби ґрунту в вапні, як неутралізаторі.

### Методи визначання потреби ґрунту в вапні, як неутралізаційній речовині.

Метода визначати потребу ґрунту в вапні за вмістом у ньому водневого йона в увібраному стані.

Описаний раніше (на стор. 130) спосіб визначати ненасиченість ґрунту основами, або вміст у ґрунті водневого йона, здатного вимінюватися на інші катіони, в разі з тим, як ми вже вказували раніше, спосіб облічувати кількість Са (або СаО, або СаСО<sub>3</sub>), теоретично потрібну для цілковитого заміщення водневого йона. Щоб обчислити цю кількість, треба знайдений відсотковий вміст у ґрунті водневого йона помножити, перераховуючи на Са, на 20, перераховуючи на СаО, — на 25, а перераховуючи на СаСО<sub>3</sub>, — на 50.

Щоб визначити теоретичну норму вапнування на одиницю площі, наприклад, на гектар, треба вираховане число перерахувати зі 100 грамів на весь шар ґрунту на гектарі такий завтовшки, на яку глибину хочеться знищити кислотність. При цьому в круглих цифрах, — коли прийняти обсягову вагу за 1,2, — можна вважати, що 1% якогось тіла в ґрунті відповідає 25.000 кг цього тіла на гектар у шарі завтовшки 18 см.

#### Метода Тейка <sup>1)</sup>.

У колбу насипають м'якороздрібнений свіжий торф'яний ґрунт і доливають 100—200 куб. см води. Колбу затикають кавчуковою затичкою з двома отворами. Крізь один отвір проходить трубка, призначена для відводу газів; вона кінчається

<sup>1)</sup> T a c k e. Ueber die Bestimmung der freien Humussäuren im Moorboden. Chem. Zeitschr. 1897, I, стор. 174.



в колбі зараз таки врівень із затичкою. Крізь другий отвір проходить газопровідна трубка; її кінець в середині колби повинен входити в течиво, отож, відповідно до цього має бути трубка завдовжки. Ця друга трубка по виході з колби повинна розгалужуватися: її сторчковий відгалузок служить для введення в колбу збовтаної крейди, а поземим відгалузком злучається колбу з приладом, де виділяється водень (між цим приладом і колбою встановлено дві промивні склянки з сульфатною кислотою та калійним гідроксидом). Газовідвідну трубку злучено кавчуком зі скляною витягнутою з другого кінця трубкою, на яку надіто кавчукову затичку. За допомогою цієї затички газовідвідну трубку злучають із Петенкоферівською вбирною трубкою так, щоб кінець скляної трубки був занурений у течиві. На другий кінець Петенкоферівської трубки надівають кавчукову трубку, що кінчається короткою скляною трубкою, вставленою в склянку з водою.

Визначають кислотність так: колбу з відсипкою ґрунту і з дистильованою водою затикають описаною вище затичкою, поземе коліно газопровідної трубки злучають з апаратом, що виділяє водень, і пропускають крізь колбу на протязі однієї години водень, не злучаючи колби з Петенкоферівською трубкою і заткнувши отвір сторчового коліна газопровідної трубки кавчуковою затичкою з затискачем.

Через годину колбу злучають із Петенкоферівською трубкою, куди налито 100 куб. см 0,2 або 0,1 норм. розчину натрійного гідроксиду. Через сторчове коліно трубки вводять в колбу збовтану в воді крейду і, часто збовтуючи колбу, перепускають повільно крізь неї протягом найменше трьох годин струмину водню. Струмину регулюють гвинтовим затискачем на кавчуковій трубці, що злучає колбу з апаратом для водню, а також більше або менше зануряючи в слоїку з водою трубку, злучену з заднім кінцем Петенкоферівської трубки. Після цього переносять вміст із Петенкоферівської трубки в відповідну посудину, при чому беруть розчин від того, щоб він не набрався з повітря вуглецевого двооксиду. Перенісши, визначають вміст вільного натрійного гідроксиду, титруючи 0,2 або 0,1 норм. хлоридною кислотою за вказівками Вінклерівської методи (додаючи до титруваного течива хемічно-чистого барійного двохлориду і вживаючи, як індикатора, феноль-фталеїну),



не відділяючи осаду барійного карбонату. Таким самим способом визначають вміст вільного натрійного гідроксиду, що сполучився з вуглецевим двооксидом, виділеним із кальційного карбонату від впливу на нього органічних кислот ґрунту. Відділя визначають кислоти ґрунту й виражають її  $\text{CO}_2$  або  $\text{CaCO}_3$ .

#### Метода Тейка, змінена в Сільсько-Господарській Хемічній Лябораторії.

Описану вище методу Тейк виробив був для торфових дуже кислих ґрунтів. Спроба сільсько-господарської хемічної лябораторії пристосувати цю методу в первіснім її вигляді для дослідження попільнякових ґрунтів показала, що для дослідів мало кислих ґрунтів ця метода не дає постійних результатів; рівнобіжні визначення однаковісіньких ґрунтів давали цілком різні цифри. Дещо змінивши, цілком усунено ці хибні методи. Кожне визначення роблять не в одному приладі Тейка, а в двох. При цьому крейду дають тільки в один прилад. Другий прилад служить для обліку того вуглецевого двооксиду, що був уже спочатку в уживаному розчині натрійного гідроксиду, і того, що його увібрав натрійний гідроксид під час вливання його у Петенкоферівську трубку та при виливанні з неї. Окрім того, не вважаючи на те, що крізь колбу з ґрунтом і водою протягом години ще перед вливанням до неї збовтаної крейди перепускали водень, у колбі завжди можуть лишитися сліди вуглецевого двооксиду, механічно затриманого в ґрунті. Цей двооксид при дальшому перепусканні водню крізь колбу на протязі трьох годин може перейти в Петенкоферівську трубку й при малій кислотності ґрунту дуже змінити результати. Другий прилад з такою самою кількістю ґрунту й води в колбі, як і в першій, і при зовсім такому самому оперуванні з обома приладами дає можливість вирахувати й цей вуглецевий двооксид. Далі при чотиригодинному перепусканні водню крізь колбу з течивом напевно частина водяної пари разом із газами повинна перейти з колби в Петенкоферівську трубку, отож, в апараті Тейка між колбою й Петенкоферівською трубкою в нас вміщають U-подібну трубку з кальційним двохлоридом. Тейкові не доводилося вважати на такі обставини, бо він у своїх визначеннях виливав із трубки по закінченні досліду весь луг і титрував весь обсяг взятого розчину.



Досліджуючи мало кислі ґрунти, так робити не можна. Не брати на увагу тієї кількості луґу, що лишилася на стінках, і не змивати її не можна, бо ця кількість луґу може інколи перевищувати кількість її, неутрализовану вуглецевим двооксидом, що виділився з крейди від впливу останньої на ґрунт. Із другого боку, при малих кількостях цього вуглецевого двооксиду і промивання Петенкоферівської трубки може спричинитися до чималої помилки коштом увібраного при цій операції двооксиду з повітря. Запровадження в апарат хлор-кальцієвих трубок дає змогу брати на титрування не весь луґ з Петенкоферівської трубки, а за допомогою піпети якусь певну частину. Закінчивши перепускати водень, беремо з обох трубок у ерленмаєрівські колби по якійсь певній кількості, додаємо зайвину (порівнюючи з сподіваною кількістю двонатрійного карбонату) барійного двохлориду, струшуємо й титруємо обидві колби в присутності феноль-фталеїну 0,1 норм розчином кислоти. Різницю між яловим визначенням (колба в апараті Тейка без крейди) і визначенням неяловим (колба в апараті з крейдою) дає кількість витраченої на титрування кислоти, відповідна до кількості вуглецевого двооксиду, що виділився з крейди від взаємного впливу її та ґрунту.

