

К

6314  
72

681.4  
Кос

# НЕРАСТВОРИМЫЯ

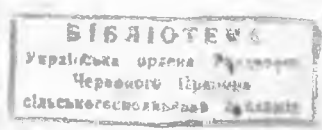
# ФОСФОРНОКИСЛЫЯ СОЕДИНЕНІЯ

# ПОЧВЪ.

X

П. Костычева.

955709



С. Петербургъ.

Издание А. Ф. Девріена.

1881.

Въ предлагаемой брошюрѣ разсматриваются только нерастворимыя (по обычному способу выраженія) фосфорнокислыя соединенія, находящіяся въ почвахъ. Что касается растворимыхъ фосфорнокислыхъ солей, то я не касался ихъ по нѣсколькимъ причинамъ: во-первыхъ, потому, что количество ихъ въ почвахъ вообще бываетъ весьма не велико и притомъ измѣнчиво, въ зависимости отъ влажности почвъ; во-вторыхъ, потому, что условія перехода нерастворимыхъ соединеній въ растворимыя можно ясно представить себѣ только въ томъ случаѣ, когда вопросъ о нерастворимыхъ соединеніяхъ будетъ разработанъ болѣе основательно, чѣмъ было до сихъ поръ. Если же будетъ опредѣлено, какія именно нерастворимыя соли фосфорной кислоты находятся въ почвахъ, то вопросъ объ условіяхъ перехода ихъ въ соли растворимыя въ общемъ видѣ можетъ быть съ достаточною ясностію и точностію рѣшенъ а priori на основаніи прежнихъ работъ по этому предмету, если только при разсмотрѣніи его принимать во вниманіе вліяніе массъ дѣйствующихъ веществъ; это обыкновенно упускали изъ вида въ прежнее время, по своевременно не обратившія на себя должнаго вниманія давнія работы Эйхгорна, а также и новѣйшія—Армси, Лемберга и др. показали, что, не принимая въ расчетъ массъ дѣйствующихъ веществъ, мы можемъ имѣть только смутныя понятія о химическихъ процессахъ въ почвахъ. Настоящая работа, я надѣюсь, покажетъ, что тоже самое

вполнѣ относится и къ химическимъ процессамъ между соединеніями, считающимися обыкновенно нерастворимыми, вслѣдствіе чего химическое взаимодействіе которыхъ не принималось въ расчетъ при разсмотрѣніи химическихъ процессовъ въ почвахъ.

Г. Костычевъ.

## Г Л А В А I.

### Обзоръ прежнихъ работъ о фосфорнокислыхъ соединеніяхъ почвы.

При изслѣдованіи какой бы то ни было почвы мы всегда найдемъ, употребивши надлежащія приемы, что часть фосфорной кислоты можетъ быть извлечена изъ почвы чистою водою; другая, большая часть фосфорной кислоты, напротивъ, въ водѣ не растворяется.

Въ теоретическомъ и практическомъ отношеніи весьма важно знать, въ видѣ какихъ соединеній находится въ почвахъ трудно растворимая или нерастворимая въ водѣ фосфорная кислота; потому вопросъ этотъ, какъ мы увидимъ ниже, довольно давно уже интересовалъ ученыхъ, — его разрѣшенію посвящено нѣсколько особыхъ изслѣдованій.

Мы можемъ а priori съ большою вѣроятностью сказать, что—въ нѣкоторыхъ по крайней мѣрѣ почвахъ—часть фосфорной кислоты находится въ видѣ мелкихъ кристалловъ апатита, находившихся въ тѣхъ горныхъ породахъ, которыя дали первоначальный матеріалъ для образованія почвы. «Апатиты, говоритъ Циркель, не смотря на ихъ растворимость въ соляной кислотѣ, принадлежатъ къ такимъ механическимъ составнымъ частямъ горныхъ породъ, которыя оказываютъ наиболѣе долгое сопротивленіе дѣятелямъ, производящимъ ихъ разрушеніе; даже въ значительно измѣненныхъ породахъ, гдѣ кристаллы апатита сидятъ въ совер-

шенно измѣненныхъ молекулярно роговыхъ обманкахъ и авгитахъ, ихъ прозрачность и блескъ часто еще вовсе не уменьшены. Поэтому, кажется, что по отношенію механическихъ составныхъ частей горныхъ породъ къ соляной кислотѣ нельзя безъ дальнѣйшихъ разсужденій заключать о податливости ихъ дѣйствию естественныхъ водъ, содержащихъ угольную кислоту» <sup>1)</sup>).

Можетъ быть, что въ новообразовавшихся почвахъ, первоначальнымъ матеріаломъ для которыхъ были горныя породы, содержащія апатитъ, минералъ этотъ составляетъ иногда единственное фосфорнокислое соединеніе; но долго такое состояніе существовать не можетъ, такъ какъ совокупность различныхъ условій болѣе или менѣе быстро способствуетъ разрушенію апатита и переходу его въ другія вещества. Спрашивается, какія же это будутъ вещества?

Съ другой стороны, если мы возьмемъ почву уже удобряемую, то, внося въ нее фосфорную кислоту въ навозѣ, фосфоритахъ, суперфосфатахъ и т. п., мы не можемъ не интересоваться судьбою этой фосфорной кислоты въ почвѣ. На основаніи изслѣдованій о поглощеніи питательныхъ веществъ почвами мы знаемъ, что фосфорная кислота, вносимая въ почву даже въ видѣ растворимыхъ водою веществъ, въ почвѣ становится нерастворимою или трудно растворимою въ водѣ. Каковы же тѣ соединенія, которыя при этомъ происходятъ, къ какимъ измѣненіямъ они снособны, при какихъ условіяхъ они могутъ снова перейти въ растворъ? Очевидно, что на эти вопросы трудно отвѣчать на основаніи однихъ умозрѣній, и для ихъ рѣшенія необходимы спеціальныя изслѣдованія.

Въ прежнее время ученые рѣшали всѣ эти вопросы безъ дальнѣйшихъ разсужденій. Такъ какъ фосфорная кислота

---

<sup>1)</sup> F. Zircel. Die mikroskopische Beschaffenheit der Mineralien und Gesteine. 1873 S. 224.

почвъ находится при ихъ образованіи въ видѣ известковой соли и такъ какъ мы при удобреніи почвъ вносимъ въ нихъ фосфорную кислоту тоже преимущественно въ видѣ известковыхъ солей, то думали, что известковыя соли—или лучше сказать—трехъосновная известковая соль есть почти единственное фосфорнокислое соединеніе въ почвахъ. Даже въ сравнительно недавнее время думали такъ. Напр. Кнопъ въ своей земледѣльческой химіи говоритъ: «Фосфорнокислая известь составляетъ наиболѣе распространенную фосфорнокислую соль почвъ»... «Вся фосфорная кислота, которую вносятъ въ почву — будетъ ли это калиевая, натровая, амміачная соль, свободная кислота или суперфосфатъ—черезъ короткое время чисто химическимъ путемъ превращается болшею частію въ фосфорнокислую известь»... «При нерастворимости фосфорнокислыхъ глинозема и окиси желѣза должно признать, что повсюду, куда попадетъ свободная фосфорная кислота въ почвы, могутъ образоваться также и эти обѣ соли. Однако болшая часть фосфорной кислоты въ почвахъ осаждается въ видѣ мелкихъ частичекъ фосфорнокислой извести, потому что каждая плодородная почва содержитъ углекислую известь, которая тотчасъ же связываетъ фосфорную кислоту. Такъ называемое поглощеніе фосфорной кислоты почвами основывается преимущественно на образованіи этой столь трудно растворимой соли» <sup>1)</sup>.

Впослѣдствіи однако Кнопъ существенно измѣнилъ свое воззрѣніе относительно занимающаго насъ вопроса. Въ позднѣйшемъ своемъ сочиненіи «Оцѣнка пахатной земли» (Die Bonitirung der Ackererde), высказавши точно также, что фосфорная кислота поглощается въ почвахъ преимущественно въ слѣдствіе образованія фосфорно-кальціевой и фосфорно-магнєвой солей, онъ прибавляетъ къ этому: «Современемъ фосфорно-кальціевая соль можетъ передать *всю* свою кисло-

---

<sup>1)</sup> Кноп. Der Kreislauf des Stoffes. 1868. Цитаты взяты на стр. 882, 510 и 183.

ту окиси желѣза и глинозема» <sup>1)</sup>. Еще ранѣе <sup>2)</sup> Кнопъ высказалъ, что фосфорная кислота» связывается всякимъ легко разлагаемымъ силикатомъ, въ особенности кремнекислою окисью желѣза и кремнекислымъ глиноземомъ, алюминатами и перегнойными соединеніями, основаніе которыхъ съ этою кислотою образуетъ нерастворимую соль». Откуда слѣдуетъ, что, по мнѣнію Кнопа, могутъ быть случаи, когда фосфорная кислота въ почвахъ находится исключительно въ видѣ солей окиси желѣза и глинозема, такъ что фосфорнокислой извести въ такихъ почвахъ совсѣмъ не будетъ; такъ какъ—далѣе—внесеніе фосфорной кислоты въ почвы происходитъ вообще рѣдко, то слѣдовательно, по мнѣнію Кнопа, кислота эта въ почвахъ почти постоянно должна быть почти вся въ соединеніи съ окисью желѣза и глинозема.

Если мы просмотримъ другія, наиболѣе распространенныя сельско-хозяйственныя руководства (такъ какъ, вообще говоря, именно въ руководствахъ скорѣе найдемъ мы общепринятія мнѣнія), то встрѣтимъ мнѣнія, сходныя съ указанными выше словами Кнопа, хотя и не всѣ они такъ рѣзко выражены.

Такъ напр. Гейдепъ <sup>3)</sup> говоритъ: «Что касается соединеній, въ которыхъ фосфорная кислота находится въ почвѣ, то поглотительная способность почвы относительно этой кислоты показала, что кислота эта содержится въ почвахъ преимущественно въ соединеніи съ окисью желѣза и глиноземомъ... Мои изслѣдованія о цеолитахъ почвы показали, что въ почвѣ всегда находится достаточное для связыванія фосфорной кислоты количество окиси желѣза и глинозема, и даже если представить себѣ, что вся фосфорная кислота соединена съ обоими этими основаніями, то все еще доволь-

---

<sup>1)</sup> Оцѣнка пахотной земли, стр. 43—44 русскаго перевода.

<sup>2)</sup> Landwirtschaftliche Versuchsstationen. VII. S. 59.

<sup>3)</sup> Düngerlehre Bd. I. S. 432. Перваго изданія. Во второмъ изданіи мѣсто это не измѣнено.

но значительная часть ихъ можетъ находиться въ почвѣ въ видѣ гидратовъ».

Майеръ, въ своемъ учебникѣ земледѣльческой химіи, ссылаясь на собственные опыты <sup>1)</sup>, доказывающіе, что фосфорная кислота можетъ поглощаться углекислою известью, прибавляетъ къ этому: «внѣдствіи, какъ кажется, фосфорная кислота болѣе или менѣе вполне (*mehr oder weniger vollständig*) можетъ быть отнята у извести окисью желѣза и глиноземомъ почвы» <sup>2)</sup>.

Указанный переворотъ во мнѣніяхъ относительно фосфорной кислоты обусловленъ былъ нѣсколькими изслѣдованіями, прямая цѣль которыхъ была—рѣшеніе вопроса, въ видѣ какихъ соединений фосфорная кислота находится въ почвахъ.

Первое изъ такихъ изслѣдованій произведено было Тенаромъ въ 1858 году <sup>3)</sup>, причемъ онъ основывался на слѣдующихъ несложныхъ соображеніяхъ: если взять фосфорнокислую известь, то въ водѣ, содержащей угольную кислоту, соединеніе это растворяется хотя и не въ значительныхъ количествахъ. Если за тѣмъ привести въ соприкосновеніе съ такимъ растворомъ окись желѣза или глинозема, то фосфорная кислота исчезаетъ изъ раствора, очевидно соединяясь съ окисью желѣза и глиноземомъ; опыты показали Тенару, что при этомъ въ растворѣ не остается даже слѣдовъ фосфорной кислоты. Взявши такой же растворъ фосфорной кислоты, Тенаръ приводилъ его въ соприкосновеніе съ почвою и замѣтилъ, что и въ этомъ случаѣ фосфорная кислота осаждается изъ раствора также, какъ при дѣйствіи окиси желѣза и глинозема. Отсюда онъ заключилъ, что дѣйствіе почвы основывается на содержаніи въ ней этихъ двухъ окисловъ. Принимая въ соображеніе постоянное присутствіе угольной кислоты въ почвахъ, Тенаръ полагалъ,

<sup>1)</sup> Bericht über Arbeiten der Versuchsstat. Karlsruhe, 1870.

<sup>2)</sup> Lehrbuch der Agrikulturchemie, VI. II. S. 91 (по второму изданію 1876 года).

<sup>3)</sup> Comptes rendus, 1858. Рефератъ въ „Jahresbericht von Hofmann“. 1858—59 г. S.

что если бы фосфорная кислота случайно соединилась въ почвѣ съ известью, то она тотчасъ же была бы растворена и опять соединилась бы съ окисью желѣза и глиноземомъ. На основаніи всего этого Тенаръ думалъ, что хотя въ почвахъ фосфорная кислота при нѣкоторыхъ условіяхъ и можетъ входить въ соединеніе съ другими окислами, но что эти ея соединенія всегда непостоянны и быстро превращаются въ фосфорныя соли глинозема и окиси желѣза.

Эти заключенія Тенара были вскорѣ подтверждены Дегереномъ <sup>1)</sup>, который употребилъ иной путь для доказательства того же самаго положенія. Взявши пять различныхъ почвъ, Дегеренъ обрабатывалъ ихъ искусною кислотою; онъ полагалъ, что та часть фосфорной кислоты, которая при этомъ перешла бы въ растворъ, несомнѣнно находилась въ почвѣ въ видѣ известковой соли; другая часть этой кислоты, которая послѣ подобной обработки останется въ почвахъ, очевидно должна находиться въ соединеніи съ окисью желѣза и глиноземомъ, такъ какъ изъ всехъ фосфорныхъ солей, какія могутъ быть въ почвахъ, только соли окиси желѣза и глинозема нерастворимы въ искусной кислотѣ. При такомъ изслѣдованіи пяти различныхъ почвъ въ нихъ или совсѣмъ не найдено фосфорнокислой извести, или оказались только ничтожныя количества этого вещества. Замѣчательнѣе всего, по мнѣнію Дегерена, былъ фактъ, что одна изъ почвъ, за годъ до изслѣдованія удобренная фосфорнокислою известью, тѣмъ не менѣе совсѣмъ не содержала этого вещества.

Какъ Тенаръ, такъ и Дегеренъ, пришедши при своихъ изслѣдованіяхъ къ такимъ результатамъ, считали однако невозможнымъ допустить, чтобы растенія получали фосфорную кислоту изъ ея соединеній съ окисью желѣза и глиноземомъ, и поэтому оба они указали на нѣсколько случаевъ,

---

<sup>1)</sup> Recherches sur l'emploi agricole des phosphates. 1860.

когда возможен обратный переход фосфорной кислоты от окиси желѣза и глинозема къ извести и другимъ основаніямъ. Изъ такихъ реакцій въ особенности интересна замѣченная Дегереномъ и состоящая въ томъ, что двууглекислая известь, находясь въ растворѣ, можетъ переводить въ растворъ и фосфорную кислоту изъ фосфорнокислаго желѣза, образуя фосфорнокислую известь. Но оба изслѣдователя, какъ я уже указалъ выше, считали, что подобныя реакціи происходятъ только въ ограниченныхъ размѣрахъ и что образующіяся при этомъ соединенія не прочны при тѣхъ условіяхъ, какія существуютъ въ почвѣ.

Оба эти изслѣдованія—Тенара и Дегерена—хотя и были реферированы въ нѣмецкихъ годовыхъ отчетахъ по земледѣльской химіи, но, новидимому, мало обратили на себя вниманія и большинству германскихъ ученыхъ остались, какъ кажется, неизвѣстными. По крайней мѣрѣ ссылокъ на эти изслѣдованія нѣтъ у тѣхъ ученыхъ, которые работали надъ тѣмъ же вопросомъ въ Германіи; до послѣдняго времени ихъ не принимали тамъ во вниманіе и при составленіи руководствъ по сельскому хозяйству и земледѣльской химіи. Только со времени появленія работы Петерса <sup>1)</sup>, къ которой мы теперь перейдемъ, совершился и въ Германіи поворотъ мнѣній, указанный нами выше.

«Особенную важность для растительной жизни, говоритъ Петерсъ, повидимому слѣдуетъ придавать формѣ соединеній, въ которыхъ находится фосфорная кислота въ почвѣ; но такъ какъ кислота эта можетъ входить въ соединеніе со всѣми окислами, находящимися въ почвѣ, то не легко отвѣтить на вопросъ, въ видѣ какихъ же солей находится она тамъ?.. Невывѣтрившіяся горныя породы содержатъ фосфорную кислоту большею частію въ видѣ кальціевой соли — апатита—и въ видѣ кальціевыхъ же солей мы вносимъ фос-

---

<sup>1)</sup> Annalen der Landwirtschaft. Bl. 49 S. 31.

форную кислоту въ навозѣ, гуано, костяной мукѣ и т. п. Спрашивается, могутъ ли онѣ долгое время оставаться въ почвѣ безъ разложенія?»

На эти вопросы Петерсъ пытался дать отвѣтъ сперва съ помощію аналитическихъ изслѣдованій. «Изъ предполагаемыхъ въ почвѣ соединеній фосфорной кислоты, говорить онъ, щелочныя соли легко растворяются въ чистой водѣ; фосфорнокислая известь и магнезія, хотя и трудно-растворимы въ водѣ, содержащей угольную кислоту, и напротивъ—легко растворяются въ слабой уксусной кислотѣ, въ которой фосфорнокислая окись желѣза едва растворяется, а фосфорнокислый глиноземъ растворяется съ большимъ трудомъ; соляная кислота напротивъ съ легкостію растворяетъ даже фосфорныя соединенія окиси желѣза и глинозема. Мы поэтому можемъ употребить обработку почвъ этими различными растворяющими средствами для опредѣленія соединеній, въ которыхъ находится фосфорная кислота въ почвахъ».

Для выполненія такого плана изслѣдованій Петерсъ употребилъ четыре почвы, содержащія мало извести, и обработывалъ ихъ слѣдующимъ образомъ:

I. 1,000 граммовъ почвы смѣшивались съ 2,500 куб. сант. чистой воды и стояли 3 дня, послѣ чего жидкость отцѣживалась и изслѣдовалась.

II. 1,000 гр. почвы, точно также смѣшанныя съ 2,500 куб. сант. воды, стояли тоже 3 дня, но при этомъ ежедневно въ теченіе часа черезъ смѣсь пропускалась струя угольной кислоты.

III. 100 граммовъ земли обработывались въ теченіе 3 дней на холоду 250 куб. сант. слабой уксусной кислоты, составленной изъ 50 куб. сант. концентрированной кислоты и 200 куб. сант. воды.

IV. 100 гр. земли подвергались въ теченіе многихъ часовъ дѣйствію соляной кислоты въ 1,120 плотностью.

Когда всё эти растворы, полученные при обработкѣ всѣхъ четырехъ почвъ, были отфильтрованы и исследованы, то по расчету на 1,000 гр. каждой почвы и 2,500 куб. сант. каждаго изъ указанныхъ выше растворяющихъ средствъ найдено было растворенной фосфорной кислоты (въ граммахъ):

Въ почвахъ	1.	2.	3.	4.
При дѣйствіи:				
I чистой воды. . .	0,0192	0,0214	0,0232	0,0324
II воды съ CO <sub>2</sub> . . .	0,0224	0,0426	0,0596	0,0656
III Слабой уксусн. кислоты . . . . .	0,3840	0,4346	0,3777	0,4800
IV крѣпкой соляной кислоты . . . . .	1,4580	1,3061	1,1162	0,9846

Во всѣхъ растворахъ найдены были какъ щелочи, известь и магнезія, такъ и окись желѣза съ глиноземомъ. Но въ растворѣ, полученномъ при дѣйствіи на почву чистой воды, количества окиси желѣза и глинозема были очень незначительны, такъ что большая часть фосфорной кислоты, перешедшей въ эти растворы, по мнѣнію Петерса, несомнѣнно находилась въ почвахъ въ соединеніи со щелочами и щелочными землями.

Въ водѣ, содержащей угольную кислоту, хотя фосфорной кислоты растворилось болѣе, но окись желѣза и глиноземъ были извлечены изъ всѣхъ почвъ почти въ такихъ же количествахъ, какъ и чистою водою. Поэтому весь избытокъ фосфорной кислоты, полученный при такой обработкѣ, очевидно находился въ почвахъ, какъ думаетъ Петерсъ, въ соединеніи съ известью и магнезіей; но избытокъ этотъ вездѣ былъ весьма незначителенъ и составлялъ всего 1—3 сантиграмма на 1,000 гр. почвы.

При обработкѣ почвъ слабою уксусною кислотою растворено было уже гораздо больше фосфорной кислоты; однако вмѣстѣ съ тѣмъ окись желѣза и глиноземъ растворялись

тоже въ значительно бѣльшихъ количествахъ. Такъ напр. при обработкѣ уксуною кислотою извлечено было изъ первыхъ двухъ почвъ:

	1.	2.
Глинозема . . .	0,215	0,202
Окиси желѣза . .	0,055	0,072

Для соединенія съ этими количествами обоихъ окисловъ требуется фосфорной кислоты:

Въ первой почвѣ . .	0,337
Во второй почвѣ . .	0,345

Слѣдовательно для соединенія съ другими окислами остается фосфорной кислоты:

Въ первой почвѣ . .	0,0470
Во второй почвѣ . .	0,0900

т. е. весьма незначительныя количества.

«Конечно, нельзя опредѣлить, говоритъ Петерсъ, не находилась ли фосфорная кислота въ почвахъ въ видѣ болѣе основныхъ солей (сравнительно съ тѣми, какіе приняты при только что приведенномъ расчетѣ); результаты изслѣдованій говорятъ однако въ пользу того, что сколько нибудь значительныхъ количествъ фосфорнокислой извести растворено не было.»

Главная масса фосфорной кислоты извлекается изъ почвъ, какъ оказалось, только соляною кислотою, что, согласно приведенному выше разсужденію Петерса, указываетъ, что фосфорная кислота въ почвахъ соединена главнымъ образомъ съ окисью желѣза и глиноземомъ.

Указывая за тѣмъ, что фосфорнокислая известь, если бы она находилась въ почвахъ, неизбѣжно растворялась бы въ водѣ, содержащей угольную кислоту и переходила бы при этомъ въ соединеніе съ окисью желѣза и глиноземомъ, Петерсъ приводитъ въ подтвержденіе этого свои опыты, произведенные подобно указаннымъ выше опытомъ Тенара, при

чемъ получились такіе же результаты. Для того чтобы еще болѣе подкрѣпить доказательность этихъ опытовъ, Петерсъ обработалъ почвы соляною кислотою, т. е. лишилъ ихъ окиси желѣза и глинозема, и показалъ, что тогда почвы теряютъ способность поглощать растворимую фосфорную кислоту изъ суперфосфатовъ, а послѣ прибавленія окиси желѣза вновь приобрѣтаютъ это свойство. На основаніи такихъ опытовъ, предыдущихъ изслѣдованій и ряда разсужденій, которыхъ мы не будемъ приводить здѣсь, Петерсъ считалъ возможнымъ сдѣлать между прочимъ слѣдующія заключенія:

«Содержащаяся въ почвахъ фосфорная кислота находится преимущественно въ соединеніи съ окисью желѣза и глиноземомъ.»

«Изъ раствора фосфорновислой извести въ угольной кислотѣ фосфорная кислота только тогда поглощается почвою, когда послѣдняя содержитъ соединенія окиси желѣза и глинозема.»

«Фосфорная кислота, вносимая въ почву въ видѣ суперфосфатовъ, также связывается быстро окисью желѣза и глиноземомъ.»

Эти заключенія Петерса, какъ тотчасъ же можно увидѣть, перешли потомъ въ сельско-хозяйственные учебники, какъ тѣ, которые цитированы нами выше, такъ и многіе другіе. Между тѣмъ всѣ описанныя нами до сихъ поръ изслѣдованія на столько не безупречны, что не даютъ рѣшительно никакого права на такіе опредѣленные выводы. Критическая оцѣнка этихъ работъ (т. е. собственно работы Петерса; но такъ какъ она только повторяетъ въ сущности работы Тенара и Дегерена, то критика можетъ быть отнесена и къ изслѣдованіямъ этихъ ученыхъ) была сдѣлана Вагнеромъ <sup>1)</sup>; но Вагнеръ, какъ мы сейчасъ увидимъ, показав-

---

<sup>1)</sup> Journal für Landwirtschaft. Neuzebnter Jahrgang. 1871. S. 89—106.

ши неосторожность выводовъ Петерса, самъ въ иныхъ случаяхъ не пришелъ ни къ какимъ заключеніямъ, а въ другихъ—повторилъ заключенія Петерса въ нѣсколько смягченной формѣ.

Обсуждая выводы Петерса, Вагнеръ говоритъ: «Эти заключенія (выписанныя нами выше) должно признать совершенно правильными только тогда, если не обращать вниманія на возможность обмѣна фосфорнокислыхъ соединеній, перешедшихъ къ раствору, съ остальными веществами почвы во время трехдневной обработки (Digestion)». Но фосфорная кислота въ вытяжкахъ изъ почвъ (напр. при обработкѣ водою, содержащею угольную кислоту, или уксуною кислотою) продолжительное время находится въ соприкосновеніи съ такими составными веществами почвы, которыя при указанныхъ условіяхъ могутъ поглощать фосфорную кислоту изъ растворовъ. Поэтому фосфорная кислота, найденная въ растворахъ послѣ трехдневной обработки почвъ, получается въ извѣстныхъ количествахъ не вслѣдствіе одного растворенія почвенныхъ соединеній, но вмѣстѣ съ тѣмъ и вслѣдствіе поглощенія уже растворенной фосфорной кислоты не тѣми веществами, съ которыми кислота эта прежде была соединена.

Извѣстно было раньше <sup>2)</sup>, что углекислая известь сильно поглощаетъ фосфорную кислоту изъ растворовъ фосфорнокислыхъ щелочей; такъ же точно дѣйствуетъ и окись желѣза. Представимъ себѣ, что въ почвѣ есть фосфорнокислыя щелочи и что мы, подобно Петерсу, оставимъ такую почву стоять въ теченіе 3 дней съ водою. Очевидно, что вода растворитъ фосфорнокислыя щелочи, но такъ какъ въ почвѣ всегда есть углекислая известь и окись желѣза, то растворившаяся фосфорная кислота будетъ непременно поглощена этими веществами. Поэтому продолжительное на-

---

<sup>2)</sup> Mayer. Bericht über Arbeiten der versuchsstat. Karlsruhe 1870.

стаиваніе почвы съ водою не можетъ дать намъ никакого понятія о содержаніи фосфорнокислыхъ щелочей въ почвѣ.

Тоже самое можно сказать и относительно дѣйствія на почву воды, содержащей угольную кислоту. Если въ почвѣ есть много фосфорнокислой извести, то при дѣйствіи достаточныхъ количествъ воды съ угольною кислотою соль эта растворяется; но находящіяся въ почвѣ окись желѣза и углекислая известь будутъ поглощать изъ такого раствора фосфорную кислоту, и мы вълѣдствіе этого при такомъ способѣ изслѣдованія получимъ совершенно ложныя представленія о количествѣ въ почвѣ фосфорноизвестковыхъ солей. Такія же разсужденія можно примѣнить и къ случаю дѣйствія искусной кислоты.

Наконецъ, получая значительныя количества фосфорной кислоты въ растворѣ при обработкѣ почвъ соляною кислотою, мы не можемъ судить, какія количества фосфорной кислоты этого раствора находились въ почвѣ въ соединеніи съ окисью желѣза и глиноземомъ, такъ какъ для заключеній объ этомъ нужно изъ всего количества фосфорной кислоты солянокислаго раствора вычесть ту часть ея, которая въ почвѣ соединена была со щелочами и щелочными землями; этой послѣдней величины мы не знаемъ, а слѣдовательно никакъ не можемъ опредѣлить такимъ путемъ и первую.

Чтобы доказать фактически справедливость приведенныхъ здѣсь соображеній, Вагнеръ приготовилъ чистую фосфорнокислую известь и произвелъ съ нею слѣдующій рядъ опытовъ.

I. 15 граммовъ фосфорнокислой извести смѣшаны съ 2 литрами воды, насыщенной угольною кислотою. Сосудъ со смѣсью плотно закупоривался, часто взбалтывался и черезъ смѣсь пропускался ежедневно въ теченіе полчаса медленный токъ угольной кислоты.

II. Смѣсь 15 граммовъ фосфорноизвестковой соли и 15

граммовъ углекислой извести обрабатывалась точно также какъ при опытѣ I.

III. 150 куб. сант. раствора фосфорнокислой извести, полученнаго при опытѣ I, смѣшивались съ 10 граммами углекислой извести. Смѣсь часто взбалтывалась и въ нее пропускался токъ угольной кислоты, какъ при опытѣ I.

IV. Литръ того же раствора смѣшивался съ осадкомъ водной окиси желѣза, содержащаго 1,3330 гр. безводной  $Fe_2 O_3$ . Смѣсь обрабатывалась также, какъ и при предыдущихъ опытахъ.

V. Такой же опытъ, но съ высушенной и тонко измельченной окисью желѣза.

VI. Такой же опытъ, но осадокъ окиси желѣза предварительно былъ замороженъ и въ такомъ видѣ оставленъ на 8 дней, за тѣмъ измельченъ и смѣшанъ съ растворомъ.

VII. 1000 куб. сантиметровъ раствора фосфорнокислой извести въ укиселой кислотѣ, содержавшя 1,56 гр.  $P_2 O_5$ , смѣшаны съ осадкомъ окиси желѣза, въ которомъ было 4 гр. безводнаго вещества.

VIII и IX. Осадокъ фосфорнокислой извести, содержавшй 15 гр. безводнаго вещества, смѣшанъ съ 1000 куб. сантиметровъ раствора, содержавшаго 10 гр.  $Mg SO_4$ , 4 гр.  $NH_4 Cl$  и 6 гр.  $KNO_3$ , и оставленъ на 14 дней; послѣ этого половина раствора (содержавшаго теперь уже и фосфорную кислоту) смѣшана съ углекислою известью, а другая половина съ осадкомъ окиси желѣза, содержавшимъ 1 гр. безводнаго вещества.

Результаты всѣхъ этихъ опытовъ сведены въ слѣдующей таблицѣ.



Просматривая цифры таблицы, мы вездѣ видимъ, что отъ примѣшиванія углекислой извести или окиси желѣза къ раствору фосфорноизвестковой соли (въ водѣ съ  $\text{CO}_2$ , въ уксусной кислотѣ и въ растворѣ солей) фосфорная кислота мало но малу исчезала изъ раствора, образуя нерастворимыя соединенія съ прибавленными твердыми веществами. Чѣмъ долѣе растворъ оставался въ соприкосновеніи съ окисью желѣза или углекислой известью, тѣмъ меньше въ немъ оставалось фосфорной кислоты. Предположенія Вагнера такимъ образомъ, какъ и слѣдовало ожидать, совершенно оправдались. Чтобы показать, что тоже самое происходитъ и въ почвахъ при обработкѣ ихъ по способу, избранному Петерсомъ Вагнеръ, взявши одну почву, обрабатывалъ ее различное время въ одномъ случаѣ водою, содержащею угольную кислоту, въ другомъ случаѣ — слабую уксусною кислотою и получилъ при этомъ слѣдующіе результаты:

Изъ 1000 граммовъ почвы извлекалось  $\text{P}_2 \text{O}_5$ :

2000 куб. сант. воды, 500 куб. сант.  
насыщенной  $\text{CO}_2$ , слабой уксус-  
ной кислоты.

Послѣ дѣйствія въ теченіи	—	гр.	
1 1/2 час.	—	0,524	
»	3 »	0,0821	» —
»	24 »	0,0814	» 0,443
»	3 дней	—	» 0,361
»	4 »	0,0650	» —
»	21 дня	—	» 0,340

Получивши подобныя результаты, Вагнеръ неизбежно долженъ былъ прийти къ заключенію, что опыты Петерса всеѣмъ не годны для какихъ бы то ни было заключеній о фосфорнокислыхъ соляхъ почвы. «У насъ нѣтъ еще, говоритъ онъ, метода для изслѣдованія, посредствомъ котораго можно было бы точно опредѣлить, сколько фосфорной кислоты въ почвѣ соединено съ кали и натромъ, сколько съ известью и магнезіей, или съ окисью желѣза и глинозе-

момъ. У пась пѣтъ средства переводить въ растворъ отдѣльные фосфаты почвы независимо и безъ помѣхи со стороны различныхъ, препятствующихъ этому, косвенныхъ условій, или предохранять такіе растворы отъ того, чтобы они не теряли опять части фосфорной кислоты отъ взаимодѣйствія съ твердыми составными частями почвы».

Изъ всего сказаннаго можно видѣть, что работа Вагнера представляетъ въ сущности только фактическую критику прежнихъ изслѣдованій; она разрушаетъ старыя убѣжденія, не создавая новыхъ. Тѣмъ не менѣе Вагнеръ дѣлаетъ попытки нѣкоторыхъ положительныхъ выводовъ изъ своей работы, такъ напр. «соединена ли фосфорная кислота почвы преимущественно со щелочами, или щелочными землями, или окисью желѣза и глиноземомъ,—это зависитъ отъ относительныхъ количествъ, растворимости и физическихъ свойствъ этихъ веществъ, а также отъ содержанія въ ней перегной, влажности и отъ проникновенія въ нее воздуха (Durchlüftung). На эти вопросы можно отвѣчать поэтому только объ одной опредѣленной почвѣ и даже, говоря точнѣе,—если принимать въ расчетъ постоянный обмѣнъ фосфорнокислыхъ соединений между всѣми основными окислами почвы—только объ одномъ мновеніи въ состояніи почвы».

Подобный выводъ скорѣе всего можно назвать отказомъ отъ всякаго вывода; съ одной стороны онъ составленъ въ такихъ общихъ выраженіяхъ, что его можно приложить (съ соотвѣтственною перестановкою названій) не только ко всякому веществу, находящемуся въ почвѣ, но и къ любому веществу, содержащемуся въ какой бы то ни было измѣнчивой смѣси веществъ; съ другой стороны, упоминая объ опредѣленіи состоянія въ почвѣ фосфорной кислоты для одного мновенія, Вагнеръ тѣмъ самымъ требуетъ отъ этого опредѣленія такой точности, которая не только невыполнима, но и практически бесполезна. Конечно, и статистикъ напр. могъ бы въ точности опредѣлить цифру населенія какой бы

то ни было мѣстности только для одного мгновенія, но никто не стремится къ этому, какъ къ невозможному и въ сущности бесполезному, довольствуясь опредѣленіями приблизительными; тѣмъ не менѣе такая завѣдомая неточность не препятствуетъ правильности статистическихъ выводовъ, если только есть гарантія, что употребляемая цифры въ самомъ дѣлѣ не далеки отъ истины. Въ сельскомъ хозяйствѣ и земледѣльской химіи, предметы занятій которыхъ такъ измѣнчивы, иныя рѣшенія, кромѣ приблизительныхъ, во многихъ случаяхъ рѣшительно невозможны.

Впрочемъ и самъ Вагнеръ не могъ удовлетвориться такимъ рѣшеніемъ вопроса; но такъ какъ новыхъ фактовъ для положительнаго рѣшенія его изслѣдованіе не дало, то ему пришлось довольствоваться одними соображеніями на основаніи уже извѣстныхъ фактовъ; факты эти въ сущности остались почти тѣже какіе были и у прежнихъ изслѣдователей, поэтому и выводы его почти повторяютъ выводы Петерса, внося въ нихъ только одну поправку: Петерсъ считаетъ, что фосфорная кислота, находящаяся въ почвенныхъ растворахъ, поглощается только окисью желѣза и глиноземомъ; Вагнеръ совершенно справедливо указываетъ на такую же роль углекислой извести. «Фосфорнокислая известь почвы, говоритъ Вагнеръ, растворяется въ растворахъ различныхъ нейтральныхъ солей (именно—щелочныхъ солей) и въ водѣ содержащей угольную кислоту. Фосфорная кислота этихъ растворовъ опять поглощается какъ углекислую известью, такъ и водною окисью желѣза. Но такъ какъ при этомъ процессѣ поглощенія большее количество фосфорной кислоты связывается окисью желѣза (?), то при постоянныхъ и попеременныхъ процессахъ растворенія и поглощенія происходитъ медленный, но постоянно возрастающій переходъ фосфорной кислоты отъ извести къ окиси желѣза».