Хоч при такій зміні способу Тейка рівнобіжні визначення одного ґрунту дають цілком схожі наслідки<sup>1)</sup>, проте, про придатність його для визначення кількості вільних і не цілком насичених кислот у кислих неторфових ґрунтах ми з більшою певністю можемо висловитися неґативно. Перш за все ми цією методою визначаємо вуглецевий двооксид, що постає при взаємному впливові кальційного карбонату й ґрунту. Але цей звільнюваний двооксид є не тільки результат витіснення його з крейди вільними органічними кислотами ґрунту; це доводить нам факт виділювання його при цій операції з ґрунту, заздалегідь відомого нам, як луґуватий. Далі, ця метода вже в своєму естві має причину неточного визначення виділюваного вуглецевого двооксиду, бо частина його задержується в колбі з зайвиною крейди й витворює кальційний двогідрокарбонат. Видалити цей вуглецевий двооксид не вдається ні тривалим перепускан-

<sup>1)</sup> М. М. Грачев. Метод Таске при определени кислотности торфянистых почв в применении к почвам вообще. Ж. Оп. Агр. 1902, стор. 355.



ням водню, ані навіть кип'ятінням. У одному з наших дослідів при восьмигодинному перепусканні водню крізь колбу з ґрунтом і крейдою в течиві в колбі ми знайшли титруванням у присутності метил-оранжу (коли додавали феноль-фталеїну, течиво лишилося безбарвне, що вказує на присутність тільки кальційного двогідроксиду) на 100 грамів ґрунту 0,023 грама  $\text{CO}_2$ , що лишився в виді кальційного двогідрокарбонату; сама кислотність досліджуваного ґрунту показала за методом Тейка всього тільки 0,0053%  $\text{CO}_2$ , тобто крейда задержала вуглецевого двооксиду вчетверо більшу кількість, ніж її ввібрав у себе луг. В інших наших дослідах ми одержали подібні результати.

#### Вакуум-метода <sup>1)</sup>.

Методу вживають на дослідній станції в Огайо; вона є модифікація методи Тейка. 20 грамів ґрунту (або менше) насипають у колбу з місткістю 250 куб. см; додають два грами хемічно-чистого осадженого кальційного карбонату й перемішують; злучають колбу з звичайним приладом для визначення вуглецевого двооксиду; розріджують повітря в колбі (70 мм живого срібла); доливають у колбу 100 куб. см води, що не має в собі вуглецевого двооксиду, й злегка кип'ятять  $2\frac{1}{2}$  години.

#### Раманова відміна методи Тейка <sup>2)</sup>.

Раман замість кальційного карбонату запропонував уживати для неутралізації ґрунтових кислот гідрокарбонати калію та натрію. Нам немає потреби довго задержуватися на цій модифікації методи Тейка; вона напевне хибує на те саме, що й первісна метода; тільки тут замість вбирання частини вуглецевого двооксиду, що виділяється при взаємному впливові ґрунту та крейди, буде відбуватися, коли перепускати водень, часткове виділення вуглецевого двооксиду з уживаного гідрокарбонату з перетворенням якоїсь його частини на нормальний карбонат. Ця хиба може буде шкідливіше відбиватися на точності методи, ніж указані вище хиби методи Тейка.

<sup>1)</sup> J. Ames and C. Schollenberger, Liming and lime requirement of soil. Bull. № 306, Ohio Exp. St.

<sup>2)</sup> Ztschr. f. Forst- u. Jagdwesen. 1899.



Одна з причин незбіжності результатів у дослідях за методою Тейка з мірою кислотности ґрунтів полягає в тому, що під час визначання органічні речовини ґрунту розкладаються з виділенням вуглецевого двооксиду.

Щоб усунути цю хибу, Зюхтінґ запропонував змінити методу так:

10—15 грамів ґрунту, відповідно до багатства його на мінеральні частини, насипають у колбу, наповнену до половини водою. У колбу дають з невеликою зайвиною певну точно зважену кількість кальційного карбонату, злучають колбу з приймачем, наповненим лугом, перепускають дві години водень (6—10 бульбашок на секунду при довжині приймача 1 метр) і дуже збовтують. Видаливши таким чином вуглецевий двооксид, витворений від впливу ґрунту на  $\text{CaCO}_3$ , злучають колбу з новим приймачем, куди наливають 100 куб. см титрованого натрійного гідроксиду, доливають у колбу через розподільчу лійку 50 см<sup>3</sup> 20% хлоридної кислоти й, часто потрушуючи, знову перепускають водень.

Протитрувавши натрійним гідроксидом за відомих уже умовин, визначають кількість  $\text{CO}_2$ , невиділену з крейди під час взаємного впливу крейди й ґрунту. Відкинувши цю кількість із кількості двооксиду, що була у взятій відсипці крейди, довідуємося про кислотність взятої відсипки ґрунту, виражену вуглецевим двооксидом.

Як видно з описаного, зміни Зюхтінґа не усувають раніше вказаних хиб методи Тейка і між іншим не усувають зв'язування вуглецевого двооксиду з крейдою з витворюванням кальційного карбонату.

**Метода Гопкінса, Кнокса та Петіта (С. Hopkins'a, W. Knox'a й J. Petit'a <sup>2)</sup>).**

Принцип методи—витіснення кислотами ґрунту мінеральної кислоти з доданої до ґрунту мінеральної соли й визначення звільненої таким чином мінеральної кислоти.

<sup>1)</sup> H. S ü c h t i n g. Eine verbesserte Methode zur Bestimmung der Acidität von Böden (Ztschr. f. angew. Chem. S. 151; реферат в Ж. Оп. Агр. 1908. стр. 554).

<sup>2)</sup> Bull. № 73. Bur. of Chm. U. S. Depart. of Agric., стр. 114. Реф. в Ж. Оп. Агр. 1904, стр. 566.



Хід визначення такий: у скляницю насипають 100 грамів ґрунту й стільки розчину натрійного хлориду, щоб разом із водою, що є в ґрунті, було 150 куб. см течива. Пляшку затикають кавчуковою затичкою, збовтують у приладі три години або лишаяють на дванадцять годин, збовтуючи кожної півгодини. Потім відціджують 125 куб. см течива, наливають у ерленмаєрівську колбу, нагрівають до кипіння, щоб видалити вуглецевий двооксид, і титрують розчином лугу при індикаторі феноль-фталеїні. При доторканні ґрунту до натрійного хлориду на протязі трьох годин за безперервного збовтування або при 12-годиннім стоянні із збовтуванням щопівгодини встановлюється рівновага, і від дальшого доторкання нових кількостей хлоридної кислоти не звільняється, але рівночасно з тим досліди авторів показали, що при цьому не вся кількість вільних органічних кислот зазнає взаємного впливу натрійного хлориду. Коли замість відціджених 125 куб. см течива долити в колбу 125 см<sup>3</sup> свіжого первісного розчину натрійного хлориду й повторити визначення, то в відціджених другий раз 125 куб. см одержимо знову вільну хлоридну кислоту в кількості, рівній з двома третинами кількості визначеної за першого титрування. Третє визначення дасть дві третини другого і т. д. Отож вийде спадна геометрична прогресія. Коли перший її член (результат першого титрування) означимо літерою  $a$ , то сума її, тобто загальна кількість хлоридної кислоти, що повинна звільнитися в наслідок зв'язування з натрієм всієї кількості ґрунтових кислот, буде  $3a$ . Цебто, щоб визначити кінцевий результат на куб. см вживаного на титрування лугу, треба результат першого титрування помножити на три.