«Въ почвахъ, богатыхъ известью, такой переходъ совершается очень медленно, потому что

а) фосфорнокислая известь въ присутствіи углекислой извести растворяется въ водѣ, содержащей угольную кислоту, въ гораздо меньшемъ количествѣ, и слѣдовательно фосфорная кислота въ этомъ случаѣ менѣе подвижна; и потому что

б) не только водная окись желѣза, но также и углекислая известь поглощаетъ фосфорную кислоту изъ раствора фосфорнокислой извести въ разныхъ соляхъ или въ водѣ, содержащей угольную кислоту».

Но какъ бы то ни было, и по мнѣнію Вагнера конечнымъ продуктомъ превращенія фосфорнокислыхъ солей почвы представляется все таки фосфорнокислая окись желѣза. Переходы фосфорной кислоты изъ этого соединенія въ другія и онъ считаетъ переходами временными и, сравнительно съ общимъ количествомъ этой кислоты въ почвахъ, незначительными. Изъ всего этого въ концѣ концовъ можно видѣть, что изслѣдованія Вагнера не могли измѣнить тѣхъ возрѣній относительно фосфорнокислыхъ солей почвы, какія существовали до его работы. Напротивъ, послѣ того какъ работа, предпринятая, повидимому, для устраненія старыхъ убѣжденій, привела опять-таки къ тѣмъ же убѣжденіямъ, вопросъ на долгое время остался въ покоѣ и вѣра въ правильность возрѣній, высказанныхъ двадцать слишкомъ лѣтъ тому назадъ Тенаромъ, повидимому укрѣпилась въ это время еще болѣе. Тенаръ, Дегеремъ, Петерсъ и Вагнеръ, считая фосфорныя соли окиси желѣза и глинозема главными соединеніями, въ которыхъ находится фосфорная кислота, тѣмъ не менѣе старались указать тѣ случаи, когда возможенъ переходъ фосфорной кислоты къ другимъ основаніямъ, потому что въ то время еще господствовало убѣжденіе, будто бы фосфорнокислыя желѣзо и глиноземъ не могутъ служить источниками для прямаго снабженія растений фосфорною кислоту, и что для принятія растеніями фосфорной кислоты

необходимо, чтобы послѣдняя находилась въ видѣ другихъ соединеній.

Но потомъ возникъ вопросъ, дѣйствительно ли справедливы эти положенія, не могутъ ли фосфорныя соли окиси желѣза и глинозема служить непосредственно питательными веществами для растений? Опытное рѣшеніе этого вопроса предпринято было сперва г. Левитскимъ и потомъ г. Перепелкинымъ въ Петровской Академіи.

Г. Левитскій <sup>1)</sup> сперва обратился къ рѣшенію вопроса, на сколько быстро превращается внесенная въ почву фосфорнокислая известь въ фосфорныя соли окиси желѣза и глинозема. При этомъ работа Вагнера, повидимому, была ему неизвѣстна, потому что онъ нигдѣ не ссылается на нее и совсѣмъ не принимаетъ въ расчетъ дѣйствіе углекислой извести. Для рѣшенія заданнаго себѣ вопроса г. Левицкій смѣшивалъ опредѣленное количество основной фосфорнокислой извести  $[Ca_3(PO_4)_2]$  съ опредѣленнымъ количествомъ почвы; смѣсь оставлялась на различное время, по истеченіи котораго обрабатывалась уксусною кислотою для извлеченія той фосфорнокислой извести, которая еще осталась неизмѣненною.

Г. Левитскій нашелъ, что уже очень скоро большое количество фосфорной кислоты, изъ всего внесеннаго въ почву, перестаетъ извлекаться уксусною кислотою, и вмѣстѣ съ тѣмъ онъ тотчасъ же замѣтилъ, что въ значительной степени такой фактъ обуславливается химическимъ взаимодействіемъ во время обработки почвы уксусною кислотою. Для того, чтобы выдѣлить вліяніе этой причины, г. Левитскій, смѣшавши фосфорнокислую известь съ почвою, тотчасъ же вслѣдъ за этимъ обрабатывалъ смѣсь уксусною кислотою, и нашелъ, что изъ 0,15 гр. фосфорной кислоты, прибавлен-

---

<sup>1)</sup> Обѣ его работы см. въ „Трудахъ III съѣзда русскихъ естествоиспытателей“. Отдѣлъ соединенной секціи Ботаники и Химіи, стр. 9—54.

ныхъ къ 100 гр. почвы во время обработки уксуною кислотою съ окисью желѣза и глиноземомъ соединялось 0,0596 гр. Между тѣмъ при смѣшеніи фосфорнокислой извести съ почвою и при поливаніи смѣси продолжительное время водою содержащею угольную кислоту, получены слѣдующіе результаты:

Изъ 0,15 гр.  $P_2O_5$  не извлекалось уксуною кислотою:

По истеченіи 1 дня . . .	0,1040 гр.
» 2 дней . . .	0,1090 »
» 5 » . . .	0,1186 »
» 10 » . . .	0,1206 »
» 15 » . . .	0,1221 »

Г. Левитскій считалъ, что во всѣхъ этихъ случаяхъ, вслѣдствіе дѣйствія уксуной кислоты при обработкѣ ею почвъ для растворенія фосфорной кислоты послѣ опытовъ, переходить въ соединеніе съ окисью желѣза и глиноземомъ 0,0596 гр. фосфорной кислоты, а избытки противъ этого числа въ числахъ предыдущей таблицы (и другихъ помѣщенныхъ въ его работѣ) обязаны своимъ происхожденіемъ реакціи, происходившей въ смѣси до обработки ея уксуною кислотою. Изъ таблицы видно, что избытки эти съ теченіемъ времени становятся болѣе, что соотвѣтствуетъ постепенному переходу фосфорной кислоты отъ извести къ окиси желѣза и глинозему.

Нужно признать, что эти опыты г. Левитскаго гораздо болѣе всѣхъ предыдущихъ указываютъ возможность предполагаемаго перехода фосфорной кислоты. Но, къ сожалѣнію, они произведены такъ, что мало подходятъ къ дѣйствительности. Прибавляя къ 100 граммамъ взятой имъ почвы 0,3333 гр. фосфорнокислой извести, содержащей 0,15 гр. фосфорной кислоты, г. Левитскій получалъ смѣсь, въ которой количество фосфорной кислоты въ пять разъ было болѣе того, какое содержалось во взятой почвѣ. Для того чтобы нагляднѣе показать несоразмѣрность взятыхъ имъ

смѣсей съ дѣйствительностью, можно указать на то, что если бы почву удобрять такимъ количествомъ фосфорнокислой извести, какое употреблялъ г. Левитскій, то пришлось бы на десятину употреблять 700—800 пудовъ этого вещества, или около 1500 пудовъ костяной муки. При такомъ чрезмѣрномъ увеличеніи количества одного вещества несомнѣнно должны измѣняться условія химическаго равновѣсія между веществами сравнительно съ прежнимъ.

Мы увидимъ ниже, что распределение фосфорной кислоты между известью и окисью желѣза въ почвахъ обуславливается сравнительными количествами этихъ двухъ окисловъ. Поливая почву долгое время водою, содержащею угольную кислоту, мы, безъ сомнѣнія, способствуемъ тому, что углекислая известь, растворяясь, осаждается потомъ только въ опредѣленныхъ мѣстахъ, чѣмъ дѣйствіе ея массы во всей почвѣ существенно ослабляется, тѣмъ болѣе, что при условіяхъ опытовъ г. Левитскаго трехкальціевая соль навѣрное переходила въ двукальціевую. Очевидно, что при большой массѣ внесенной въ почву фосфорной кислоты, и при удаленіи извести посредствомъ промыванія почвы, и безъ того бѣдной этимъ веществомъ, создавались наиболѣе благопріятныя условія для перехода фосфорной кислоты въ соединеніе съ желѣзомъ.

Не входя въ дальнѣйшія разсмотрѣнія этихъ опытовъ я надѣюсь, что значеніе ихъ само собою выяснится въ слѣдующихъ главахъ.

---

## Г Л А В А II.

**Распределение фосфорной кислоты между известью и железомъ при поглощеніи ея смѣсью углекислой извести съ окисью желѣза.**

И такъ изъ предыдущихъ разсужденій можно, по моему мнѣнію, видѣть, что заключенія о распределеніи фосфорной кислоты въ почвахъ между известью съ одной стороны, и окисью желѣза и глиноземомъ съ другой, основаны отчасти на недостаточныхъ, а отчасти на несовсѣмъ вѣрныхъ опытахъ. При настоящемъ положеніи дѣла намъ нѣтъ возможности сдѣлать хотя приблизительное представленіе объ этомъ предметѣ, такъ что новыя изслѣдованія для уясненія его казались мнѣ рѣшительно необходимыми.

Прежде всего интересно узнать, какъ распределяется фосфорная кислота между известью и окисью желѣза, если взять смѣсь углекислой извести и окиси желѣза и прибавить къ ней фосфорную кислоту въ незначительномъ количествѣ, такъ чтобы каждаго изъ основаній было болѣе того, сколько нужно для соединенія съ прибавленною фосфорною кислотою.

Приступая къ такого рода изслѣдованіямъ, я долженъ былъ сперва рѣшить какую окись желѣза слѣдуетъ употребить при опытахъ. Въ общемъ видѣ вопросъ могъ быть рѣшенъ такъ, что, имѣя въ виду примѣненіе опытовъ къ почвеннымъ условіямъ, конечно, слѣдуетъ брать такія именно вещества, какія находятся въ почвахъ; но какіе гидраты окиси желѣза находятся въ различныхъ почвахъ, до сихъ поръ хорошо не изслѣдовано. А. Мюллеръ <sup>1)</sup> при изслѣдованіи шведскихъ почвъ нашелъ, что въ почвахъ даже сильно же-

---

<sup>1)</sup> Landwirthschaftliche Versuchsstationen. Bd. IV.

лѣзистыхъ переходить въ растворъ при дѣйстви среднихъ виннокaменныхъ щелочей очень незначительныя количества окиси желѣза, и считаетъ вполне возможнымъ, что окись желѣза находится въ нѣкоторыхъ почвахъ въ безводномъ состоянн. Съ другой стороны Г. Шиффъ <sup>2)</sup> изслѣдуя окись желѣза, долго лежавшую подъ водою при обыкновенной температурѣ, нашелъ, что при высушиванн на воздухѣ при той же температурѣ она даетъ моногидратъ ( $\text{Fe}_2 \text{O}_3 \text{H}_2\text{O}$ ). Окись желѣза въ почвахъ находится въ условняхъ менѣе благоприятныхъ для сохраненн гидратной воды, чѣмъ при опытѣ Шиффа; поэтому, считая даже мнѣнне А. Мюллера слишкомъ крайннмъ (хотя оно не представляетъ ничего невѣроятнаго и мнѣ кажется вполне справедливымъ) мы должны признать по крайней мѣрѣ, что соединенне  $\text{Fe}_2 \text{O}_3 \text{H}_2\text{O}$  есть въ почвахъ и притомъ сравнительно съ другими гидратами несомнѣнно въ преобладающемъ количествѣ. На этомъ основанн для перваго ряда упомянутыхъ выше опытовъ мною употребленъ былъ моногидратъ окиси желѣза, приготовленный осажденнмъ окиси желѣза изъ раствора хлорнаго желѣза аммакомъ, промываннмъ осадка дочиста горячею водою и высушиваннмъ его на водяной банѣ. При изслѣдованн въ осадкѣ найдено воды:

1-й разъ . . .	10,05%
2-й * . . .	10,08%

Формула  $\text{Fe}_2 \text{O}_3 \text{H}_2\text{O}$  требуетъ 10,11% воды.

Такъ какъ при всѣхъ моихъ опытахъ, какъ видно будетъ ниже, правильность заключенн зависитъ главнымъ образомъ отъ чистоты употреблявшейся при опытахъ углекислой известн, то я употребилъ особенное старанне для приготовления этой соли. Она приготовлялась изъ раствора чистой азотнокальцевой соли (нарочно для этого приготовленной) посредствомъ осажденн углекислымъ аммакомъ.

<sup>2)</sup> Annalen der Chemie und Pharmacie. 114. 119.

Послѣ продолжительнаго промыванія и высушиванія при  $200^{\circ}$ , углекислая известь была нѣсколько разъ анализирована. Среднія числа изъ четырехъ анализовъ дали:

CaO . . .	56,03
CO <sub>2</sub> . . .	43,98

При отдѣльныхъ анализахъ наибольшее уклоненіе отъ этихъ среднихъ чиселъ было  $0,08\%$ , т. е. соль оказалась совершенно чистою. При этомъ въ двухъ случаяхъ количество угольной кислоты опредѣлялось прокаливаніемъ, и въ двухъ случаяхъ поглощеніемъ ея въ кали-аппаратъ, причемъ мною, какъ и во многихъ случаяхъ описанныхъ ниже, употреблялся аппаратъ, совершенно сходный съ тѣмъ, какой описанъ Классеномъ въ *Zeitschrift für analytische Chemie* Bd. XV. Известь въ двухъ случаяхъ опредѣлялась въ видѣ щавелевой соли при избыткѣ уксусной кислоты и въ двухъ въ видѣ сѣрнокислой соли при избыткѣ синрта.

Что касается фосфорной кислоты, то при опытахъ употреблялся чистый растворъ этой кислоты, содержавшій  $0,02326$  гр. P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> въ 1 куб. сантиметрѣ.

Затѣмъ, очевидно, что вѣрность выводовъ изъ предположенныхъ и за тѣмъ произведенныхъ мною опытовъ обусловливалась знаніемъ того, какая фосфорноизвестковая соль образуется при дѣйствіи раствора фосфорной кислоты на избытокъ углекислой извести. Относительно этого есть изслѣдованія Дебрая (Debray) <sup>1)</sup> и Риттгаузена <sup>2)</sup>, которыя согласно между собою показываютъ, что на холоду (при комнатной температурѣ) не образуется трехъ основной соли, а только двуосновная (Ca<sub>2</sub>H<sub>2</sub>P<sub>2</sub>O<sub>8</sub>), даже и въ томъ случаѣ, если есть избытокъ углекислой извести. Изслѣдованія эти не совсѣмъ подходятъ къ условіямъ многихъ опытовъ, такъ какъ у меня послѣ стоянія на холоду, смѣси необходимо было прокипятить для удаленія угольной кислоты. По-

<sup>1)</sup> *Annales de Chimie et de Physik*, III. Serie T. 61.

<sup>2)</sup> *Landwirthschaftliche Versuchsstationen*. Bd. 20. S. 401.

этому я произвелъ предварительные опыты, для опредѣленія реакціи при указанныхъ мною условіяхъ.

### Опытъ I.

Въ смѣси было:  $\text{CaCO}_3$  . . . 1,0000 гр.  
 $\text{P}_2\text{O}_5$  . . . 0,6978 »  
 Воды . . . 20 куб. сант.

Въ смѣси тотчасъ же началось отдѣленіе угольной кислоты. Черезъ сутки смѣсь прокипячена; осадокъ отцѣженъ отъ раствора и въ немъ найдено:

Въ растворѣ:  $\text{P}_2\text{O}_5$  . . . 0,6670 гр.  
 $\text{CaO}$  . . . 0,0966 »  
 Въ осадкѣ:  $\text{CO}_2$  . . . 0,3410 »

Слѣдовательно во время опыта выдѣлилось 0,0990 гр.  $\text{CO}_2$ , соотвѣтствующихъ 0,1260 гр.  $\text{CaO}$ , и поглощено 0,0308 гр.  $\text{P}_2\text{O}_5$ .

Изъ 0,1260 гр.  $\text{CaO}$  найдено въ растворѣ 0,0966 гр.; слѣдовательно въ осадкѣ находилось 0,0264 гр.  $\text{CaO}$  въ видѣ фосфорнокислой соли. Это количество извести съ поглощенными изъ раствора 0,0308 гр.  $\text{P}_2\text{O}_5$  даетъ соединеніе, содержащее 53,84%  $\text{P}_2\text{O}_5$  и 46,16%  $\text{CaO}$ .

### Опытъ II.

Въ смѣси было:  $\text{CaCO}_3$  . . . 2,0000 гр.  
 $\text{P}_2\text{O}_5$  . . . 0,6978 »  
 Воды . . . 20 куб. сант.

Отдѣленіе угольной кислоты такое же, какъ и при предыдущемъ опытѣ; черезъ сутки смѣсь прокипячена *три* раза и въ ней найдено:

Въ растворѣ:  $\text{P}_2\text{O}_5$  . . . 0,6248 гр.  
 $\text{CaO}$  . . . 0,0847 »  
 Въ осадкѣ:  $\text{CO}_2$  . . . 0,7607 »

Слѣдовательно во время опыта выдѣлилось 0,1193 гр.  $\text{CO}_2$ , соответствующихъ 0,1518 гр.  $\text{CaO}$ , и поглощено изъ раствора 0,0730 гр.  $\text{P}_2\text{O}_5$ . Такъ какъ изъ 0,1518 гр.  $\text{CaO}$  осталось въ растворѣ 0,0847, то въ осадкѣ съ поглощенной фосфорною кислотою было въ соединеніи 0,0671 гр.  $\text{CaO}$ ; соединеніе это содержало 52,11%  $\text{P}_2\text{O}_5$  и 47,89%  $\text{CaO}$ .

### Опытъ III.

Въ смѣси было:  $\text{CaCO}_3$  . . . 2,0000 гр.  
 $\text{P}_2\text{O}_5$  . . . 0,6978 »  
 Воды . . . 250 куб. сант.

Смѣсь была выпарена досуха на водяной банѣ въ фарфоровой чашкѣ, прикрытой часовымъ стекломъ; къ сухому остатку снова прибавлено 250 куб. сант. воды, которая опять была выпарена, и операція эта была повторена шесть разъ. При этомъ фосфорная кислота поглощена была вся; смѣсь представляла рыхлый, легко разсыпавшійся, на видъ совершенно сухой порошокъ, въ которомъ найдено угольной кислоты 0,3159 гр. Слѣдовательно во время опыта выдѣлились 0,5641 гр.  $\text{CO}_2$ , соответствующихъ 0,7179 гр.  $\text{CaO}$ . Это количество извести даетъ съ 0,6978 гр.  $\text{P}_2\text{O}_5$  соединеніе, содержащее:

$\text{P}_2\text{O}_5$  . . . 49,29%  
 $\text{CaO}$  . . . 50,71

т. е. по составу близкое къ соли  $8\text{CaO} \cdot 3\text{P}_2\text{O}_5$ , въ которой заключается 48,74%  $\text{P}_2\text{O}_5$  и 51,26%  $\text{CaO}$ .