Описану методу ґрунтовно дослідив F. Veitch<sup>1)</sup>; цей дослідник прийшов до висновку, що з методологічного боку цей спосіб ніяк не можна назвати обґрунтованим: поперше, немає ніякої певности в тому, що органічні кислоти ґрунту справді можуть витіснити з натрійного хлориду еквівалентні їм кількості вільної хлоридної кислоти; подруге, вплив соляних розчинів на ґрунт—процес незвичайно складний і мало вивчений. Досліди Veitch'a в цьому напрямку показали, що до відцідку, одержаного від впливу роз-

<sup>1)</sup> F. Veitch. Comparison of Methods for the estimation of soil Acidity (Journ. of Amer. Chem. Soc. 1904, V. 26. P. 637. Реферат в Ж. Оп. Агр. 1905, стр. 111).



чину натрійного хлориду на ґрунт, переходить алюміній, залізо, манган і в деяких випадках цинк. Перебувають вони там мабуть у виді хлоридів і при титруванні їдким лугом випадають у виді гідроксидів. Отже значну частину кислотности, визначеної за методом Гопкінса, треба зарахувати на кошт цього випадання гідроксидів.

Нарешті, виявляється, що одержані таким чином „кислотности“ залежать від концентрації взятого розчину, від кількості ґрунту й змінюються, коли натрійний хлорид замінити на інші неутральні солі.

Частина висновків, що їх зробив Veitch щодо методи Гопкінса, безперечно справедлива. Але разом із цим треба зазначити, що ця метода своїм принципом ближче стоїть ніж решта до методи визначення потреби ґрунту в вапні з кількості увібраного в ґрунті водневого йона, але автори цієї методи не мали яскравої уяви про мету вапнування та про хід витіснення водневого йона іншими катіонами, отож їхня метода дає через це неправильні результати. Насамперед цілком ясно, що кількість звільненої кислоти або кількості водню, витіснюваного натрійним хлоридом, буде залежати від концентрації натрійного хлориду та від відношення між кількостями взятого ґрунту й взятого розчину.

Тим то й величина  $a$  (кількість водню, витісненого одноразовим обробленням ґрунту розчином натрійного хлориду), а також і кінцева величина  $3a$  буде залежати і від того й від того. Визначити загальну кількість увібраного в ґрунт водневого йона таким способом не можна. Цього можна досягти тільки, обробляючи ґрунт цим розчином до повного витіснення, як це рекомендується в нашій методі. Але для такого оброблювання розчин натрійного хлориду не надається: поперше, в наслідок малої енергії вбирання натрію оброблювання триває дуже довго й потребує дуже великих кількостей розчину; подруге, в міру заміни натрієм водневого йона в ґрунті, а також інших його цеолітових та гуматних основ, розчинність гумусу все зростає й відцідок забарвлюється в темний колір, а це заваджає точно титрувати.

Щождо завваження Veitch'a про перехід у розчин натрійного хлориду алюмінію, заліза й цинку, то це при роботі за нашою методою не має ніякої ваги.



Якісна проба: 10 г ґрунту обробляють 100 грамами дистильованої води в колбі з єнського скла. На другий день 50 куб. см устояного течива з декількома краплями феноль-фталейну кип'ять у склянці з єнського скла. Коли обсяг течива зменшиться до п'яťох сантиметрів і течиво не забарвилось на червоно, то ґрунт кислий; в протилежному разі ґрунт лугуватий.

Кількісне визначення. До трьох рівних відсіпок досліджуваного ґрунту, кожна по стільки грамів, скільки міліграмів СаО є в одному куб. см вживаної для аналізу вапняної води, додають 50—60 куб. см дистильованої води і різні кількості вапняної води (з точно відомим вмістом СаО), приміром, до першої відсіпки 10 куб. см, до другої—20 куб. см і до третьої—30 куб. см. Випаровують досуха на водяному нагрівнику, сухий лишок переносять 100 куб. см дистильованої води в колбу з єнського скла й лишаять на ніч, збовтуючи від часу до часу. Потім переносять (зливанням або підженням) відтіль 50 куб. см у склянку з єнського скла, додають декілька крапель феноль-фталейну й кип'ять до червоної барви, або, якщо барва не з'явиться, до тої пори, доки в склянці лишиться тільки з п'ять кубічних сантиметрів течива. Одна з трьох одержаних отак витяжок буде лугувата, а друга ще кисла. Потім готують три нові відсіпки по десять грамів і на основі вказівок, одержаних від першого оброблення відсіпок, додають вапняної води, але так, щоб кількість її, додана до першої відсіпки, відрізнялася від кількості, доданої до другої відсіпки, на яких 1—2 куб. см. Відсіпки з вапняною водою випаровують на водяному нагрівнику досуха, переносять 100 куб. см дистильованої води в колбу з єнського скла і т. д., як при першому оброблюванні. Найменша кількість вапняної води, що при ній вийшло характерне червоне забарвлення, дасть кислотність ґрунту, виражену СаО.

Автор методи вказує, що його способом визначається сума активної кислотности,—під нею він розуміє кислотність, викликану в ґрунті присутніми там солями й вільними кислотами,—та пасивної кислотности, не визначуваної індикаторами; ця кислотність (пасивна) є наслідком вбирання вапна такими

<sup>1)</sup> Bull. 73. Bureau of Chem. U. S. Depart. Agric. Рефер. у Ж. Оп. Агр. 1904, стр. 573.



сполуками ґрунту, як, наприклад, водяні та колоїдальні силікати. Тепер з погляду теорії ненасиченості ґрунту основами треба до цього поділу внести поправку, а саме: активною кислотністю треба назвати ту, що є наслідком розчинності в воді ґрунтових кислих солей та вільних кислот; пасивна кислотність це буде та, що залежить від нерозчинних у воді кислих, тобто таких, що мають у собі водневий йон в увібраному стані, алюмосилікатних та гуматних сполук ґрунту. Щодо цієї методи Veitch'a виникає питання, чи досягається таким оброблюванням ґрунту повної виміни увібраного водневого йона ґрунту на кальцій внесеного вапна. Відповідь може дати тільки експериментальне порівняння цієї методи з виробленим у нас основним способом визначати потребу ґрунту в вапнуванні.

Метода А. Паньюля (A. Pagnoul'я) <sup>1)</sup>.