Изъ этихъ трехъ опытовъ видно, что образующаяся на холоду соль  $\text{CaHPO}_4$  за тѣмъ довольно трудно переходить въ соли болѣе основныя. Однократное кипяченіе смѣси (въ теченіе 15 минутъ) повышаетъ содержаніе извести только до 46%; при троекратномъ кипяченіи (каждый разъ по 15 минутъ) содержаніе извести доходить только до 48%; при

многократномъ выпариваніи жидкости изъ смѣси досуха содержаніе извести въ фосфорнокислой соли повышается опять только на 3%<sup>1)</sup>). Изъ этого можно заключить, что при послѣдующихъ опытахъ, когда растворъ фосфорной кислоты смѣшивался съ углекислою известью и окисью желѣза, когда, слѣдовательно, фосфорная кислота образовала соединенія съ обоими основаніями, не могло образоваться нерастворимой фосфорноизвестковой соли, содержавшей больше 46% извести, такъ какъ смѣси обыкновенно стояли сутки и потомъ кипятились однажды въ теченіе 15 минутъ. Можетъ быть, что при этихъ опытахъ образовавшіяся нерастворимыя фосфорноизвестковыя соли содержали даже меньше извести, такъ какъ при концѣ опытовъ растворъ фосфорной кислоты былъ всегда слабѣе того, какой былъ при концѣ описаннаго выше опыта I, и слѣдовательно при кипяченіи не такъ сильно могъ дѣйствовать на остатокъ углекислой извести; кромѣ того онъ дѣйствовалъ въ тоже время, конечно, и на остатокъ свободной окиси желѣза, а вслѣдствіе этого опять таки фосфорная кислота должна была дѣйствовать слабѣе на углекислую известь. Принимая при всѣхъ расчетахъ, относящихся къ опытамъ, описаннымъ ниже, содержаніе CaO въ образовавшейся въ осадкѣ фосфорноизвестковой соли равное 46%, я думаю, на основаніи только что сказаннаго, что не уменьшаю, а скорѣе нѣсколько преувеличиваю ея основность противъ дѣйствительности.

---

1) Повышеніе содержанія извести въ известковыхъ соляхъ орто-фосфорной кислоты въ присутствіи углекислой извести и воды объясняется тѣмъ, что всѣ эти фосфорныя соли отчасти разлагаются водою, причемъ въ растворѣ получается соль болѣе кислая, а въ осадкѣ болѣе основная, сравнительно съ первоначальною солью. Кислая соль раствора дѣйствуетъ на углекислую известь, образуя на холоду соль CaHPO<sub>4</sub>, такъ что съ тѣмъ же количествомъ фосфорной кислоты теперь будетъ соединено больше CaO. О разложеніи фосфорноизвестковыхъ солей водою см. Warrington Jahresbericht über die Fortschritte der Chemie 1873.

*Опытъ IV.*

Въ смѣси было:	Ca CO <sub>3</sub>	. . .	1,0000	гр.
	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> H <sub>2</sub> O	. . .	0,6824	»
	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	. . .	0,6978	»
	Воды	. . .	50	куб. сант.

Смѣсь оставлена на сутки при комнатной температурѣ, причемъ она часто переиживалась; угольная кислота отдѣлялась изъ нея постоянно. По истеченіи сутокъ смѣсь прокипячена, жидкость отцѣжена и твердый остатокъ промыть до чиста. Въ фильтратѣ опредѣлена фосфорная кислота и известь, а въ твердомъ остаткѣ угольная кислота.

Въ растворѣ найдено:	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	. . .	0,53685	гр.
	CaO	. . .	0,0375	»

Въ твердомъ остаткѣ:	CO <sub>2</sub>	. . .	0,3010	»
----------------------	-----------------	-------	--------	---

Слѣдовательно во время опыта выдѣлилось угольной кислоты 0,1390 гр., соответствующихъ 0,1769 гр. CaO и поглощено 0,1609 гр. P<sub>2</sub> O<sub>5</sub>. Такъ какъ изъ 0,1769 гр. извести 0,0375 осталось въ растворѣ, то въ твердомъ осадкѣ было соединено съ фосфорною кислотою 0,1394 гр. извести.

*Опытъ V.*

Въ смѣси было:	Ca CO <sub>3</sub>	. . .	1,0000	гр.
	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> H <sub>2</sub> O	. . .	2,0473	»
	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	. . .	0,6978	»
	Воды	. . .	50	куб. сант.

Смѣсь подвергнута такимъ же операциямъ, какъ и въ предыдущемъ опытѣ. При анализѣ раствора и твердаго остатка въ нихъ найдено:

Въ растворѣ:	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	. . .	0,4932	гр.
	CaO	. . .	0,0155	»
Въ тверд. остаткѣ:	CO <sub>2</sub>	. . .	0,3147	»

Слѣдовательно во время опыта выдѣлилось 0,1253 гр.  $\text{CO}_2$ , соотвѣтствующихъ 0,1585 гр.  $\text{CaO}$  и поглощено 0,2046 гр.  $\text{P}_2\text{O}_5$ . Такъ какъ въ растворѣ найдено 0,0155  $\text{CaO}$ , то въ твердомъ остаткѣ соединено было съ фосфорною кислотою 0,1430  $\text{CaO}$ .

*Опытъ VI.*

Для составленія смѣси взято:  $\text{Ca CO}_3$  . . . 1,0000 гр.  
 $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{H}_2\text{O}$  . . . 3,4122 »  
 $\text{P}_2\text{O}_5$  . . . 0,6978 »  
 Воды . . . 50 куб. сант.

Смѣсь обработана также. По истеченіи сутокъ при анализѣ раствора и твердаго остатка въ нихъ найдено:

Въ растворѣ:  $\text{P}_2\text{O}_5$  . . . . . 0,4595 гр.  
 $\text{CaO}$  . . . . . 0,0041 »

Въ тверд. остаткѣ:  $\text{CO}_2$  . . . . . 0,3117 »

Слѣдовательно во время опыта выдѣлилось 0,1283 гр.  $\text{CO}_2$ , соотвѣтствующихъ 0,1632 гр.  $\text{CaO}$  и поглощено 0,2383 гр.  $\text{P}_2\text{O}_5$ . За исключеніемъ 0,0041 гр. извести, бывшихъ въ растворѣ, соединено было съ фосфорною кислотою въ твердомъ остаткѣ 0,1591 гр.  $\text{CaO}$ .

*Опытъ VII.*

Для составленія смѣси взято:  $\text{Ca CO}_3$  . . . . . 1,0000 гр.  
 $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{H}_2\text{O}$  . . . . . 3,8243 »  
 $\text{P}_2\text{O}_5$  . . . . . 0,6978 »  
 Воды . . . . . 50 куб. сант.

Смѣсь обработана также, какъ и прежніи; при анализѣ раствора и твердаго остатка въ нихъ найдено:

Въ растворѣ:  $\text{P}_2\text{O}_5$  . . . . . 0,4117 гр.  
 $\text{CaO}$  . . . . . 0,0020 »

Въ тверд. остаткѣ:  $\text{CO}_2$  . . . . . 0,3208 »

Слѣдовательно во время опыта выдѣлилось угольной кислоты 0,1192 гр., соответствующихъ 0,1517 гр. СаО и поглощено 0,2861 гр.  $P_2O_5$ . Въ твердомъ остаткѣ находилось въ соединеніи съ фосфорною кислотою 0,1497 гр. извести.

### Опытъ VIII.

Для составленія смѣси взято: СаСО<sub>3</sub> . . . 2,0000 гр.  
 $Fe_2O_3H_2O$  . . . 6,8243 »  
 $P_2O_5$  . . . . 0,6978 »  
 Воды . . . . . 50 куб. сант.

Смѣсь обработана также, какъ и въ предыдущихъ опытахъ. При анализѣ раствора и твердаго осадка найдено:

Въ растворѣ:  $P_2O_5$  . . . . . 0,3599 гр.  
 СаО . . . . . слѣды.

Въ тверд. остаткѣ: СО<sub>2</sub> . . . . . 0,6904 »

Слѣдовательно во время опыта выдѣлилось 0,1896 гр. СО<sub>2</sub>, соответствующихъ 0,2413 гр. СаО и поглощено 0,3379 гр.  $P_2O_5$ . Въ твердомъ остаткѣ находилось въ соединеніи съ фосфорною кислотою всё 0,2413 гр. СаО

### Опытъ IX.

Въ смѣси было: СаСО<sub>3</sub> . . . . . 4,0000 гр.  
 $Fe_2O_3H_2O$  . . . . . 6,8243 »  
 $P_2O_5$  . . . . . 0,6978 »  
 Воды . . . . . 50 куб. сант.

Смѣсь обрабатывалась также какъ и при предыдущихъ опытахъ. Въ осадкѣ и растворѣ при анализѣ ихъ найдено:

Въ растворѣ:  $P_2O_5$  . . . . . 0,3004 гр.  
 СаО . . . . . едва замѣтн. слѣды.

Въ тверд. остаткѣ: СО<sub>2</sub> . . . . . 1,4975 гр.

Во время опыта выдѣлилось 0,2625 гр.  $\text{CO}_2$ , соответствующихъ 0,3341 гр.  $\text{CaO}$  и поглощено 0,3974 г.  $\text{P}_2\text{O}_5$ . Въ твердомъ остаткѣ въ соединеніи съ фосфорною кислотою были всѣ 0,3341 гр. извести.

*Опытъ X.*

Въ смѣси находилось:  $\text{CaCO}_3$  . . . . 6,0000 гр.  
 $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{H}_2\text{O}$  . . . . 6,8243 »  
 $\text{P}_2\text{O}_5$  . . . . . 0,6978 »  
 Воды . . . . . 50 куб. сант.

Смѣсь обрабатывалась подобно предыдущимъ. Въ растворѣ и твердомъ остаткѣ найдено:

Въ растворѣ:  $\text{P}_2\text{O}_5$  . . . . . 0,2102 гр.  
 $\text{CaO}$  . . . . . 0 »

Въ тверд. остаткѣ:  $\text{CO}_2$  . . . . . 2,2753 »

Во время опыта выдѣлилось слѣдовательно 0,3647 гр.  $\text{CO}_2$ , соответствующихъ 0,4642 гр.  $\text{CaO}$ , причемъ вся эта известь находилась въ твердомъ осадкѣ въ соединеніи съ фосфорною кислотою.

Сопоставивши между собою результаты всѣхъ этихъ семи послѣднихъ опытовъ и произведя расчеты согласно съ вышесказаннымъ, т. е. предполагая, что фосфорноизвестковая соль твердыхъ осадковъ содержала 46% извести и 54% фосфорной кислоты, мы получимъ слѣдующія двѣ таблицы:

№№ опытовъ.	Въ твердомъ остаткѣ было $\text{CaO}$ въ соед. съ $\text{P}_2\text{O}_5$ .	Для образованія съ нею соединенія, содержаща 54% $\text{P}_2\text{O}_5$ , этой послѣдней требуется.	Всего поглощено $\text{P}_2\text{O}_5$ .
IV . . . . .	0,1394	0,1636	0,1609
V . . . . .	0,1430	0,1679	0,2046
VI . . . . .	0,1591	0,1868	0,2383
VII . . . . .	0,1497	0,1759	0,2861
VIII . . . . .	0,2413	0,2833	0,3379
IX . . . . .	0,3341	0,3922	9,3974
X . . . . .	0,4642	0,5449	0,4876

Принимая поглощенные при каждом опытѣ количества  $P_2O_5$  за 100, мы получаемъ слѣдующее распредѣленіе ея между известью и окисью желѣза при томъ отношеніи паевъ этихъ веществъ, какое было при опытахъ во взятыхъ смѣсяхъ:

№ опытовъ.	$P_2O_5$ въ соед. съ $CaO$ .	$P_2O_5$ въ соед. съ $Fe_2O_3$ .	Отношеніе паевъ:		
			$CaCO_3$	$P_2O_5$	$Fe_2O_3$
IV . . . . .	100,0	0	1	1	1
V . . . . .	82,06	17,94	1	1	3
VI . . . . .	78,39	21,61	1	1	5
VII . . . . .	61,48	38,52	1	1	10
VIII . . . . .	83,84	16,16	2	1	10
IX . . . . .	98,69	1,31	4	1	10
X . . . . .	100,0	0	6	1	10

Изъ опытовъ видно, такимъ образомъ, что при пайномъ отношеніи окиси желѣза, углекислой извести и фосфорной кислоты, послѣдняя повидному вся соединяется съ известью, а соединенія съ окисью желѣза не образуетъ. Если на одинъ пай фосфорной кислоты приходится нѣсколько (6) паевъ извести и (10) окиси желѣза, то фосфорная кислота исключительно соединяется съ известью, не смотря на то, что число паевъ послѣдней почти вдвое менѣ числа паевъ окиси желѣза. Это позволяетъ предположить, что при еще большемъ количествѣ извести на тоже количество фосфорной кислоты послѣдняя не будетъ давать соединеній съ окисью желѣза, если послѣдняя будетъ превышать (по числу паевъ) количество извести втрое, вчетверо и т. д. При возрастаніи количества окиси желѣза, но при тѣхъ же количествахъ углекислой извести и фосфорной кислоты, образуется все болѣе и болѣе фосфорножелѣзной соли, но это увеличеніе происходитъ сравнительно очень медленно, такъ что когда окись желѣза находится въ смѣси въ десятерномъ (по числу паевъ) количествѣ сравнительно съ углекислою известью и фосфорною кислотою, только съ небольшимъ треть этой кис-

лоты соединяется съ окисью желѣза, а почти двѣ трети образуютъ фосфорноизвестковую соль.

Таково оказалось распредѣленіе фосфорной кислоты въ твердомъ остаткѣ; но при опытахъ IV—VII часть извести находилась въ растворѣ, въ соединеніи съ фосфорною кислотою, такъ что при этихъ опытахъ въ сущности распредѣленіе кислоты между известью и окисью желѣза было еще менѣе выгодно для послѣдней.

Опыты, описанные выше и приводящіе къ указаннымъ результатамъ, произведены были надъ моногидратомъ окиси желѣза. Выше я высказалъ, что этотъ гидратъ долженъ находиться въ почвахъ въ преобладающемъ количествѣ сравнительно съ другими гидратами. Кромѣ того, по опытамъ Вагнера, которые описаны были выше, свѣжеосажденная и высушенная окись желѣза поглощаютъ фосфорную кислоту одинаково. На этомъ основаніи можно было бы считать, что описанные только что мои опыты представляютъ картину распредѣленія поглощенной фосфорной кислоты въ почвахъ, близкую къ дѣйствительности. Тѣмъ не менѣе я считалъ необходимымъ дополнить мои опыты, повторивши ихъ съ свѣжеосажденною окисью желѣза, хотя соединеніе это можетъ находиться въ почвахъ сравнительно въ весьма малыхъ количествахъ.

При приготовленіи окиси желѣза для новыхъ опытовъ я осаждалъ титрованный растворъ азотнокислаго желѣза амміакомъ на холоду, наблюдая, чтобы амміакъ былъ, по возможности въ маломъ избыткѣ. Осадки промывались сперва декантаціей, потомъ на фильтрѣ холодною водою. Сырой осадокъ промытый на чисто, аккуратно собирался съ фильтрѣ въ стаканы, а фильтры были потомъ высушены и сожжены для опредѣленія неотдѣлившейся отъ нихъ окиси желѣза (хотя она осталась на фильтрахъ вездѣ въ ничтожныхъ количествахъ). Въ окиси желѣза въ стаканахъ прибавлялась углекислая известь и фосфорная кислота. Смѣси

стояли при комнатной температурѣ (за исключеніемъ первой стоявшей 4 дня) семь дней, затѣмъ всѣ смѣси прокипячены, осадки отцѣжены и въ нихъ опредѣлена угольная кислота.

Всего такимъ способомъ произведено шесть опытовъ.

### *Опытъ XI.*

Взято для смѣси.  $\text{CaCO}_3$  . . . 1,0000 гр.  
 $\text{Fe}_2\text{O}_3$  . . . 0,9586 »  
 $\text{P}_2\text{O}_5$  . . . 0,4652 »

Черезъ четыре дня въ растворѣ найдена была еще фосфорная кислота, хотя и въ очень незначительномъ количествѣ.—Въ осадкѣ найдено 0,2074 угольной кислоты, слѣдовательно во время опыта выдѣлилось 0,2326 гр.  $\text{CO}_2$ , соотвѣтствующихъ 0,2960  $\text{CaO}$  соединившихся съ фосфорною кислотою. Для образованія фосфорно-кальціевой соли съ 46%  $\text{CaO}$  необходимо въ этомъ случаѣ 0,3475 гр. фосфорной кислоты, или 74,7% общаго количества ея.

### *Опытъ XII.*

Для составленія смѣси взято:  $\text{CaCO}_3$  . . . 1,0000 гр.  
 $\text{Fe}_2\text{O}_3$  . . . 1,9192 »  
 $\text{P}_2\text{O}_5$  . . . 0,4652 »

По прошествіи семи дней вся фосфорная кислота (за исключеніемъ незначительныхъ слѣдовъ ея) была поглощена. Въ осадкѣ найдено 0,1964 гр. угольной кислоты, слѣдовательно во время опыта выдѣлилось 0,2436 гр.  $\text{CO}_2$  соотвѣтствующихъ 0,3100 гр.  $\text{CaO}$ , которые при этомъ вступили въ соединеніе съ фосфорною кислотою.—Для образованія съ указаннымъ количествомъ извести соединенія, содержащаго 54% фосфорной кислоты, требуется 0,3639 гр., или 78,22% всего количества фосфорной кислоты, находившагося въ смѣси.

*Опыт XIII.*

Для составленія смѣси взято:  $\text{CaCO}_3$  . . . 1,0000 гр.  
 $\text{Fe}_2\text{O}_3$  . . . 3,8374 »  
 $\text{P}_2\text{O}_5$  . . . 0,4652 »

По истеченіи семи дней въ растворѣ остались только едва замѣтные слѣды фосфорной кислоты, а въ осадкѣ найдено 0,2496 гр.  $\text{CO}_2$ ; слѣдовательно во время опыта выдѣлилось 0,1904 гр.  $\text{CO}_2$ , соответствующихъ 0,2423 гр. извести, которые перешли въ соединеніе съ фосфорною кислотою. Фосфорной кислоты для образованія съ такимъ количествомъ извести соединенія, содержащаго 46%  $\text{CaO}$ , необходимо 0,2837 гр. или 61,01% всего количества ея, бывшаго въ смѣси.

*Опыт XIV.*

Для составленія смѣси взято:  $\text{CaCO}_3$  . . . 1,0000 гр.  
 $\text{Fe}_2\text{O}_3$  . . . 6,3975 »  
 $\text{P}_2\text{O}_5$  . . . 0,4652 »

Черезъ семь дней въ растворѣ уже не было фосфорной кислоты; въ осадкѣ найдено 0,3076 гр.  $\text{CO}_2$ , т. е. во время опыта выдѣлилось 0,1324 гр.  $\text{CO}_2$ , соответствующихъ 0,1685 гр.  $\text{CaO}$ . Для образованія съ такимъ количествомъ извести соединенія, содержащаго 46%  $\text{CaO}$ , необходимо 0,1978 гр.  $\text{P}_2\text{O}_5$ , или 42,52% всего количества ея бывшаго въ смѣси.

*Опыт XV.*

Взято для составленія смѣси:  $\text{CaCO}_3$  . . . 3,0000 гр.  
 $\text{Fe}_2\text{O}_3$  . . . 6,3965 »  
 $\text{P}_2\text{O}_5$  . . . 0,4652 »

По прошествіи недѣли въ растворѣ не было найдено фосфорной кислоты; въ осадкѣ найдено угольной кислоты 1,1352 гр., слѣдовательно во время опыта выдѣлилось 0,1848 гр.  $\text{CO}_2$ , соответствующихъ 0,2352  $\text{CaO}$ , которая соединилась съ фосфорною кислотою. Для образованія съ

указаннымъ количествомъ известки соединенія, содержащаго 46% извести нужно 0,2761 гр.  $P_2O_5$  или 59,35% общаго количества ея, находившагося въ смѣси.

*Опытъ XVI.*

Для образованія смѣси взято:  $CaCO_3$  . . . 5,0000 гр.  
 $Fe_2O_3$  . . . 6,3961 »  
 $P_2O_5$  . . . 0,4652 »

Черезъ недѣлю въ растворѣ не было фосфорной кислоты; въ осадкѣ найдено 1,9590 гр.  $CO_2$ , слѣдовательно во время опыта выдѣлилось 0,2410 гр.  $CO_2$ , соответствующихъ 0,3067 гр.  $CaO$ , которые вступили въ соединеніе съ фосфорною кислотою. Для образованія съ ними соединенія, содержащаго 46%  $CaO$  необходимо 0,3600 гр.  $P_2O_5$ , или 77,39% всего количества ея, бывшаго въ смѣси.

Сопоставляя результаты этихъ опытовъ съ свѣжеосажденною окисью желѣза, мы получимъ слѣдующія таблицы:

№№ опытовъ.	Въ смѣси было $CaCO_3$ .	Въ смѣси было $Fe_2O_3$ .	Выдѣлилось $CO_2$ .	$CaO$ перешло въ соединеніе съ $P_2O_5$ .	Поглощено $P_2O_5$ .
XI.	1,00	0,9586	0,2326	0,2960	менѣе 0,4652
XII.	1,00	1,9192	0,2436	0,3100	0,4652
XIII.	1,00	3,8374	0,1904	0,2423	0,4652
XIV.	1,00	6,3975	0,1324	0,1685	0,4652
XV.	3,00	6,3975	0,1848	0,2352	0,4652
XVI.	5,00	6,3961	0,2410	0,3067	0,4652

Распредѣленіе фосфорной кислоты между известью и окисью желѣза видно изъ слѣдующей таблицы:

№№ опытовъ.	$P_2O_5$ въ соед.		Отношеніе паевъ.	
	съ $CaO$ .	съ $Fe_2O_3$ .	$CaO$ .	$Fe_2O_3$ . $P_2O_5$ .
XI . . .	74,70% менѣе	25,30%	1,33	1,83 1
XII . . .	78,22 »	21,78 »	1,33	3,67 1
XIII . . .	61,01 »	38,99 »	1,33	5,50 1
XIV . . .	42,52 »	57,48 »	1,33	11,00 1
XV . . .	59,35 »	40,65 »	4,00	11,00 1
XVI . . .	77,39 »	22,61 »	6,67	11,00 1

При этихъ опытахъ распределеіе фосфорной кислоты оказалось гораздо болѣе благоприятнымъ для окиси желѣза и такое явленіе можно было бы объяснить себѣ тѣмъ обстоятельствомъ, что окись желѣза была свѣжеосажденная. Можетъ быть, такая окись дѣйствительно быстрѣ соединяется съ фосфорною кислотою, но несомнѣнно, что полученныя мною цифры выражаютъ это дѣйствіе свѣжеосажденной окиси въ сильно преувеличенномъ видѣ. Дѣло въ томъ, что при такомъ способѣ производства опытовъ какой примѣненъ былъ мною, нельзя было достигнуть равномернаго распределеія углекислой извести и окиси желѣза въ смѣси: кристаллическій плотный порошокъ углекислой извести послѣ каждаго примѣшиванія смѣси быстро осѣдалъ на дно стакановъ, между тѣмъ какъ рыхлые хлопья окиси желѣза долго оставались взмученными, и если осѣдали черезъ нѣсколько времени, то немного. Ясно, что при подобныхъ условіяхъ окись желѣза могла гораздо лучше подвергаться дѣйствію фосфорной кислоты. Но и при такихъ, сравнительно весьма неблагоприятныхъ условіяхъ, углекислая известь даже при значительныхъ избыткахъ окиси желѣза поглощала гораздо больше фосфорной кислоты, чѣмъ окись желѣза. Только въ томъ случаѣ, когда окись желѣза превосходила по вѣсу углекислую известь въ шесть разъ, распределеіе фосфорной кислоты было одинаково между ними.

Принимая въ расчетъ всѣ наши опыты, мы можемъ сказать, что если растворъ фосфорной кислоты приходитъ въ соприкосновеніе съ почвою, содержащею хотя незначительныя количества углекислой извести, то она будетъ поглощаться преимущественно углекислою известью, а не окисью желѣза, какъ теперь многіе думаютъ. Въ почвахъ распределеіе фосфорной кислоты въ пользу извести всегда будетъ гораздо благоприятнѣе сравнительно съ результатами описанныхъ выше опытовъ, на томъ основаніи, что при моихъ опытахъ окись желѣза была въ лучшихъ условіяхъ

для поглощенія фосфорной кислоты, между тѣмъ какъ въ почвѣ она находится въ условіяхъ менѣе благоприятныхъ сравнительно съ углекислою известью. Углекислая известь въ почвахъ распредѣляется между другими составными частями не только механически, какъ окись желѣза, но и химически, путемъ періодическаго растворенія и осажденія; кромѣ того, если почва влажна, то въ почвенной водѣ всегда бываетъ, какъ извѣстно, растворено значительное количество углекислой извести. Понятно, что при болѣе равномерномъ распредѣленіи, и будучи кромѣ того въ растворѣ, углекислая известь въ почвахъ можетъ поглощать всю фосфорную кислоту даже и въ тѣхъ случаяхъ, когда мы находимъ въ нихъ при анализахъ весьма мало углекислой извести и очень много окиси желѣза.

Еслибы, напр., при обычныхъ приемахъ анализа найдено было въ почвѣ до 10% окиси желѣза и только около 1% углекислой извести, то весьма вѣроятно, что въ такой почвѣ вся внесенная въ нее растворимая фосфорная кислота была бы поглощена исключительно известью, а не окисью желѣза, потому, во-первыхъ, что при такомъ содержаніи окиси желѣза только часть ея находится въ видѣ свободной окиси, а не въ видѣ кремнекислыхъ и другихъ соединеній, и, во вторыхъ, — известь несомнѣнно въ подобной почвѣ распредѣлена равномернѣе окиси желѣза.

---

### Г Л А В А III.

#### Условія перехода фосфорной кислоты, соединенной съ окисью желѣза или глиноземомъ, въ соединеніе съ известью.

Описанные до сихъ поръ опыты не могутъ однако дать понятія о дѣйствительномъ распредѣленіи фосфорной кислоты въ почвахъ между известью и окисью желѣза; многіе могутъ считать ихъ только фактическимъ подтвержденіемъ приведеннаго выше мнѣнія Кнопа, состоящаго въ томъ, что хотя фосфорная кислота и поглощается предварительно известью и магнезіей, но что потомъ она переходитъ въ соединеніе съ окисью желѣза и глиноземомъ; точно также этими опытами не было бы устранено предположеніе Вагнера, могущее служить въ сущности поясненіемъ мнѣнія Кнопа, т. е. то предположеніе, что при раствореніи фосфорнокислой извести въ почвѣ, фосфорная кислота изъ раствора поглощается опять и известью и окисью желѣза, и что такимъ образомъ въ почвахъ существуетъ постоянный переходъ фосфорной кислоты отъ извести къ окиси желѣза; хотя въ известковыхъ почвахъ такой переходъ совершается очень медленно, но тѣмъ не менѣе, по мнѣнію Вагнера, онъ все таки происходитъ.

Для того, чтобы дать вѣрную картину распредѣленія фосфорной кислоты въ почвахъ, необходимо, слѣдовательно, подвергнуть вышеприведенныя мнѣнія Кнопа и Вагнера (или—что тоже самое—только болѣе разъясненныя мнѣнія Тенара и Петерса) опытной повѣркѣ. При выборѣ способовъ, какими это могло бы быть сдѣлано, я остановился на слѣдующемъ соображеніи.

Уже давно извѣстно, что фосфорнокислыя соли желѣза и глинозема, какъ и другія соли этихъ окисловъ, разлагаются водою. Въ аналитической химіи Розе указано, что сильно

основной осадокъ фосфорнокислаго желѣза отчасти растворимъ въ водѣ <sup>1)</sup>. Впослѣдствіи Моръ показалъ, что при осажденіи фосфорнокислаго желѣза амміакомъ, осадокъ—вопреки прежде господствовавшему мнѣнію—имѣеть въ разныхъ случаяхъ неодинаковый составъ, смотря по тому, какъ долго промывается онъ водою, которая извлекаетъ при промываніи преимущественно фосфорную кислоту <sup>2)</sup>. Въ недавнее время Ф. Сестини <sup>3)</sup> снова обратилъ вниманіе на этотъ фактъ, повидимому не зная прежнихъ работъ по тому же предмету, хотя кромѣ упомянутыхъ работъ, въ 1867 году Петерсъ въ изложенной нами его работѣ подробно остановился на этомъ фактѣ и, провѣривши его справедливость, постарался количественно опредѣлить измѣненіе состава фосфорнокислаго желѣза отъ промыванія водою. По его изслѣдованіямъ фосфорнокислое желѣзо, имѣвшее составъ  $2\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{P}_2\text{O}_5$  и содержавшее въ безводномъ состояніи 57,6% фосфорной кислоты и 42,4% окиси желѣза, послѣ продолжительнаго промыванія водою измѣнило составъ и содержало только 44,5% фосфорной кислоты и 55,6% окиси желѣза «фосфорная кислота переходила въ растворъ быстрѣе окиси желѣза, хотя въ промывныхъ водахъ постоянно содержалось и желѣзо» (Петерсъ).

Относительно фосфорнокислаго глинозема еще давно Витштейнъ показалъ, что и это соединеніе разлагается водою; по его опытамъ соединеніе  $2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{P}_2\text{O}_5$ , т. е. соединеніе основное, постоянно выдѣляетъ фосфорную кислоту при промываніи его водою <sup>4)</sup>.

Для того, чтобы судить на сколько быстро происходитъ подобное разложеніе упомянутыхъ солей водою, я считалъ

---

<sup>1)</sup> Ausführliches Handbuch der analytischen Chemie. 1851. II Bd. S. 511. Въ последнемъ изданіи Финкенера этого мѣста нѣтъ.

<sup>2)</sup> Zeitschrift für analytische Chemie. Bd. II S. 250.

<sup>3)</sup> Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft. 1875. Корреспонденція Шиффа.

<sup>4)</sup> Berzelius Jahresbericht. 27. S. 167.

необходимымъ произвести новые опыты. Съ этою цѣлю, а также и для другихъ опытовъ, которые описаны будутъ ниже, я пригото­вилъ чистыя фосфорнокислыя соли желѣза и глинозема осажде­ніемъ ихъ изъ кислаго раствора по возмож­ности малымъ избыткомъ амміака. Соли эти, промытыя и высушенныя при комнатной температурѣ, имѣли слѣдующій составъ:

1. *Фосфорнокислое желѣзо*: Соединеніе  $4\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{P}_2\text{O}_5 \cdot 34\text{H}_2\text{O}$

	содержитъ.
$\text{Fe}_2\text{O}_3$ . . .	32,76 <sup>o</sup> / <sub>o</sub> 32,62 <sup>o</sup> / <sub>o</sub>
$\text{P}_2\text{O}_5$ . . .	35,97 36,18
$\text{H}_2\text{O}$ . . .	30,94 31,20

Или въ безводномъ состояніи:  $4\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{P}_2\text{O}_5$

$\text{Fe}_2\text{O}_3$ . . .	47,66 47,41 <sup>o</sup> / <sub>o</sub>
$\text{P}_2\text{O}_5$ . . .	52,34 52,59

2. *Фосфорнокислый глиноземъ*:

Формула  $\text{AlPO}_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$

	требуетъ.
$\text{Al}_2\text{O}_3$ . . .	26,89 <sup>o</sup> / <sub>o</sub> 27,62 <sup>o</sup> / <sub>o</sub>
$\text{P}_2\text{O}_5$ . . .	37,23 38,07
$\text{H}_2\text{O}$ . . .	35,88 34,31

Или въ безводномъ состояніи:  $\text{AlPO}_4$

$\text{Al}_2\text{O}_3$ . . .	41,94 <sup>o</sup> / <sub>o</sub> 42,04 <sup>o</sup> / <sub>o</sub>
$\text{P}_2\text{O}_5$ . . .	58,06 57,96

Съ этими солями сдѣланы слѣдующіе опыты:

*Опытъ XVII.*

Два грамма воднаго фосфорнокислаго глинозема положены въ колбу и прибавлено 500 к. сант. воды. Смѣсь стояла сутки на водяной банѣ, и по временамъ взбалтывалась. За тѣмъ осадокъ отцѣженъ, растворъ выпаренъ въ платиновой чашкѣ и въ немъ найдено:

Амміачнаго осадка ( $\text{AlPO}_4$ ) . . . .	0,0058 гр.
Избыточной фосфорной кислоты . . .	0,0689 »

Собранный осадокъ вторично обработанъ также водою и чрезъ сутки въ растворѣ найдено:

Амміачнаго осадка ( $\text{Al PO}_4$ ) . . . . .	слѣды.
Фосфорной кислоты . . . . .	0,0211 гр.

Собранный еще разъ осадокъ при третьей обработкѣ водою далъ 0,0167 гр.  $\text{P}_2\text{O}_5$ .

Всего въ три раза извлечено 0,1067 гр. фосфорной кислоты; во взятомъ осадкѣ содержалось 0,7446 гр. фосфорной кислоты; слѣдовательно въ растворѣ перешло 14,3% всей бывшей въ смѣси фосфорной кислоты.

### Опытъ XVІІІ.

Десять граммовъ фосфорнокислаго желѣза всыпаны въ колбу и прибавлено 1250 куб. сант. воды. Смѣсь стояла сутки на водяной банѣ и по временамъ перемѣшивалась. Послѣ отцѣживанія и выпариванія раствора въ немъ найдено:

Амміачнаго осадка . . . . .	0,0041 гр.
Фосфорной кислоты . . . . .	0,6438 »

Осадокъ вторично обработанъ также, и въ новомъ растворѣ найдено:

Амміачнаго осадка . . . . .	0,0014 гр.
Фосфорной кислоты . . . . .	0,1198 »

Собранный осадокъ растертъ въ ступкѣ и анализированъ. Въ немъ найдено (въ безводномъ состояніи):

Окиси желѣза . . . . .	53,93
Фосфорной кислоты . . . . .	46,07

Формула  $\text{Fe PO}_4$  требуетъ: 47,02% фосфорной кислоты.

Изъ этого видно, что двукратное промываніе фосфорнокислаго желѣза, имѣющаго формулу  $4\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{P}_2\text{O}_5$ , при указанныхъ условіяхъ превратило его въ соль болѣе основную, т. е. пятый пай фосфорнаго ангидрида былъ отдѣленъ только при двукратной декантациі.

*Опытъ XIX.*

10 граммовъ фосфорнокислаго желѣза промывались на водяной банѣ въ теченіе 30 дней 1250 к. сант. воды, которая перемѣнялась ежедневно, а прежняя осторожно сливалась сифономъ. Но прошествіи указаннаго времени осадокъ анализированъ; при этомъ оказалось, что свойства его существенно измѣнились: онъ почти совсѣмъ не растворялся ни въ слабой, ни въ крѣпкой азотной кислотѣ, какъ на холоду, такъ и при кипяченіи, а переходилъ въ растворъ только послѣ прибавленія къ азотной кислотѣ соляной. Составъ его оказался такой:

Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . . .	56,19%
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> . . . .	43,81 <sup>1)</sup>

Указанное выше измѣненіе растворимости заставляетъ предполагать, что обработка водою при 100° хотя и способствуетъ болѣе быстрому первоначальному разложенію фосфорнокислаго желѣза, но вмѣстѣ съ тѣмъ дѣлаетъ остающееся твердое соединеніе болѣе прочнымъ, на что указываетъ, между прочимъ, и зернистый видъ его, тогда какъ первоначальное соединеніе при стояніи въ водѣ принимало видъ мелкихъ хлопьевъ. На этомъ основаніи я полагаю, что холодная вода, хотя и медленнѣе разлагаетъ фосфорнокислое желѣзо, но предѣлъ разложенія при этомъ будетъ гораздо дальше, т. е. получится въ концѣ концовъ соединеніе болѣе основное, чѣмъ при дѣйствіи горячей воды.

И такъ, несомнѣнно, что фосфорнокислыя соли желѣза и глинозема разлагаются водою. Изъ этого слѣдуетъ, что если вода будетъ дѣйствовать на эти соли въ присутствіи углекислой извести, углекислой магнезійи и т. п., то переходящая въ растворъ фосфорная кислота будетъ дѣйствовать на углекислыя соли и разлагать ихъ, образуя фосфорнокислую известь, магнезію и т. п.

<sup>1)</sup> Вода, слитая съ осадка на 15 день промыванія, содержала 0,0102 гр. P<sub>2</sub> O<sub>5</sub>.

Если это такъ, то въ присутствіи углекислой извести вода будетъ сильнѣе дѣйствовать на фосфорнокислое желѣзо или глиноземъ, чѣмъ безъ нея. Мы знаемъ, что если растворъ фосфорной кислоты приходитъ въ соприкосновеніе съ окисью желѣза, то послѣдняя поглощаетъ фосфорную кислоту, оставляя въ растворѣ сравнительно небольшое количество ея. Наоборотъ, изъ фосфорнокислаго желѣза вода извлекаетъ часть фосфорной кислоты. Очевидно, что предѣлъ поглощенія и разложенія въ томъ и другомъ случаѣ обуславливается равновѣсіемъ между растворомъ и осадкомъ: прибавка фосфорной кислоты въ растворъ будетъ имѣть пенрёмѣннымъ слѣдствіемъ поглощеніе ея осадкомъ; напротивъ, — удаленіе фосфорной кислоты изъ раствора вызоветъ дальнѣйшее разложеніе осадка—пока опять не наступитъ въ томъ и другомъ случаѣ равновѣсіе между растворомъ и осадкомъ.