Готують розчин амоніяку (М), додаючи до 100 куб. см дистильованої води 1 куб. см звичайного амоніяку, і точно встановлюють його вміст. Для цього до 100 куб. см дистильованої води додають 5 см<sup>3</sup> розчину М і відганяють амоніак у склянку з 10 см<sup>3</sup> 0,1 норм. розчину сульфатної кислоти. До сульфатної кислоти додають три краплі метил-оранжу й переганяють амоніак доти, доки в склянці не набереться 75 куб. см течива. Кількість нееневтралізованої кислоти визначають, титруючи течиво 0,1 норм. розчином натрійного гідроксиду. Для точности визначення титрування ведуть у присутності другої склянки з таким самим обсягом дистильованої води і з такою самою кількістю індикатора. Для визначення кислотности ґрунту беруть 5 грамів ґрунту, додають 100 куб. см дистильованої води й 5 куб. см амоніякового розчину (М) і вищеписаним способом відганяють амоніак та визначають його кількість титруванням. Різниця між вмістом амоніяку в п'ятьох куб. см розчину М і одержаним вище числом дає кількість амоніяку, затриманого в ґрунті. Перерахувавши це на 100 г ґрунту, одержимо кислотність ґрунту еквівалентами амоніяку.

У цій методі амоніак може задержуватися в ґрунті не тільки в наслідок виміни амоніяку на водневий йон, але також і на інші ґрунтові цеолітові та гуматні основи.

<sup>1)</sup> A. Pagnoul. Méthode pour l'analyse de la terre arable. Paris, 1903, P. 89.



Приблизне визначення. До 3 грамів ґрунту додають декілька кристалів трилітійного фосфату й лишають стояти на декілька днів при частому збовтуванні, аж поки інтенсивність барви (бура з різними відтінками) течива перестане зростати. Із одержаної інтенсивності судять про міру кислотности. Цей спосіб оснований на тому, що вільні гумусові кислоти витісняють фосфатну кислоту трилітійного фосфату й дають з останнім розчинні темної барви солі <sup>2)</sup>.

Точне визначення. 20—50 грамів ґрунту (відповідно до міри кислотности, одержаної приблизним визначенням) обливають у ерленмаєрівській колбі з еньського скла (місткістю з 1 літр) 200 куб. см дестильованої води. Сюди ж уливають з бюрети з звичайною обережністю точно вимірену кількість розчину барійного двогідроксиду (50—100 куб. см) визначеної міцности (магnezія та вапно для цього за вказівками автора менш придатні) і з 10 грамів твердого амонійного хлориду. Після цього переганяють кип'ятінням протягом 20—25 хвилин амоніак, що при цьому звільняється, до приймача 0,1 норм. розчином сульфатної кислоти. Кількість вільного амоніяку визначають, титруючи вільну сульфатну кислоту 0,1 норм. розчином натрійного гідроксиду, беручи за індикатора алізариносульфат натрію. Останній має перед іншими індикаторами ту перевагу, що дає точні результати і при титруванні гарячого течива; крім цього, він дуже вигідний для титрування, бо в кислому розчині перед кінцем неутралізації він переходить з жовтої на буру барву, а кінець титрування показує фіялкова барва. При такому способі обробляти кислий ґрунт та частина барійного двогідроксиду, що лишилася вільна по неутралізації вільних кислот, витіснить еквівалентну кількість амоніяку з амонійного хлориду. З кількості витісненого амоніяку визначається кількість  $\text{CaCO}_3$  (або  $\text{CO}_2$ ), еквівалентну до кількості барійного двогідроксиду, витраченого на неутралізацію ґрунту, і потрібну для неутралізації вільних ґрунтових кислот. На думку автора, немає небезпеки

<sup>1)</sup> R. Albert. Eine neue Methode zur Bestimmung der Bodenacidität (Ztschr. f. angew. Chem. 1908. S. 533. Реф. в Ж. Оп. Агр. 1909, стр. 430).

<sup>2)</sup> Треба мати на увазі, що розчинні гумати літію постають також у наслідок вимінної реакції між гуматами кальцію та трилітійним фосфатом; тому якісна проба цього автора непевна.



вбирання ґрунтом звільнюваного амоніяку: бо, поперше, некислий ґрунт не може зв'язувати його настільки міцно, щоб він не виділявся при кипінні, а подруге, велика вбирність ґрунту до амонійних сполук повинна бути задоволена зайвиною додаваного хлориду.

#### Відміна Альбертової методи Бізеля та Лайона (Bizzel and Lyon) <sup>1)</sup>.

До 25 грамів досліджуваного ґрунту в к'ельдалівській колбі додають 50 куб. см перевареної дестильованої води й стільки ж 0,1 норм. розчину бариту.

Колбу ставлять на годину в дуже кип'ячий водяний нагрівник і від часу до часу збовтують вміст колби. Потім виймають колбу з нагрівника, додають 150 куб. см води й 5 грамів твердого амонійного хлориду, відганяють амоніак в 0,1 норм. кислоту й визначають його кількість, титруючи в присутності метил-оранжу.

#### Метода Джонса (Jones'a) <sup>2)</sup>.

5 грамів ґрунту старанно перемішують у ступці з 0,5 грама нейтрального кальційного ацетату й відволожують такою кількістю води, щоб вийшло густе тісто. Продовжуючи розтирати, додають іще 30 куб. см води, перемішують 30 секунд і переносять у колбу (місткість 200 куб. см). Течиво доводять водою приблизно до 160 куб. см, лишають на 15 хвилин (збовтуючи від часу до часу), а потім доливають води до риси й переціджують. Відкидаючи перші 10—15 куб. см відцідку, 100 см<sup>3</sup> відцідку титрують у присутності феноль-фталейну.

#### Метода Мак Інтайра (Mac Intire) <sup>3)</sup>.

До 10 грамів ґрунту в порцеляновій чашці додають 150 см<sup>3</sup> кальційного двогідрокарбонату в розчині, що має в собі з 0,15 г СаСО<sub>3</sub>, й випаровують до густого стану. Переносять потім вміст чашки в ерленмаєрівську колбу водою (60—70 куб. см), що не має в собі вуглецевого двооксиду, і визначають вуглецевий двооксид. Рекомендується видаляти цей двооксид фосфатною кислотою (5 куб. см концентрованої фосфатної кислоти) і в розрізженому просторі без нагрівання.

<sup>1)</sup> The Journ. of Ind. and Eng. Chem. V. 5. 1913. P. 1011.

<sup>2)</sup> American Fertiliser. V. 39. 1913. P. 29.

<sup>3)</sup> The Journ. of Ind. and Eng. Chem. V. 7. 1915. P. 864.



Відсипку ґрунту 10—20 куб. см зсипають у колбу місткістю 500—1000 куб. см. Доливають 200—300 куб. см розчину кальційного двогідрокарбонату з 0,02 норм. Витісняють повітря з колби струминою вуглецевого двооксиду, ставлять потім колбу в збовтувальний апарат на три години. Після цього відціджують і в 100—150 куб. см відцідку визначають кількість лишку кальційного карбонату, титруючи 0,1 норм. кислотою в присутності метил-оранжу.

### Визначення потреби ґрунту в вапні, як чиннику, що поліпшує фізичні властивості ґрунту.

Вплив вапна на ґрунт різноманітний, і не останнє місце посідає його здатність дуже впливати на фізичні властивості ґрунту. Саме питання про фізичні властивості ґрунту ще дуже мало розроблено, а ще менше знаємо ми про залежність цих властивостей від вмісту кальцію в ґрунті в різнорідних формах його сполук. Тим то ми тут можемо тільки дуже поверхово і тільки частково торкнутися цього питання.

У попередньому ми бачили, що роля вапна, як неутралізатора, зводиться до витіснення з цеолітової та гуматної частини ґрунту водневого йона, що там є в увібраному стані. Але кальцій, що замінює водневий йон у ґрунті, не тільки нищить можливість творення в ґрунтовому розчині кислих сполук і сприяє фізіологічно шкідливий вплив нерозчинних ненасичених основами ґрунтових сполук на кореневу систему рослин. Вапно разом із тим істотно змінює й фізичні властивості ґрунту. Але роля вапна щодо цього виявляється не тільки при заміні ним водневого йона, але й при заміні інших цеолітових та гуматних катіонів.

Ми вже спиналися на цьому питанні, коли розглядали визначання ненасиченості ґрунту основами (див. стор. 124). Тепер ми доповнимо сказане там. Наші досліді показують, що міра дисперсності цеолітової та гуматної частини ґрунту тісно залежить від складу катіонів, що є в увібраному стані у вбирному комплексі ґрунту. До цього часу ми дослідили тільки випадки

<sup>1)</sup> H. Hutchinson and K. Mac Lennan. Studies on the lime requirement of certain soils. Journ. of Agric. Sc. V. VII, 1915. P. 75—105.



вмісту одного якогось катіона в цих частинах ґрунту; складнішого випадку вмісту рівночасно кількох катіонів досі ми ще достатньо не дослідили, отож ми спинимося тільки на першому випадкові. Міра дисперсности цеолітової й гуматної частин ґрунту, або, коротше сказати, просто міра колоїдальности ґрунту, в залежності від роду вивчених цеолітових і гуматних катіонів, змінюється так: найбільшу колоїдальність ґрунт виявляє тоді, коли увібраним катіоном є натрій. Потім, у порядку зменшування колоїдальности, йдуть: амоній, калій, магnezій та водень, кальцій, барій, алюміній і тривалентне залізо. Катіони першої групи (Na, NH<sub>3</sub>, K) щодо колоїдальности різко відмінні від всіх інших. Міру дисперсности вони підвищують надзвичайно сильно, а особливо натрій. Міра дисперсности гуматної частини при цьому досягає такої величини, що ця частина вільно переходить крізь усяке цідило й дає густо забарвлені водянні розчини. Заміна цих катіонів на магnezій або водень уже чимало зменшує колоїдальність ґрунту; кількість найдрібніших часток знижується; гуматна частина продовжує переходити крізь цідило, але вже меншими кількостями, й дає помітно легше забарвлення відцідку. Котрий із цих двох катіонів дужче впливає на міру дисперсности — важко сказати. Останні двовалентні катіони (Ca і Ba), а також тривалентні (Al і Fe) ще в більшій мірі знижують дисперсність. Між ними особливої різниці немає, але взагалі спад колоїдальности зростає від Ca до Fe; вкажу, наприклад, на те, що ґрунти, де є багато часток розміром завбільшки з 0,2 мікрона, коли в їх цеолітовій та гуматній частині є один з далі названих катіонів: Na, NH<sub>3</sub>, K, Mg і H, майже зовсім не мають таких часток, коли в цеолітовій і гуматній частині є кальцій або барій, алюміній та залізо. Гуматна частина майже зовсім не переходить крізь цідило, й відцідки майже цілком безбарвні.

Рівнобіжно зі зміною колоїдальности ґрунту цеолітовий і гуматний катіон змінює, розуміється, також усі фізичні властивості, що залежать від механічного складу ґрунту, а саме: набрякальність, гігроскопічність, здатність підіймати або затримувати воду тощо й між іншим ще клейкість ґрунту; величина цієї клейкості йде рівнобіжно з мірою колоїдальности: найклейкіший ґрунт є тоді, коли в ньому є увібраний натрій; середній—при вмісті увібраного водню, а малоклейкий—при



вмісті вапна, барію і т. ін. Тим то в сухому стані ґрунт, насичений натрієм, дає найбільші структурні елементи; насичений воднем дає середні, насичений кальцієм (барієм і т. ін.) дає дуже дрібні структурні елементи. Це так у сухому стані; у вологому стані структурні елементи розклеюються в більшій чи меншій мірі й знов же таки в залежності від роду цеолітового та гуматного катіона. Найменше тривкий щодо води є великий структурний елемент ґрунту, насиченого натрієм; дисперсна система: ґрунт, насичений натрієм, та вода має в такому разі в своєму дисперсійному середовищі дуже невелику кількість NaOH; від нього склеєні мінусові колоїдальні частки алюмосилікатного та гуматного ґрунтового комплексу знову розпоршуються (більша стабілізаційна здатність гідроксильного йона проти інстабілізаційного впливу натрію).

Найтривкіші проти води є дрібно-структурні елементи ґрунту, насиченого кальцієм (барієм і т. ін.); дисперсійне середовище у цьому випадку містить  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ; зсідальна сила кальцію помітно вища від стабілізаційної здатності гідроксильного йона; одержаний агрегат набуває напівбезповоротного стану й дуже важко піддається розчинному впливові води.

Середньої величини структурні елементи, що утворюються при висиханні ґрунту, насиченого магнезієм або воднем, займають щодо своєї тривкості середнє місце. Вони розпоршуються від впливу води значно легше від структурних елементів ґрунту, насиченого кальцієм, але важче, ніж ґрунти, насичені натрієм.

Отже кальцій є той цеолітовий і гуматний катіон, що дає ґрунтову структуру, найтривкішу й найпридатнішу для сільського господарства. Тим то, коли ґрунт має в своєму вбирному комплексі такі катіони, як натрій, водень, магнезій, то вапнування ґрунту є операція, що поліпшує структурні елементи ґрунту. Ці катіони треба видалити з цеолітової й гуматної частини; натрій і водень треба видалити цілком, бо дотеперішні дані напевне показують, що навіть невеличка кількість цих катіонів у вбирному комплексі ґрунту заваджає витворюватися тривкій дрібнозернистій структурі. Кількість потрібного для цього вапна визначається з кількості цих катіонів у цеолітовій та гуматній частинах ґрунту. Щодо магнезію ми не маємо ще достатніх даних, щоб судити про те, наскільки він впливає на структурність, перебуваючи в цеолітовій та гуматній частині



ґрунту разом із вапном, і яка повинна бути його кількість у цій частині, щоб несприятливий його вплив помітно виявився на практиці.

Отож, питання про те, яку кількість вапна треба ввести у вбирний комплекс ґрунту для заміни ним тих увібраних катіонів, що надають ґрунті небажаних фізичних властивостей, розв'язується досліджуванням вбирного ґрунтового комплексу (див. стор. 110).

Із сказаного випливає потрібність вапнувати ґрунт і тоді, коли його часто вгноювали чілійською салітрою або калійними солями, щоб таким чином паралізувати шкідливий їх вплив на фізичні властивості ґрунту, що постають від входження натрію та калію цих солей у вбирний ґрунтовий комплекс.

дсн.

---



## РОЗДІЛ ДЕСЯТИИ.

### ГОТУВАННЯ НАЙГОЛОВНІШИХ РЕАКТИВІВ.

#### Готування титрованих розчинів.

Готування титрованих розчинів кислот і лугів. Найпростіший спосіб готувати титровані розчини кислот і лугів такий: виходять від кислоти,—а саме, готують 1,0 норм. розчин сульфатної (49,05 г  $H_2SO_4$  в літрі) або хлоридної кислоти (36,5 г  $HCl$  в літрі). У ґрунтових лябораторіях витрачається порівнюючи великі кількості титрованих розчинів, отож практично готувати відразу багато титрованої сульфатної кислоти, приміром, літрів із десять. Для того з наявної в лябораторії міцної сульфатної кислоти готують за питомою вагою 10 літрів кислоти трохи більше концентрованої, як 1,0 норм. (наприклад, розводять до питомої ваги 1,035), а потім установлюють її титр точно содою.