Присутствіе углекислой извести въ смѣси представляетъ средство для постояннаго удаленія фосфорной кислоты изъ раствора, вслѣдствіе чего постоянно можетъ происходить дальнѣйшее разложеніе фосфорнокислаго желѣза. Поэтому углекислая известь должна значительно ускорять разложеніе фосфорнокислаго желѣза водою.

Для повѣрки всѣхъ этихъ предположеній необходимы были опыты; для убѣжденія въ томъ, что фосфорнокислое желѣзо и глиноземъ въ самомъ дѣлѣ производятъ на углекислую известь такое же дѣйствіе, какъ слабый водный растворъ свободной фосфорной кислоты, сдѣланы были слѣдующіе предварительные опыты:

### *Опытъ XX.*

Изъ фосфорнокислаго глинозема и углекислой извести составлены были слѣдующія смѣси:

1	.	.	.	10	гр.	$Al PO_4$	+	10	гр.	$Ca CO_3$
2	.	.	.	10	»	»	+	30	»	»
3	.	.	.	10	»	»	+	50	»	»
4	.	.	.	10	»	»	+	10	»	»

Къ первымъ тремъ смѣсямъ прибавлено по 200 к. сант. 5% раствора хлористаго натрія; къ послѣдней — 200 куб. сант. воды. Смѣси помѣщены въ колбы, вмѣстимостью около 1/2 литра, которыя только прикрыты были бумагою для защиты отъ пыли. На другой же день можно было замѣтить обильное отдѣленіе газа; но смѣси оставлены на болѣе продолжительное время, такъ что только черезъ двѣ недѣли жидкость смѣсей отцѣжена была отъ осадковъ. Въ растворѣ найдено послѣ прибавленія соляной кислоты:

	Амміачнаго осадка.	Углекислой извести.
Смѣсь 1 . . .	0,0011 гр.	0,4997 гр.
» 2 . . .	0,0013 »	0,5660 »
» 3 . . .	0,0005 »	0,5369 »
» 4 . . .	0,0024 »	0,2596 »

*Опытъ XXI* произведенъ былъ совершенно также, только вмѣсто фосфорнокислаго глинозема взяты такія же вѣсовыя количества фосфорнокислаго желѣза. Результаты получились совершенно сходныя съ результатами предыдущаго опыта, вслѣдствіе чего я и не буду выписывать здѣсь цифръ.

Опыты эти были повторены, причемъ смѣси чрезъ 2—3 дня послѣ ихъ составленія кипятились и отдѣляющійся газъ улавливался въ известковую или баритовую воды, причемъ постоянно получались обильные осадки углекислой извести и углекислаго барита.

Такимъ образомъ не оставалось сомнѣнія въ томъ, что фосфорнокислыя соли глинозема и желѣза въ присутствіи воды дѣйствуютъ на углекислую известь подобно раствору свободной фосфорной кислоты.

Послѣ такихъ результатовъ сдѣлалось очевиднымъ, что если находится смѣсь, содержащая фосфорную кислоту, известь и окись желѣза (причемъ известь можетъ быть въ видѣ фосфорнокислой или углекислой соли, а окись желѣза—въ видѣ свободной окиси или фосфорнокислой соли), то

фосфорная кислота никогда не можетъ быть соединена въ такой смѣси съ какимъ либо однимъ основаніемъ, а всегда распредѣляется между ними обоими сообразно ихъ сродству къ кислотѣ и ихъ массамъ. Только при значительномъ преобладаніи одного основанія фосфорная кислота можетъ соединиться съ нимъ почти вся, но все-таки въ соединеніи съ другимъ останутся хотя слѣды ея. Такимъ образомъ, и въ этомъ случаѣ, хотя мы имѣемъ дѣло съ соединеніями, которыя считаются нерастворимыми, распредѣленіе кислоты между двумя основаніями въ концѣ концовъ будетъ въ сущности слѣдовать такимъ же законамъ, какъ и при соединеніяхъ, легко растворимыхъ въ водѣ. Остается опредѣлить, съ какою быстротою происходитъ переходъ кислоты отъ одного основанія къ другому, и каково будетъ распредѣленіе кислоты при разныхъ количествахъ основныхъ окисловъ.

Съ этою цѣлію произведемъ рядъ опытовъ, при которыхъ фосфорнокислое желѣзо или глиноземъ смѣшивались съ углекислою известью въ разныхъ пропорціяхъ, причемъ или употреблялось одно фосфорнокислое желѣзо, или иногда къ нему прибавлялась окись желѣза въ большемъ или меньшемъ количествѣ; кромѣ того въ нѣкоторыхъ случаяхъ вмѣсто чистой воды къ смѣси прибавлялись растворы щелочныхъ солей разной крѣпости. Во всѣхъ этихъ случаяхъ выдѣляющаяся угольная кислота служила мѣрою происходящей въ смѣси реакціи. Описанія отдѣльныхъ опытовъ болѣе подробно укажутъ способы ихъ выполненія.

### *Опытъ XXII.*

Взято для составленія смѣси:

Фосфорнок. глинозема . . . . .	1,3220 гр.
Углекислой извести . . . . .	1,6320 »

Смѣсь помѣщена въ колбочку заткнутую пробкой, чрезъ которую проходили двѣ трубки—изъ нихъ одна соединялась съ рядомъ хлорокальціевыхъ трубокъ и калиаппаратомъ для

опредѣленія угольной кислоты, — однимъ словомъ приборъ былъ составленъ такъ, какъ обыкновенно составлялся мною для опредѣленія угольной кислоты.

Спустя 16 часовъ послѣ составленія смѣси, къ которой прибавлено было 50 куб. сант. воды, чрезъ аппаратъ пропущенъ воздухъ, очищенный отъ угольной кислоты.

При этомъ найдено выдѣленной  $\text{CO}_2$  . . . 0,1007 гр.

При пропусканіи воздуха еще чрезъ 24 часа. 0,0118 »

»       »       »       »       »       3 дня. 0,0066 »

Всего выдѣлено въ 4 дня и 16 час. 0,1191 гр.  $\text{CO}_2$

Такъ какъ я подозрѣвалъ нѣкоторую потерю угольной кислоты на второй день опыта, то для контроля къ смѣси прибавлена азотная кислота и остатокъ угольной кислоты былъ такимъ образомъ опредѣленъ. Найдено при этомъ 0,5890 гр.; съ прежде выдѣлившеюся — всего 0,7081 гр. = 43,38% взятой углекислой извести; слѣдовательно потеря, если и была, оказалась незначительною.

Выдѣлившаяся въ 4 дня 16 часовъ угольная кислота соотвѣтствуетъ 0,1527 гр. извести; если положить, что известь эта, соединяясь съ фосфорною кислотю, будетъ также давать соединеніе, содержащее 46% извести, то фосфорной кислоты для этого потребуется 0,1793 гр. или 36,4% всего количества ея, бывшаго въ смѣси. Слѣдовательно во время опыта болѣе трети фосфорной кислоты перешло въ соединеніе съ известью.

### *Опытъ XXIII.*

Для составленія смѣси взято:

Фосфорнокислаго желѣза 1,0000 гр. = 0,3597 гр.  $\text{P}_2\text{O}_5$

Углекислой извести . . 1,2280 » = 0,5403 »  $\text{CO}_2$

Сѣрнокислаго калия . . 0,5000 гр.

Смѣсь стояла три недѣли при обыкновенной комнатной температурѣ, причемъ изъ нея постоянно выдѣлялась угольная кислота. Чрезъ три недѣли смѣсь прокипячена и въ

ней опредѣлена оставшаяся угольная кислота; получено 0,3750 гр.  $\text{CO}_2$ , слѣдовательно во время опытовъ выдѣлилось 0,1653 гр.  $\text{CO}_2$ , соответствующихъ 0,2104  $\text{CaO}$ , для соединенія съ которою нужно 0,2470 гр. фосфорной кислоты или 68,7% всего количества ея, находившагося въ смѣси.

#### *Опытъ XXIV.*

Для составленія смѣси взято:

Фосфорнокислаго желѣза	1,0000 гр. = 0,3276 гр. $\text{P}_2\text{O}_5$
Углекислой извести . . .	6,2294 » = 2,7409 » $\text{CO}_2$
Сѣрноокислаго калия . . .	0,5000 »
Воды . . . . .	150 куб. сант.

Черезъ три недѣли въ прокипяченной смѣси найдено угольной кислоты 2,5508 гр., т. е. во время опыта выдѣлилось 0,1901 гр.  $\text{CO}_2$ , соответствующихъ 0,2419  $\text{CaO}$ , для соединенія съ которыми нужно 0,2840 гр.  $\text{P}_2\text{O}_5 = 81,8\%$  всего количества ея, бывшаго въ смѣси.

#### *Опытъ XXV.*

Для составленія смѣси взято:

Фосфорнокислаго желѣза	1,0000 гр. = 0,3276 гр. $\text{P}_2\text{O}_5$
Углекислой извести . . .	1,2292 » = 0,5408 » $\text{CO}_2$
Окиси желѣза (въ видѣ свѣжеосажденнаго гид- рата). . . . .	6,3975 »
Сѣрноокислаго калия . . .	0,5000 »
Воды . . . . .	150 куб. сант.

Опредѣленіе угольной кислоты менѣе замѣтно, вѣроятно потому, что она задерживалась въ рыхломъ толстомъ слое окиси желѣза. Черезъ пять недѣль смѣсь прокипячена, и въ остаткѣ найдено 0,3250 гр. угольной кислоты, слѣдовательно во время опыта выдѣлилось 0,2158 гр.  $\text{CO}_2$ , соответствующихъ 0,2747 гр.  $\text{CaO}$ , для соединенія съ ко-

торыми нужно 0,3225 гр.  $\text{FeO}_3$  или 89,7% всего количества ея.

### Опытъ XXVI.

Для составленія смѣси взято:

Фосфорнокислаго желѣза . . . . .	1,1381 гр.
Углекислой извести . . . . .	3,0995 »
Окиси желѣза (въ видѣ свѣже- осажденнаго гидрата) . . . . .	1,7461 »

Такимъ образомъ въ смѣси находилось:

$\text{CaCO}_3$ . . . . .	3,0995 = 1,3688 гр. $\text{CO}_2$
$\text{P}_2\text{O}_5$ . . . . .	0,4594 гр.
$\text{Fe}_2\text{O}_3$ . . . . .	2,1189 »
Воды . . . . .	150 куб. сант.

По прошествіи 4 недѣль въ смѣси, которая была прокипячена, найдено 1,1351 гр. угольной кислоты; слѣдовательно во время опыта выдѣлилось 0,2287 гр.  $\text{CO}_2$ , что соответствуетъ 0,2911 гр. извести, соединившейся съ фосфорною кислотою; фосфорной кислоты для этого соединенія нужно 0,3417 гр. или 74,4% всего количества ея, бывшаго въ смѣси.

### Опытъ XXVII.

Для составленія смѣси взято:

Фосфорнокислаго желѣза . . . . .	0,5134 гр.
Углекислой извести . . . . .	3,2482 »
Окиси желѣза (въ видѣ свѣже- осажденнаго гидрата) . . . . .	2,8313 »
Воды . . . . .	150 куб. сант.

Слѣдовательно въ смѣси содержалось

$\text{P}_2\text{O}_5$ . . . . .	0,1847 гр.
$\text{Fe}_2\text{O}_3$ . . . . .	2,9995 »
$\text{CaO}$ . . . . .	1,8190 »
$\text{CO}_2$ . . . . .	1,492 »

Черезъ 34 дня въ прокипяченной смѣси найдено 1,3094 гр.  $\text{CO}_2$ ; слѣдовательно во время опыта выдѣлилось 0,1198 гр.  $\text{CO}_2$ , которыя соответствуютъ 0,1547 гр. извести, соединившейся съ фосфорною кислотою; для этого соединенія нужно 0,1816 гр.  $\text{P}_2\text{O}_5$  или 98,3% всего количества ея, бывшаго въ смѣси.

### *Опытъ XXVIII.*

Для составленія смѣси взято фосфорнокислосое желѣзо, приготовленное дѣйствіемъ раствора фосфорной кислоты на чистую окись желѣза. Полученный продуктъ высушенный при комнатной температурѣ, содержалъ 16,36%  $\text{P}_2\text{O}_5$  и 20,01% воды. Это было среднее содержаніе фосфорной кислоты; но полученный продуктъ не представлялъ однообразнаго соединенія; во время промыванія его декантацией при взбалтываніи осадка съ водою въ верхнихъ частяхъ собирался болѣе свѣтлый осадокъ. Часть его осторожно снята пипеткою, и при анализѣ оказалось, что содержаніе  $\text{P}_2\text{O}_5$  въ той части осадка 19,27% при почти одинаковомъ содержаніи воды; осадокъ, собранный пипеткою снизу, содержалъ только 8,78%  $\text{P}_2\text{O}_5$  тоже приблизительно при 20% воды. Послѣ высушиванія на воздухѣ остатокъ растертъ въ ступкѣ и тогда найдено въ немъ указанное выше среднее содержаніе фосфорной кислоты. Для опыта употреблено 2,5551 гр. этого продукта, 2,6427 гр. углекислой извести и 150 куб. сант. воды. Слѣдовательно въ смѣси содержалось:

$\text{P}_2\text{O}_5$ . . . .	0,4180	гр.
$\text{Fe}_2\text{O}_3$ . . . .	1,8821	»
$\text{CaO}$ . . . . .	1,4799	»
$\text{CO}_2$ . . . . .	1,1628	»

Смѣсь стояла три недѣли; послѣ этого она выпарена на водяной банѣ досуха, въ смѣси прибавлено 200 куб. сант. воды, которая снова выпарена и такъ повторено пять разъ. Послѣ этого въ остаткѣ опредѣлена угольная кислота, ко-

торой оказалось 0,8467 гр., т. е. во время опыта выдѣлилось 0,3161 гр.  $\text{CO}_2$ , что соотвѣтствуетъ 0,4023 извести. Если положить, что вся находившаяся въ смѣси фосфорная кислота соединена была съ известью, то соединеніе это содержало:

$\text{P}_2\text{O}_5$ . . . . .	50,96%
$\text{CaO}$ . . . . .	49,04%

т. е. составъ этого соединенія былъ близокъ къ тому какой полученъ при дѣйствіи свободной фосфорной кислоты на чистую углекислую известь (опытъ III) и при выпариваніи прибавляемой воды нѣсколько разъ досуха.

Свойство употребляемаго фосфорнокислаго желѣза, какъ и слѣдовало ожидать, имѣеть значительное вліяніе на переходъ фосфорной кислоты къ извести. Для того, чтобы показать это, взято было фосфорнокислое желѣзо, промытое горячею водою и высушенное при  $70^\circ$ , — и съ нимъ произведенъ слѣдующій

### Опытъ XXIX.

Въ смѣсь взято: $\text{CaCO}_3$ . . . . .	1,2586 гр.
Фосфорн. желѣза. . . . .	1,1998 »
Воды . . . . .	150 куб. сант.

Въ смѣси при этомъ содержалось:

$\text{CaO}$ . . . . .	0,7048 гр.
$\text{CO}_2$ . . . . .	0,5538 »
$\text{P}_2\text{O}_5$ . . . . .	0,5519 »
$\text{Fe}_2\text{O}_3$ . . . . .	0,5348 »

Черезъ пять педѣль въ прокипяченной смѣси оказалось 0,5264 гр., слѣдовательно во время опыта выдѣлилось 0,0274 гр.  $\text{CO}_2$ , соотвѣтствующихъ 0,0349 гр.  $\text{CaO}$ , для соединенія съ которою нужно 0,0411 гр.  $\text{P}_2\text{O}_5$  или 7,45% общаго количества ея.

Всѣ эти опыты, произведенные со смѣсями фосфорнокислаго желѣза и углекислой извести, показываютъ, что распределение фосфорной кислоты между известью и желѣзомъ, найденное во время двухъ первыхъ рядовъ опытовъ, не представляетъ распределения временнаго, какъ думали до сихъ поръ, а есть распределение окончательное. Еслибы случайно, вслѣдствіе какихъ либо причинъ, большее количество фосфорной кислоты поглощено было окисью желѣза, то вслѣдствіи фосфорная кислота въ подобныхъ случаяхъ подвергается перераспределенію, переходя изъ соединенія съ окисью желѣза въ соединеніе съ известью.

Присутствіе въ смѣсяхъ фосфорнокислаго желѣза съ углекислою известью щелочныхъ солей повидимому ускоряетъ переходъ фосфорной кислоты отъ желѣза къ извести. Во всѣхъ такихъ смѣсяхъ первоначальное отдѣленіе угольной кислоты всегда гораздо сильнѣе, чѣмъ въ смѣсяхъ не содержащихъ щелочныхъ солей. Явленіе это понятно: въ смѣсяхъ, гдѣ находятся растворы щелочныхъ солей и углекислая известь, происходитъ обмѣнное разложеніе, при которомъ образуется углекислая щелочь, — а известно, что углекислыя щелочи сильно дѣйствуютъ на фосфаты окиси желѣза и глинозема. Однако, судя по результатамъ предыдущихъ опытовъ, предѣлъ разложенія фосфорнокислаго желѣза не измѣняется отъ присутствія щелочей.

Для того, чтобы видѣть, происходитъ ли обмѣнъ фосфорной кислоты, соединенной съ окисью желѣза и глиноземомъ, въ присутствіи другихъ соединений, находящихся въ почвахъ, необходимо было произвести опыты при другихъ условіяхъ; во-первыхъ, интересно знать переходитъ ли фосфорная кислота отъ окиси желѣза или глинозема въ известь въ тѣхъ случаяхъ, когда совѣмъ нѣтъ углекислой извести, а есть только цеолиты, содержащіе известь. Для изслѣдованія этого вопроса одновременно съ опытомъ XVII, произведеннымъ для того, чтобы опредѣлить, какое количество фосфорной кислоты

извлекается изъ фосфорнокислаго глинозема водою, были произведены еще два опыта.

*Опытъ XXX.*

Взято: фосфорнокислаго глинозема 2,0000 гр.

Десмина, истертаго въ мел-

кій порошокъ . . . . . 15,0 »

Воды . . . . . 500 куб. сант.