Установлення титру содою робиться так: насипають у чималий платиновий бритваль або платинову чашечку (те і те перед тим прожарене і зважене) із вісім грамів хемічно-чистої сухої соди й нагрівають на пальнику так, щоб тільки дно нагрівалося до темночервоного жару ( $300^\circ$ ). Спікання і топлення соди треба обов'язково уникати. Потім треба, щоб полум'я пальника не мало в собі сірчистого газу, тому цю операцію найкраще робити на спиртовому пальнику. Нагрівання триває з пів години при перемішуванні соди платиновою шпадлею або грубою платиновою дртиною. Після цього бритваль здимають з пальника, охолоджують (без шпадлі) в висушнику й важать. Сушити треба до одержання постійної ваги. Соду переносять у перевірену мірчу колбу з місткістю 200 куб. см, розчиняють дестильованою водою й течиво доводять до риси.



Для встановлення титру з одержаного розчину соди беруть 50 куб. см (бюретою!) й титрують у присутності метил-оранжу установленою кислотою. Те саме роблять кілька разів, беручи при цьому по 25—50 куб. см. Із одержаних даних виводять пересічну, а з цієї пересічної вираховують титр кислоти. Коли означити літерою *A* всю прожарену соду, розчинену в мірчій колбі з місткістю 200 куб. см, а літерою *B*—число куб. см кислоти, витраченої на титрування 50 куб. см цього розчину соди, то титр кислоти вираховується на нормальні за формулою:

$$\frac{50 \cdot A}{200} \cdot \frac{2.20}{106,1} \cdot \frac{50}{B},$$

де 106,1—молекулярна вага безводної соди,

а ввесь множач  $\frac{2.20}{106,1}$  становить собою величину обернену до

кількості соди (на грами), що міститься в 50 куб. см нормального розчину соди.

Приготована таким чином концентрована титрована кислота служить, з одного боку, для готування її титрованих розчинів, потрібних для аналізу легших концентрацій (0,1 норм., 0,02 норм.), а з другого боку—для встановлення титру лугуватих розчинів (гідроксидів калію, натрію, барію, соди), що наближуються своєю міцністю до нормальної. Взагалі треба мати на увазі, що титрування дає найточніші результати тоді, коли титри титрованого й титрувального течива близькі один до одного. Тому встановлювати титр лугів з концентрацією 0,1, 0,02 і т. д. нормальності треба не 1,0 норм. кислотою, а відповідно розведеною. Готування з установленої 1,0 норм. кислоти титрованих розчинів легшої концентрації можна робити відповідним розведенням, вживаючи для цього перевірену мірчу посуду (мірчу колбу, бюрети, але не піпети). Розчин лугів, легших за 1,0 норм. концентрації, також можна готувати тільки точно розводячи міцніший встановлений за кислотою розчин лугу, але це тільки в тому разі, коли присутність вуглецевого двооксиду в розчині лугу не шкодить тим титруванням, що для них ці розчини призначається. Коли присутності карбонатів треба уникнути, то, поперше, до основного розчину гідроксидів натрію чи калію (1,0 норм.) додають при самому його готуванні барійного двохлориду, щоб осадити вуглецевий двооксид (такому розчині, щоб установити його титр, треба дати встоятися і вжити всіх заходів, щоб до нього не дістався вуглецевий двооксид). А подруге,



приготовлювані з цього розчину легші розчини повинні не од-мінно встановлятися титрованою кислотою відповідної концен-трації; їх треба зберігати так, щоб до них не доходив вуглеце-вий двооксид із повітря (з охоронниками). Проте, як би старанно не було зроблено ці охоронники, все таки від часу до часу треба перевіряти титр цих розчинів.

Треба мати на увазі, що продажні гідроксиди [KOH, NaOH, Ba(OH)<sub>2</sub>] завжди мають у собі карбонати, а часом навіть у знач-ній кількості. Тому, готуючи їх основний розчин, тобто най-концентрованіший, позбавлений CO<sub>2</sub>, треба брати відсіпки значно більші, ніж цього треба за обрахунком.

Найскладніше готувати основний титрований розчин барій-ного двогідроксиду, бо він майже завжди занечищений барійним карбонатом і в процесі готування дуже жадно вбирає з повітря CO<sub>2</sub>. Розчинність барійного двогідроксиду на холоді буде 30—40 грамів у літрі, а в літрі нормального розчину повинно бути 85,7 грама Ba(OH)<sub>2</sub>, — тому найконцентрованіший його роз-чин легший за 0,5 норм.

Спочатку готується насичений розчин Ba(OH)<sub>2</sub> при нагріванні. Дають розчинові охолотитися і цілком устоятися (осідає барій-ний карбонат і викристалізований на холоді лишок барійного двогідроксиду). Посудину з розчином при цьому треба держати заткнутою затичкою з 2 отворами; в один отвір вставляється охоронник від CO<sub>2</sub>, тобто трубка з натрійним вапном, а другий отвір закривається скляною паличкою. Після цілковитого охо-лодження і осадження твердого тіла виймають з отвору затички скляну паличку, вводять у посудину обережно сифон і обе-режно зливають прозоре течиво (пильнуючи не збовтати осаду) в другу посудину.

Її треба приготувати ось-як: вона затикається затичкою з двома отворами; в один отвір вставляють охоронник проти CO<sub>2</sub>, тобто трубку з натрійним вапном, а крізь другий отвір через аспіратор всисається повітря, що таким чином не має вже CO<sub>2</sub> і буде витісняти CO<sub>2</sub>, що є в повітрі в посудині. Видаливши вуглецевий двооксид, вставляють у другий отвір цієї ж колби надвірній кінець сифона колби з барійним двогідроксидом і спускають сюди розчин.

Розводити розчин барійного двогідроксиду, а також розчини гідроксидів калію та натрію, якщо вони не повинні мати CO<sub>2</sub>, треба



водою, добре передестильованою (видалення  $\text{CO}_2$ ) і охолодженою в посудині, заткнутій затичкою з охоронником від вуглецевого двооксиду, тобто з трубкою з натрійним вапном.

### Індикатори.

За індикатори для встановлення титрованих розчинів кислот і лугів можуть правити:

1. Метил-оранж; його можна вживати й тоді, коли луг не має  $\text{CO}_2$ , а також і тоді, коли він його має. В його присутності треба титрувати луг кислотою, а не навпаки. Можна вживати його для легких і для міцних основ, а для кислот тільки для міцних. Як готувати його, дивись на стор. 148.

2. Феноль-фталейн; придатний тільки для лугів, позбавлених вуглецевого двооксиду. Титрувати треба кислоту лугом. Можна титрувати й легкі кислоти, але для легких основ (амоніак) непридатний. Готування дивись стор. 147.

3. Лякмоїд; вживається для легких і міцних основ; для легких кислот не зовсім придатний, бо вони надають йому тільки переходової барви; один із кращих індикаторів для визначення гуртового азоту в ґрунті; готується, як показано на стор. 33.

4. Конґо придатний для легких і для міцних основ, а для кислот тільки для легких; приготується так, як сказано на стор. 33.

5. Розолева кислота своїм відношенням до кислот подібна до феноль-фталейну; тому цей індикатор придатний для титрування не тільки міцних, але й легких кислот; для легких основ цей індикатор непридатний, але для титрування, коли визначається гуртовий азот,—придатний. Готування див. стор. 33.