Смѣсь оставлена въ теченіе сутокъ на водяной банѣ; послѣ этого жидкость отцѣжена отъ осадка, который промыть водою. Жидкость выпарена въ платиновой чашкѣ и остатокъ анализированъ. Въ немъ найдено:

Кремнезема . . . . . 0,0394 гр.

Фосфорнокислаго глинозема 0,0061 »

Извести . . . . . 0,0138 »

Фосфорной кислоты . . . 0,0591 »

Слѣдовательно по сравненію съ дѣйствіемъ воды на одинъ фосфорнокислый глиноземъ, когда при тѣхъ же условіяхъ (опытъ XVII) найдено въ растворѣ 0,0689 гр.  $P_2O_5$ , мы находимъ въ настоящемъ случаѣ въ растворѣ фосфорной кислоты менѣе почти на 0,01 гр. Это количество очевидно поглощено известью десмина; кромѣ того 0,0138 гр. извести находились въ растворѣ, при испареніи котораго часть фосфорной кислоты, бывшей въ томъ же растворѣ еще, соединилась бы съ этою известью. Такимъ образомъ здѣсь мы находимъ замѣтный переходъ фосфорной кислоты отъ глинозема къ извести, находившейся въ составѣ взятаго цеолита.

*Опытъ XXXI.*

Взято: Фосфорнокислаго глинозема 2,0000 гр.

Истертаго въ тонкій поро-

шокъ шабазита . . . . . 15,00 »

Воды . . . . . 500 куб. сант.

Черезъ сутки, послѣ стоянія на водяной банѣ, жидкость отцѣжена, осадокъ промыть, фильтратъ выпаренъ въ платиновой чашкѣ и твердый остатокъ анализированъ. Въ немъ найдено:

Кремнезема. . . . .	0,0293	гр.
Фосфорнокислаго глинозема	0,0067	»
Извести . . . . .	0,0191	»
Фосфорной кислоты. . . . .	0,0482	»

Въ этомъ случаѣ, по сравненію съ дѣйствиемъ воды на одинъ фосфорнокислый глиноземъ, въ растворѣ оказалось на 0,0207 гр. фосфорной кислоты меньше; очевидно, она поглощена была известью шабазита. При испареніи раствора часть фосфорной кислоты, находящейся въ немъ, конечно тоже соединится съ известью раствора. Здѣсь очевидно былъ переходъ фосфорной кислоты отъ глинозема къ извести въ еще большемъ размѣрѣ, чѣмъ въ присутствіи десмина.

При разсмотрѣніи послѣднихъ двухъ опытовъ мы предполагали, что вода извлекла фосфорной кислоты, находившейся въ составѣ фосфорнокислаго глинозема, столько же въ присутствіи десмина и шабазита, сколько и безъ нихъ. Очевидно, это предположеніе невѣрно. Мы уже высказывали раньше, что предѣлъ разложенія фосфорнокислаго желѣза или глинозема водою опредѣляется содержаніемъ фосфорной кислоты въ растворѣ. Если бы часть этой кислоты удалить изъ раствора, оставивши объемъ его безъ измѣненія, то въ растворѣ перешла бы еще часть фосфорной кислоты. Понятно, что присутствіе десмина и шабазита представляло въ обоихъ случаяхъ средство для постоянного удаленія изъ раствора фосфорной кислоты и постоянного дальнѣйшаго разложенія фосфорнокислаго глинозема. Изъ этого слѣдуетъ, что переходъ фосфорной кислоты отъ глинозема къ извести, выражаемый числами, сообщенными въ двухъ послѣднихъ опытахъ, гораздо ниже дѣйствительнаго.

Въ почвѣ, гдѣ главнымъ образомъ находятся осажденные аморфные водные силикаты, легче вступающіе въ реакціи съ другими веществами, переходъ фосфорной кислоты къ извести водныхъ силикатовъ совершался бы съ большею

легкостью, еслибы въ почвахъ были замѣтныя количества фосфатовъ окиси желѣза или глинозема.

Кромѣ того распределеіе фосфорной кислоты въ почвахъ можетъ отчасти обусловливаться органическими соединеніями почвъ. Для опредѣленія того, не препятствуютъ ли эти соединенія переходу фосфорной кислоты отъ окиси желѣза къ извести, произведены были два опыта. Въ одномъ случаѣ смѣсь составлена была изъ 0,5 фосфорнокислаго желѣза, 1 грамма углекислой извести и 2 граммъ гуминовой извести; въ другомъ—при тѣхъ же количествахъ другихъ веществъ было 2 грамма углекислой извести. Въ томъ и другомъ случаѣ къ смѣсямъ прибавлено было по 200 куб. сант. воды.—Въ обѣихъ смѣсяхъ тотчасъ же началось и продолжалось потомъ выдѣленіе угольной кислоты: кромѣ того жидкость, сперва совершенно безцвѣтная и прозрачная, уже черезъ сутки сдѣлалась совершенно черною. Очевидно, что фосфорная кислота, выдѣлившаяся изъ соединенія съ окисью желѣза, дѣйствовала одновременно и на углекислую и на гуминовую известь, выдѣляя изъ послѣдней свободную гуминовую кислоту. Вѣроятно переходъ фосфорной кислоты къ извести совершается въ подобныхъ случаяхъ даже быстрѣе, чѣмъ въ присутствіи одной только углекислой извести. Къ сожалѣнію, оба стакана, въ которыхъ находились смѣси, были нечаянно разбиты до окончанія опытовъ, такъ что я не могъ изслѣдовать ни раствора, ни осадка, какъ намѣренъ былъ сдѣлать, а повторить опыта не имѣлъ возможности по неимѣнію за другими неотложными работами времени на приготовленіе и очищеніе гуминовой кислоты и изъ нея гуминовой извести. Но результаты опытовъ — хотя и не выраженные числами—были тѣмъ не менѣе вполнѣ опредѣленные, т. е. показали, что гуминовыя соединенія извести не только не препятствуютъ, но вѣроятно даже ускоряютъ переходъ фосфорной кислоты отъ окиси желѣза къ извести въ смѣсяхъ такого рода, какія были при моихъ опытахъ.

#### ГЛАВА IV.

**Приложеніе опытовъ, описанныхъ въ двухъ предыдущихъ главахъ къ почвамъ и нѣкоторымъ вопросамъ о питаніи растений.**

Факты распредѣленія фосфорной кислоты между известью и окисью желѣза (и глиноземомъ) изслѣдованы, какъ можно видѣть изъ предыдущей главы, при разныхъ условіяхъ: почвенные растворы, содержащіе главнымъ образомъ щелочныя соли и двууглекислую известь не могутъ препятствовать переходу фосфорной кислоты отъ окиси желѣза и глинозема къ извести; цеолиты, даже одни, безъ участія углекислой извести, отнимаютъ часть фосфорной кислоты отъ окиси желѣза и глинозема, тѣмъ менѣе они могутъ препятствовать такому переходу, если въ почвѣ есть углекислая известь; наконецъ — перегнойныя соединенія точно также не могутъ затруднять этотъ переходъ. Всѣ другія вещества почвы, какъ вещества въ химическомъ отношеніи почти индифферентныя, не могутъ принимать почти никакого участія въ означенной реакціи, а только механически распредѣляютъ дѣйствующія вещества на большемъ пространствѣ. — Поэтому, нисколько не сомнѣваясь въ томъ, что изученныя въ предыдущей главѣ реакціи происходятъ и въ почвахъ, я считаю необходимымъ разяснить хотя до нѣкоторой степени дѣйствительное распредѣленіе фосфорной кислоты въ почвахъ между окисью желѣза и глиноземомъ и известью.

Для этого прежде всего требуется знать относительныя количества окиси желѣза и глинозема съ одной стороны и извести (и магнезіи) съ другой. Какъ ни проста эта задача на первый взглядъ, рѣшеніе ея тѣмъ не менѣе соединено съ значительными затрудненіями.

Опредѣленіе количества углекислой извести въ различныхъ почвахъ произвести очень легко и притомъ съ достаточною для нашихъ пѣлей точностію, опредѣляя въ почвахъ угольную кислоту. Въ настоящее время у меня подъ рукою есть болѣе пятидесяти почвъ, изслѣдованныхъ въ этомъ отношеніи отчасти мною самимъ, отчасти другими лицами подъ моимъ наблюденіемъ <sup>1)</sup>.

Почти всѣ эти изслѣдованія относятся къ нашему чернозему. Количество углекислой извести въ этихъ почвахъ колеблется отъ 0,21% до 25,42% высушенной при 120° почвы.

Что касается опредѣленія окиси желѣза и глинозема, находящихся въ почвахъ въ видѣ гидратовъ, то оно соединено съ значительными трудностями и у насъ до сихъ поръ нѣтъ вѣрнаго средства для отдѣленія этихъ окисловъ отъ другихъ составныхъ частей почвы. Обыкновенно для этого предлагаютъ употреблять растворы виннокаменныхъ или лимоннокислыхъ щелочей; но способъ этотъ, какъ я убѣдился при многократныхъ испытаніяхъ, не представляетъ желаемой точности и даетъ несомнѣнно слишкомъ высокія цифры для окиси желѣза и глинозема. Это можно видѣть между прочимъ изъ того, что при обработкѣ почвъ упомянутыми растворами вмѣстѣ съ окисью желѣза и глиноземомъ извлекаются въ растворъ и орудія вещества. Въ этомъ отношеніи я не могу признать правильными указанія А. Мюллера. Съ своихъ «*Beiträge zur Kenntniss von der Zusammensetzung der Ackererde* <sup>2)</sup> онъ говоритъ объ этомъ:

«Извѣстно, что виннокаменная кислота препятствуетъ осажденію различныхъ металлическихъ окисловъ (а между ними также окиси желѣза и глинозема) щелочами. Но виннокаменная кислота дѣйствуетъ не только пассивно, но и

<sup>1)</sup> Журналъ Сельское Хозяйство и Лѣсоводство. 1880. т. СXXXV. Отд. II, стр. 275. Статья г. Балкова.

<sup>2)</sup> Landw. Versuchsstationen. Bd. IV. S. 225.

активно, и сегнетова соль, прокипяченная съ окисью желѣза, даетъ *щелочной* растворъ, окрашенный въ интензивный бурый цвѣтъ. Гидратъ окиси желѣза не теряетъ своей растворимости при высушиваніи на воздухѣ; гидратъ высушенный при  $100^{\circ}$  однако растворимъ уже труднѣе. Гидратъ глинозема относится также, по растворяется повидимому съ большимъ трудомъ.

*Силикатъ*, полученный воднымъ путемъ *оказывается* *нерастворимымъ* въ амміачномъ растворѣ виннокаменной кислоты, въ которомъ гидраты легко растворяются.

Это указаніе на нерастворимость силиката несправедливо даже относительно силикатовъ желѣза и глинозема и относительно двойныхъ силикатовъ этихъ окисловъ съ известью. Если же взять цеолитъ, въ составъ котораго входятъ щелочи, то амміачный растворъ виннокаменной (и лимонной) кислоты очень быстро извлекаетъ изъ силиката кали и натръ, и ихъ присутствіе въ растворѣ составляетъ вѣроятную причину появленія въ томъ же растворѣ кремнезема и глинозема. Вслѣдствіе этого и при обработкѣ почвъ указанными растворами извлекается кремнеземъ, т. е. вѣроятно, разрушается часть, силикатовъ. Поэтому часть окиси желѣза и глинозема, переходящихъ при этомъ въ растворъ, происходятъ несомнѣнно изъ силикатовъ почвы.

Не смотря однако на это обстоятельство, «почвы, обработанныя нейтральнымъ или амміачнымъ растворомъ виннокаменной кислоты, говоритъ А. Мюллеръ, давали мнѣ только тогда замѣтныя (bemerkenswerthe) количества гидрата окиси желѣза (и гидрата окиси-закиси марганца), когда обладали явно охрово-желтымъ цвѣтомъ...»

«Гидратъ глинозема я едва могъ замѣтить... относительно глинозема я предполагаю, что онъ рѣдко встрѣчается въ почвѣ въ видѣ гидрата, но почти всегда содержится въ видѣ силиката»...

Къ сожалѣнію А. Мюллеръ не далъ цифръ, указывающихъ

количества найденной имъ окиси желѣза въ разныхъ почвахъ. Но у Бидермана, въ его «*Einige Beiträge zur Frage der Bodenabsorption*» <sup>1)</sup> есть кисловыя данныя относительно количества окиси желѣза и глинозема извлекаемыхъ изъ почвы лимоннокислымъ амміакомъ. Такія опредѣленія сдѣланы имъ для 20 почвъ и количества окиси желѣза и глинозема (если исключить одну почву) колеблются между 0,13 и 0,70%. Въ одной почвѣ, представляющей явное исключеніе, содержаніе обоихъ окисловъ было 1,49%. Бюппъ нашелъ въ почвѣ изъ Меккерна 0,08% окиси желѣза и глинозема, и въ одномъ образцѣ русской черноземной почвы 0,264%.

Всѣ эти цифры во всякомъ случаѣ показываютъ, что содержаніе окиси желѣза и глинозема въ большинствѣ почвъ крайне незначительно.

Для сужденія о количествахъ окиси желѣза и глинозема, содержащихся въ почвахъ въ видѣ гидратовъ можно пользоваться кромѣ того еще данными изслѣдованій почвъ по способу Грандо. Мною сдѣланы были изслѣдованія по этому способу пяти почвъ изъ числа тѣхъ, которые анализированы были дерптскимъ профессоромъ К. Шмидтомъ <sup>2)</sup>. — При этихъ изслѣдованіяхъ въ экстрактѣ почвъ при обработкѣ ихъ углекислымъ амміакомъ получены слѣдующія количества окиси желѣза и глинозема:

Въ почвахъ <sup>3)</sup> .	1	13	17	20	23
	0,14%	0,04%	0,04%	0,09%	0,06%

Въ тѣхъ же почвахъ г. Шмидтъ нашелъ углекислой извести.

0,12%	0,01%	0,02%	0,13%	0,27%
-------	-------	-------	-------	-------

<sup>1)</sup> Landw. Versuchsstationen. Bd. 13, s. 1.

<sup>2)</sup> Физико-химическія изслѣдованія почвы и подпочвы черноземной полосы Европейской Россіи. Выпускъ I.

<sup>3)</sup> Почвы обозначены здѣсь тѣми нумерами, подъ которыми онѣ стоятъ въ таблицахъ г. Шмидта.

Если признать, что вышеприведенныя цифры для окиси желѣза и глинозема показываютъ дѣйствительное содержаніе гидратовъ этихъ окисловъ въ почвахъ, то и тогда содержаніе ихъ въ нѣкоторыхъ случаяхъ немногимъ болѣе содержанія углекислой извести, тогда какъ въ другихъ — замѣтно менѣе. Но несомнѣнно, что приведенныя выше цифры показываютъ сильно преувеличенное противъ дѣйствительности содержаніе гидратовъ окиси желѣза и глинозема въ изслѣдованныхъ почвахъ. Предположеніе это основываю я на томъ, что амміачный растворъ гуминовой кислоты довольно легко растворяетъ гидраты окиси желѣза и глинозема, такъ что при такой продолжительной обработкѣ почвъ этимъ растворомъ, какаѣ необходима при изслѣдованіяхъ почвъ по способу Грандо, едва ли могла остаться нерастворенною хотя небольшая часть этихъ гидратовъ. Съ другой стороны необходимо принять въ расчетъ, что въ вытяжкахъ, получаемыхъ по способу Грандо, всегда получается сравнительно значительное количество кремнезема; такъ напр. изъ разсматриваемыхъ нами почвъ было извлечено этого вещества:

0,15%	0,06%	0,07%	0,25%	0,07%
-------	-------	-------	-------	-------

и на основаніи этого можно полагать, что въ почвахъ была разрушена часть силикатовъ, откуда окись желѣза и глиноземъ могли переходить въ растворъ.

Основываясь на всемъ только что сказанномъ, я думаю, можно признать, не рискуя впасть въ преувеличеніе, что въ большинствѣ почвъ по меньшей мѣрѣ находится столько же углекислой извести, сколько есть въ нихъ гидратовъ окиси желѣза и глинозема. При этомъ, само собою разумѣется, слѣдуетъ исключить съ одной стороны всѣ почвы мергельныя и известковыя, въ которыхъ содержаніе извести доходитъ отъ нѣсколькихъ процентовъ до 90 слишкомъ, и съ другой стороны всѣ почвы сильно желѣзистыя, содержащія большія количества окиси желѣза при малыхъ количествахъ углекислой извести.

Если въ почвѣ будутъ находиться одинаковыя количества окиси желѣза (и глинозема) и углекислой извести, то въ такомъ случаѣ наибольшее количество фосфорной кислоты будетъ соединено не съ желѣзомъ, а съ известью. Изъ опытовъ 11, 12, 16, 25, 27, 28 и нѣкоторыхъ другихъ, описанныхъ въ предыдущей главѣ, можно убѣдиться, что при такомъ условіи очень можетъ быть, что даже почти вся фосфорная кислота будетъ соединена съ известью. Не надо забывать, что вводя въ расчетъ одну только углекислую известь почвы, мы тѣмъ самымъ уменьшаемъ массу дѣйствующей извести, такъ какъ необходимо принимать въ расчетъ известь въ цеолитахъ, гуминовыхъ соединеніяхъ и ту, которая уже соединена съ фосфорною кислотою.

Почвы мергельныя и известковыя по отношенію къ распредѣленію фосфорной кислоты между различными основаніями не могутъ, по моему мнѣнію, даже возбуждать сомнѣній: количество извести въ нихъ настолько преобладаетъ надъ окисью желѣза и глиноземомъ, что съ послѣдними могутъ быть соединены въ такихъ почвахъ развѣ только ничтожныя слѣды фосфорной кислоты. Принимая во вниманіе незначительное содержаніе въ почвѣ окиси желѣза и глинозема можно сказать, что и въ такихъ почвахъ, гдѣ количество углекислой извести составляетъ не менѣе одного процента, фосфорная кислота почти вся будетъ соединена съ известью.

Содержаніе фосфорнокислыхъ солей окиси желѣза и глинозема можетъ преобладать надъ известковыми солями фосфорной кислоты только въ почвахъ сильно желѣзистыхъ; но если въ такихъ почвахъ, какъ весьма нерѣдко бываетъ, будутъ замѣтныя количества углекислой извести, то нѣкоторая, иногда даже довольно значительная часть фосфорной кислоты, соединена будетъ съ этимъ основаніемъ. Такія почвы, въ которыхъ совсѣмъ нѣтъ или почти нѣтъ фосфорноизвестковыхъ солей, составляютъ, какъ надо думать,

только весьма рѣдкія исключенія, и едва ли такія почвы могутъ быть плодородными. Во многихъ случаяхъ известкованіе такихъ — сильно желѣзистыхъ — почвъ въ значительной степени повышаетъ ихъ плодородіе и, по всей вѣроятности, не малая доля такого вліянія должна быть приписана превращенію фосфорнокислаго желѣза въ фосфорнокислую известь; удобреніе фосфорнокислой известью то же сильно повышаетъ ихъ урожайность.