**Готування титрованого розчину калійного перманганату.**

Дивись стор. 53.

**Готування титрованого розчину донатрійного тіосульфату.**

Дивись на стор. 56.

**Готування титрованого розчину йоду.**

Дивись стор. 56.



## Готування титрованого розчину сріблогового нітрату.

Готується спочатку розчин сріблогового нітрату трохи більше концентрований, ніж цього треба (в літрі 1,0 норм. розчину повинно бути 170 грамів сріблогового нітрату); потім титр приготовленого розчину встановлюється одним із описаних нижче способів.

1) За натрійним хлоридом. Купований натрійний хлорид, навіть puriss. pro analysi, для цього безпосередньо непридатний. Його треба попереду очистити перекристалізацією. Для цього в насичений на холоді розчин натрію хлориду пропускають струмину водневого хлориду або осаджують його димучою хлоридною кислотою. Осілий кристалічний осад NaCl відціджують, висушують при 120—150°, а потім обережно прожарюють, не доводячи до стоплення. Дрібно розтирають ще в теплому стані й беруть у слоїку з притертою затичкою. Відтіля беруть відсіпки NaCl для встановлення титру сріблогового нітрату. Для кожного встановлення титру беруть три-чотири відсіпки, такі завбільшки, щоб концентрація розчину, одержаного від розчинення кожної з них в 20—30 куб. см води, була близька до концентрації встановлюваного розчину сріблогового нітрату.

Відсіпки насипають у порцелянові чашки або в склянки, вміст розчиняють у 20—30 куб. см води й титрують, додавши вперед кілька крапель розчину двокалійного хромату випробовуваним розчином сріблогового нітрату. У всі чашки одного встановлювання треба брати відсіпки однакові і додавати до них однакові кількості води.

Одна з чашок служить для порівнювання барви: до неї додається сріблогового нітрату трохи менше, ніж треба для з'явлення незникливої червонобурої барви, а в решту чашок дається сріблогового нітрату з бюрети доти, доки барва не почне змінитися на червонобуру в порівнянні з барвою першої чашки. З одержаних даних титрування виводиться пересічне; коли треба мати розчин точно 1,0 норм. або 0,1 норм., чи інший, то встановлений розчин відповідно до цього розводиться. Безпосередньо приготувати дуже розведені розчини (наприклад, 0,02 норм.) не слід. Краще готувати спочатку, наприклад, 0,1 норм. (17,0 г сріблогового нітрату в літрі), точно встановити



його, а потім уже з нього, точно розводячи, готувати розведеніші розчини.

2) За хемічно-чистим металічним сріблом. 0,5 г срібла розчиняють у 10 куб. см нітратної кислоти з пит. ваг. 1,2 (не повинна мати хлору!), видаляють з розчину кип'ятінням нітратну кислоту і за цим розчином, як за основним, установлюють титр 0,1 норм. розчину натрійного хлориду, приготованого з хемічно-чистого натрійного хлориду, неочищеного перекристалізацією.

Титровані розчини сріблового нітрату треба переховувати захищеними від світла; від часу до часу треба перевірити їхній титр.

### **Концентрований розчин натрійного або калійного гідроксиду.**

Таких розчинів треба мати в ґрунтознавчих лябораторіях багато (для визначення гумусу, вуглецевого двооксиду, азоту за К'ельдалем). Потрібну кількість сухого реактиву, звичайно весь вміст закупленої банки, тобто 500, 1000 грамів і т. д., або кількох банок, пересипають у порцелянову чашку відповідної величини й обливають відповідною кількістю води. Звичайно дається вдвоє більше води, ніж реактиву („50%“-й розчин лугу; наприклад, для відгонювання азоту); іноді готують ще концентрованіший розчин,—тоді береться води стільки, скільки й реактиву (наприклад, калійний гідроксид для калі-апаратів).

Розчини держать у скляницях, заткнутих кавчуковою затичкою. Але луг роз'їдає кавчук, отож завжди треба перед затиканням скляниці добре обтерти його шийку.

### **Молібденове течиво.**

1) Для подвійного осаджування фосфатної кислоти та для методи Нісенса дивись стор. 40.

2) Для методи Льоренца дивись стор. 47 (сульфат-молібденове течиво).

### **Магnezійна мікстура.**

Дивись на стор. 41.



Цитрат двоамонійний за Петерманом.

Дивись стор. 45.

Вапняне молоко.

Дивись зауваження на стор. 70.

Суміш карбонатів калію та натрію для стоплювання ґрунту.

Дивись стор. 79.

Реактиви для кольориметричних метод.

Як їх готувати, описано при кожній методі.

---

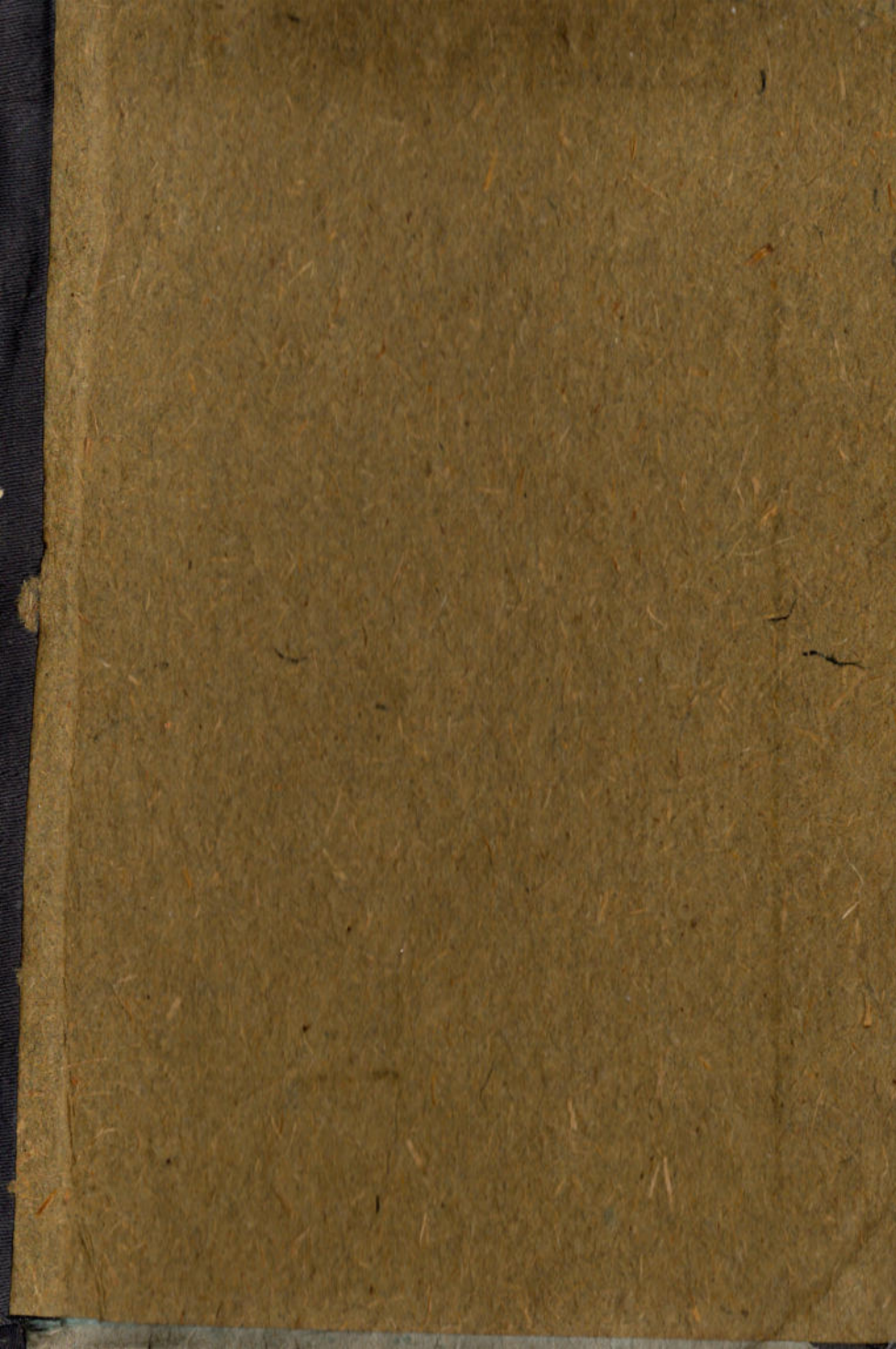


Розділ перший. Підготовки ґрунту до лабораторних дослідів. Визначення гігроскопічної води (7) . . . . .	13—10
Розділ другий. Гуртова аналіза ґрунту. Готування ґрунту до гуртової аналізи (11). Визначення головних складових частин ґрунту (13). Гуртова аналіза мінеральної частини ґрунту (36). Розкладання ґрунту флюоридною кислотою (36). Аналіза розчину, одержаного від розкладання ґрунту флюоридною кислотою (39). Розкладання ґрунту стоплюванням його з дугуватими карбонатами (79). Аналіза хлоридного розчину, зі стопленого ґрунту (81). Розкладання ґрунту спіканням його з алюмінієм хлоридом та кальційним карбонатом (за Л. Смітом) для визначення дугів (83) . . . . .	11—85
Розділ третій. Визначення в ґрунтах літію, рубідію, цезію, титану, цирконію і ванадію. Визначення літію (86). Визначення рубідію (цезію) (88). Визначення титану й цирконію (90). Визначення ванадію (хрому, арсену, молібдену) методом Hillebrand'a (94) . . . . .	86—95
Розділ четвертий. Хлоридна витяжка. Готування 10%-ї хлоридної витяжки (97). Переціджування хлоридної витяжки (98). Спалювання органічних речовин і виділення силіційного двооксиду (99). Аналіза хлоридної витяжки (101). Аналіза лишку ґрунту після оброблення його хлоридною кислотою (104) . . . . .	96—109
Розділ п'ятий. Досліджування ґрунтового вбирного комплексу („цеолітової“ й „гуматної“ частини ґрунту). Визначення цеолітових і гуматних основ у ґрунті (увібраних металічних катіонів) (115). Визначення ненасиченості ґрунту основами, або вмісту в ґрунті водневого йона в увібраному стані (120). Метода визначення ненасиченості ґрунту основами (130). Місткість вбирання (133) . . . . .	110—134
Розділ шостий. Водяні витяжки. Вплив води на ґрунт (135). Підготовки ґрунту до водяних витяжок (142). Готування водяної витяжки (142). Аналіза водяної витяжки (144) . . . . .	135—162
Розділ сьомий. Кольориметричні методи. Визначення амоніаку (168). Визначення калію (169). Визначення магнезію (171). Визначення мангану (173). Визначення заліза (174). Визначення алюмінію за F. A. Atack'ом (176). Визначення нітратів (176). Визначення нітритів (179). Визначення фосфатної кислоти способом Вудмена й Кейвена (181). Визначення фосфатної кислоти методом Пуже і Шушак'a (182). Нефелометричне визначення фосфатної кислоти методом P. Kober'a і C. Egerer'a (183). Визначення силіційного двооксиду (184). Визначення сульфатної кислоти (185). Література про кольориметричні методи (186) . . . . .	163—187
Розділ восьмий. Досліджування ґрунтового розчину. Методи виділення з ґрунту ґрунтового розчину й методи вивчення виділеного течива (189). Посередні способи визначення концентрації ґрунтового розчину (193) . . . . .	188—198
Розділ дев'ятий. Дослідження потреби вапнувати ґрунт. Методи визначення потреби ґрунту в вапні, як неутралізаційної речовини (201). Визначення потреби ґрунту в вапні, як чиннику, що поліпшує фізичні властивості ґрунту (213) . . . . .	199—216
Розділ десятий. Готування найголовніших реактивів. Готування титрованих розчинів (217). Індикатори (220). Готування титрованого розчину сріблогового нітрату (221). Концентрований розчин натрійного або калійного гідроксиду (222). Молібденове течиво (222) . . . . .	217—223

















ПРАВЛІННЯ: Харків, вул. К. Лібкнехта, 31.

ПО ВСІХ ФІЛІЯХ ТА КНИГАРНЯХ ДЕРЖВИДАВУ  
В ТАКІ ПІДРУЧНИКИ З ХЕМІЇ:

- Данилецький, В.—Хемія та сучасне життя. 63 стор., ц. 40 к.  
 Ковалів, П.—Хемія й користь від неї людям. 155 стор., ц. 1 крб.  
 Комарецький, С.—Аналітична хемія. Якісна аналіза. 200 стор.,  
 ц. 1 крб. 90 коп.  
 Кравців, С. (Крига)—Хемія фото-процесів. 160 стор., ц. 2 крб.  
 Пісаржевський, Л.—Вступ до хемії. На основі структури атому та  
 електронно-йонної структури молекул. 120 стор., ц. 1 крб. 10 к.  
 Рождественський, М.—Хемія виробництва. 387 стор., ц. 4 крб. 25 к.  
 Розенберг, М.—Практикум до курсу загальної хемії на прикладах  
 переважно з галузи хемічних виробництв. 162 стор., ц. 1 крб.  
 Сміт, О.—Скорочений курс хемії. 300 стор., 2 крб. 30 коп.  
 Танаєв, М. проф.—Краща метада прикметної хемічної аналізи,  
 ч. 1. 104 стор., ц. 1 крб. 30 коп.  
 Федорів, О.—Теоретичні вирази з хемії. 138 стор., ц. 1 крб. 35 коп.  
 Семенов, А.—Короткий курс неорганічної хемії. 315 стор., ц. 3 крб.

Поштові відділи Держвидаву надсилають накладною платою кожную книжку як власного, так і всіх видавництв СРСР.

Пересилка й пакування на всі замовлення коштом Держвидаву, коли замовлення більше, ніж на 1 крб. і наперед оплачується готівкою.

ЗАМОВЛЕННЯ НАДСИЛАТИ НА ТАКІ АДРЕСИ:

- ХАРКІВ, вул. 1 Травня, № 17. Поштовий відділ ДВУ.  
 КІЇВ, вул. К. Маркса, № 2. Поштовий відділ ДВУ.  
 ОДЕСА, вул. Ласаля, № 33 (Пасаж). Поштовий відділ ДВУ.  
 ДНІПРОПЕТРОВСЬКЕ, просп. К. Маркса, № 49. Поштовий відділ ДВУ.

КОМЕРЦІЙНЕ УПРАВЛІННЯ ДВУ

Харків, вул. К. Лібкнехта, № 31.

Філії та книгарні по всіх округових та значніших містах України.