Такимъ образомъ, на сколько было возможно, мы старались выяснитъ каково будетъ распредѣленіе фосфорной кислоты между известью и желѣзомъ въ разныхъ почвахъ. Я считалъ бы свои разсмотрѣнія незаконченными, еслибы — прійдя къ заключенію, что фосфорная кислота въ почвахъ находится въ соединеніи съ известью — не попытался опредѣлитъ, какія именно фосфорноизвестковые соли могутъ находиться въ почвахъ.

Сколько мнѣ извѣстно, такого рода вопросъ даже не возбуждался въ сельско-хозяйственной литературѣ, но крайней мѣрѣ я не могъ найти ничего относительно этого въ имѣющихся у меня подъ рукою источникахъ. Обыкновенно безъ дальнѣйшихъ разсужденій полагаютъ, что если въ почвахъ есть фосфорноизвестковая соль, то не иначе какъ трехкальціевая соль —  $\text{Са}_3(\text{PO}_4)_2$ , и говоря о фосфорнокислой извести въ почвахъ разумѣютъ только это соединеніе, какъ будто бы никакихъ другихъ известковыхъ солей фосфорной кислоты въ почвахъ не можетъ быть. По моему мнѣнію такое положеніе весьма ошибочно, и для доказательства его несостоятельности достаточно вратцѣ припомнитъ нѣкоторыя свойства различныхъ ортофосфорныхъ солей извести.

Трехкальціевая соль [  $\text{Са}_3(\text{PO}_4)_2$  ], какъ извѣстно, разлагается водою, причемъ въ растворъ переходитъ большее количество фосфорной кислоты, чѣмъ извести, потому что растворъ при сгущеніи обнаруживаетъ кислую реакцію; оставшаяся въ порошокъ соль дѣлается болѣе основною (Вар-

рингтонъ); при дѣйстви воды, содержащей угольную кислоту, трехкальціевая соль фосфорной кислоты, какъ говорятъ обыкновенно, растворяется. На самомъ дѣлѣ при этомъ происходитъ не раствореніе, а разложеніе соли. Если оставить растворъ свободно выпариваться, то изъ него осѣдаютъ кристаллы двухкальціевой соли и углекислой извести (Варрингтонъ, Дюзаръ и Пелузъ <sup>1)</sup>). Если порошокъ трехкальціевой фосфорной соли облить водою и пропускать угольную кислоту, то, какъ кажется, измѣненіе происходитъ и въ нерастворившейся части соли. Для подтвержденія сказаннаго я могу привести слѣдующій опытъ:

Фосфорнокислая известь слѣдующаго состава:

H <sub>2</sub> O . . . . .	9,79%
CaO . . . . .	49,82 »
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> . . . . .	40,58 »
	100,19

или содержащая въ безводномъ состояніи 55,23% CaO и 44,89% P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, т. е. по составу трехъосновная соль, подвергнута была въ колбѣ съ водою дѣйствию угольной кислоты, которая пропускалась въ воду нѣсколько дней (около 20) подъ рядъ, въ теченіе часа ежедневно. Оставшійся порошокъ отдѣленъ отъ жидкости и, къ сожалѣнію, довольно сильно прокаленъ. Не смотря на это послѣднее обстоятельство, замѣчено сильное выдѣленіе угольной кислоты при его раствореніи въ кислотахъ. При количественномъ опредѣленіи въ немъ найдено 5,27% угольной кислоты. Во всякомъ случаѣ, не придавая значенія единичному случайному опыту, я не премину подвергнуть вопросъ этотъ обстоятельному изслѣдованію.

На основаніи этого можно предположить съ нѣкоторою вѣроятностью, что трехкальціевая соль фосфорной кислоты

<sup>1)</sup> Warrington. Jahresber von Liebig. 1873. Dusart et Pelouze. Jahresber. 1868.

не можетъ существовать въ присутствіи очень большихъ воды и угольной кислоты, какъ это бываетъ въ почвахъ, а переходитъ мало по малу въ двухкальціевую соль и углекислую известь. Такое предположеніе подтверждается тѣмъ, что вода, насыщенная угольною кислотою, растворяетъ одинаковыя количества какъ двухкальціевой, такъ и трехкальціевой соли; по Либиху въ 1 литрѣ воды, почти насыщенной угольною кислотою, растворяется 0,61 граммовъ Саз (PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>; по Варрингтону—отъ 0,53 до 0,60 гр. Тоже количество воды, насыщенной угольною кислотою, растворяетъ 0,66 гр. двухкальціевой соли (по Дюзару и Пелузу). слѣдовательно, если взять трехкальціевую соль и пайную смѣсь двухкальціевой фосфорной соли и углекислой извести, то въ послѣднемъ случаѣ несомнѣнно будетъ растворяться въ водѣ съ угольною кислотою меньше фосфорной кислоты, чѣмъ въ первомъ случаѣ, такъ какъ присутствіе углекислой извести вообще затрудняетъ раствореніе фосфорной кислоты водою. Поэтому смѣсь двухкальціевой фосфорной соли и углекислой извести при условіяхъ, существующихъ въ почвѣ, будетъ болѣе прочна, чѣмъ одна трехкальціевая соль.

Такимъ образомъ для меня представляется несомнѣннымъ, что по крайней мѣрѣ, часть и притомъ не малая, трехосновной фосфорной кислотой извести, еслибы она внесена была въ почву или уже находилась въ ней, должна при томъ избыткѣ угольной кислоты, какой всегда есть въ почвѣ, перейти въ двухкальціевую соль. Въ почвахъ торфяныхъ, какъ показали опыты Эйхгорна, подъ вліяніемъ перегнойныхъ кислотъ въ почвѣ можетъ образоваться даже однокальціевая соль фосфорной кислоты.

Съ другой стороны въ почвѣ не можетъ существовать одна только двухкальціевая соль фосфорной кислоты; вода разлагаетъ ее на соединеніе болѣе основное и кислое, переходящее въ растворъ; при дѣйствіи растворовъ щелочныхъ солей изъ этой соли извлекается въ болѣемъ количествѣ

фосфорная кислота, чѣмъ известь, и остающійся твердый порошокъ представляетъ соединеніе болѣе основное сравнительно съ прежнимъ.

Если сопоставить всѣ относящіеся къ занимающему насъ вопросу факты, то можно будетъ довольно отчетливо представить себѣ картину переходовъ различныхъ фосфорно-известковыхъ солей почвы однѣхъ въ другія. Если въ почвѣ есть апатитъ или она удобряется фосфоритомъ, костями и т. п. веществами, то угольная кислота и вода почвы мало по малу превращаютъ трехкальціевую соль въ двухкальціевую растворяя первую и выкристаллизовывая вторую. Какъ только послѣдняя образуется, она тотчасъ же подвергается измѣненіямъ, распадаясь на соединенія болѣе кислыя и болѣе основныя, что въ особенности легко происходитъ въ тѣхъ случаяхъ, когда въ почвѣ мало угольной кислоты. Кислыя соли, происшедшія при этомъ, дѣйствуя на углекислую известь почвы, даютъ двукальціевую соль; основныя подъ вліяніемъ угольной кислоты и воды даютъ тоже соединеніе, которое снова распадается указаннымъ образомъ и т. д. Если въ почву вносится суперфосфатъ, то онъ быстро переходитъ въ двукальціевую соль, а затѣмъ уже могутъ тотчасъ же начаться указанные измѣненія. Слѣдовательно, въ концѣ концовъ можно сказать, что въ почвахъ нерастворимыя въ водѣ фосфорноизвестковыя соли постоянно переходятъ однѣ въ другія, причемъ конечными продуктами перехода съ одной стороны будетъ трехкальціевая, съ другой—двукальціевая соли фосфорной кислоты. Если почва богата угольною кислотою, то по всей вѣроятности, въ большемъ количествѣ будетъ двукальціевая соль, въ противномъ случаѣ наоборотъ;—такъ какъ въ преобладающемъ большинствѣ почвъ, угольная кислота всегда находится въ большемъ количествѣ, то двукальціевая соль должна быть въ нихъ въ большемъ количествѣ сравнительно съ трехосновною.

Я принужденъ довольствоваться пока только этими краткими общими соображеніями относительно занимающаго насъ вопроса; при безконечномъ разнообразіи почвъ и при нашихъ весьма скудныхъ познаніяхъ ближайшихъ составныхъ частей ихъ, болѣе детальное разсмотрѣніе вопроса съ одной стороны едва ли могло бы принести пользу, съ другой же — неизбѣжно должно было бы ограничиваться положеніями условными и основываться почти на однѣхъ предположеніяхъ.

---

Считая въ главномъ свою задачу оконченную — по крайней мѣрѣ въ такихъ общихъ чертахъ, какъ это возможно при настоящихъ нашихъ свѣдѣніяхъ о почвъ — я нахожу не безполезнымъ разсмотрѣть еще нѣкоторые факты, отчасти подтверждающіе мои воззрѣнія, отчасти объясняемые ими.

Въ первой главѣ разсмотрѣна нами работа г. Левитскаго относительно предполагавшагося имъ перехода въ почвахъ фосфорнокислой извести въ фосфорнокислое желѣзо. Другая его работа <sup>1)</sup> осталась неразсмотрѣнною нами, потому что для разъясненія замѣченныхъ г. Левитскимъ фактовъ необходимо было прежде изложить результаты моихъ изслѣдованій.

Вторая работа г. Левитскаго произведена была съ цѣлію рѣшить, какая изъ фосфорнокислыхъ солей дѣйствуетъ наиболѣе благоприятно на растенія, — фосфорнокислый кальцій, фосфорнокислое желѣзо или фосфорнокислый калий. Опыты г. Левитскаго состояли въ томъ, что онъ, взявши почву изъ почти чистаго кварцеваго песку, вносилъ въ нее вмѣстѣ съ другими питательными веществами фосфорную кислоту въ видѣ упомянутыхъ выше трехъ солей, а по произрастанію растеній въ почвахъ съ этими разными питательными

---

<sup>1)</sup> Труды 3-го съѣзда русскихъ естествоиспытателей.

смѣсями судить о томъ, насколько каждая изъ нихъ благоприятна для растений.

Изъ тѣхъ веществъ, которыя для насъ наиболее интересны въ питательныхъ смѣсяхъ находились:

Въ 1.	$\text{Fe}_2 (\text{PO}_4)_2$	2,6556	гр.	} = {	1,2467	$\text{P}_2 \text{O}_5$
	$\text{Ca CO}_3$	0,8670	»		2,8986	$\text{Fe}_2 \text{O}_3$
	$\text{Fe}_2 \text{O}_3$	1,4903	»		0,4853	$\text{CaO}$
Во 2.	$\text{Ca}_3 (\text{PO}_4)_2$	2,7217	гр.	} = {	1,2467	$\text{P}_2 \text{O}_5$
	$\text{Ca CO}_3$	0,8670	»		1,4903	$\text{Fe}_2 \text{O}_3$
	$\text{Fe}_2 \text{O}_3$	1,4903	»		1,9663	$\text{CaO}$
Въ 3.	$\text{KН}_2 \text{PO}_4$	2,0633	гр.	} = {	1,2467	$\text{P}_2 \text{O}_5$
	$\text{Ca} (\text{NO}_3)_2$	1,4213	»		1,4903	$\text{Fe}_2 \text{O}_3$
	$\text{Ca CO}_3$	0,8670	»		0,9706	$\text{CaO}$
	$\text{Fe}_2 \text{O}_3$	1,4903	»			

Изъ этого можно видѣть, что смѣси были неодинаковы по составу, и кромѣ этихъ веществъ въ нихъ содержались разныя количества азотной кислоты. Такимъ образомъ различія въ ростѣ растений могли обуславливаться этимъ обстоятельствомъ, но мнѣ кажется, что нѣкоторые факты, замѣченные г. Левитскимъ, могутъ быть объяснены при помощи моихъ изслѣдованій.

Сопоставляя между собою данныя относительно роста ячменя во всѣхъ трехъ случаяхъ, г. Левитскій пришелъ между прочимъ къ слѣдующему заключенію: «фосфорнокислое желѣзо есть по преимуществу то химическое соединеніе, изъ котораго растенія получаютъ необходимую для нихъ фосфорную кислоту». Къ такому мнѣнію г. Левитскій пришелъ потому, что въ смѣсяхъ съ фосфорнокислымъ желѣзомъ растенія развивались лучше, чѣмъ въ смѣсяхъ съ фосфорнокислою известью.

При повтореніи изслѣдованій г. Левитскаго г. Перенелкинъ <sup>1)</sup> нашелъ, что хотя при фосфорнокислой извести уро-

<sup>1)</sup> Журналъ русскаго химическаго общества. Томъ IV, стр. 258—277.

жаи получаютя не менѣе, чѣмъ при фосфорнокисломъ желѣзѣ, но что въ первомъ случаѣ растенія сперва отстаютъ въ развитіи и долгое время корни ихъ бывають очень короткіе, тогда какъ при фосфорнокисломъ желѣзѣ развитіе растеній идетъ также, какъ и въ обыкновенныхъ почвахъ.

Очевидно, что зная указанные въ предыдущихъ главахъ факты, мы не можемъ въ настоящее время считать приведенное выше положеніе г. Левитскаго вѣрнымъ: смѣси его, при содержаніи въ нихъ вмѣстѣ съ фосфорнокислымъ калиемъ и фосфорнокислымъ желѣзомъ углекислой извести, несомнѣнно въ очень скоромъ времени образовали фосфорнокислую известь, выдѣливши угольную кислоту; на основаніи сообщенныхъ мною изслѣдованій надо полагать, что при этомъ образовалась двугальціевая соль фосфорной кислоты, — и слѣдовательно растенія съ первыхъ же дней своего развитія могли пользоваться фосфорною кислотою въ видѣ этого соединенія. Хотя растенія поливались водою, содержащею угольную кислоту, но выдѣленіе этой кислоты при разложеніи углекислой извести, а главное, исчезновеніе мало по малу послѣдняго вещества въ обоихъ смѣсяхъ, очевидно могли еще болѣе способствовать распространенію фосфорной кислоты по всей массѣ почвы (при опытахъ питательныя вещества помѣщались только въ верхней части почвы) и стало быть корни растеній, какъ извѣстно распространяющіеся главнымъ образомъ въ тѣхъ слояхъ, гдѣ есть питательныя вещества, могли развиваться свободно.

Совсѣмъ въ иныхъ условіяхъ находились тѣ растенія, которые произрастали въ смѣсяхъ, содержавшихъ фосфорную кислоту въ видѣ трехкальціевой соли. Хотя почва поливалась и въ этомъ случаѣ, какъ въ двухъ другихъ, водою, содержавшею угольную кислоту, но въ первыхъ двухъ дѣйствию этой воды на распространеніе фосфорной кислоты ничто не мѣшало; въ этомъ же случаѣ угольная кислота должна была поглощаться сперва углекислой известью, за

тѣмъ превратить трехкальціевую соль хотя отчасти въ двукальціевую (а такое превращеніе требуетъ значительнаго избытка угольной кислоты) и только потомъ уже распространять фосфорную кислоту въ нижніе слои почвы. Очевидно, что развитіе растений шло параллельно съ подобнымъ превращеніемъ: растенія сперва росли туго, но по истеченіи довольно продолжительнаго періода, справлялись и ростъ ихъ становился нормальнымъ.

Такимъ образомъ разсматриваемые нами опыты указываютъ, по моему мнѣнію, что изъ трехкальціевой соли нитательнаго вещества растенія могутъ получать фосфорную кислоту съ трудомъ, или совсѣмъ не могутъ получать ее до тѣхъ поръ, пока соль эта не превратится въ двукальціевую. Предполагать, что въ смѣсяхъ трехкальціевою солью, какія составлялись г. Левитскимъ, могло образоваться въ замѣтныхъ количествахъ фосфорнокислое желѣзо, нѣтъ никакой возможности. Еслибы такое разложеніе произошло до конца, то мы имѣли бы въ смѣси на 2,7 гр. фосфорнокислаго желѣза 3,5 гр. углекислой извести, а при такомъ отношеніи этихъ веществъ, въ особенности въ присутствіи щелочныхъ солей, обратный переходъ, какъ мы видѣли выше, можетъ идти до конца въ теченіе сравнительно непродолжительнаго времени.

Опыты гг. Левитскаго и Перепелкина, какъ мнѣ кажется, рѣшаютъ удовлетворительно и притомъ въ положительномъ смыслѣ вопросъ, возбуждающій въ настоящее время въ Германіи споры о томъ, могутъ ли фосфорнокислая окись желѣза и фосфорнокислый глиноземъ считаться полезными удобрительными веществами, наравнѣ съ фосфорнокислою известью. Замѣченные мною факты объясняютъ равноцѣнность фосфорнокислаго желѣза и глинозема и двухъосновной фосфорнокислой извести, какъ удобрительныхъ веществъ, тѣмъ, что всѣ эти соли въ почвѣ въ скоромъ времени переходятъ въ одни и тѣ же соединенія; поэтому разница въ

ихъ дѣйстви на растеніи можетъ существовать только тогда по внесеніи ихъ въ почву, но затѣмъ не будетъ замѣтно рѣшительно никакой. Поэтому же самому я полагаю, что сельско-хозяйственные химики Франціи и Бельгіи вполне правы, считая фосфорнокислыя соединенія, растворимыя въ лимоннокисломъ амміакѣ, всѣ одинаково цѣнными, какъ между собою, такъ и по сравненію съ фосфорнокислыми соединеніями, растворимыми въ водѣ <sup>1)</sup>).

Вопросъ о слабженіи растеній фосфорною кислотою въ видѣ фосфорнокислаго желѣза изслѣдованъ былъ послѣ гг. Левитскаго и Перепелкина П. Петерсеномъ при помощи выращивания растеній въ водныхъ растворахъ, куда свѣжеосажденное фосфорнокислое желѣзо прибавлялось въ видѣ осадка <sup>2)</sup>. При опытахъ оказалось, что въ такой смѣси питательныхъ веществъ растенія развивались вполне нормально и результатъ этотъ приписанъ способности растительныхъ корней разлагать фосфорнокислое желѣзо, извлекая изъ него фосфорную кислоту. По при свойствѣ фосфорнокислаго желѣза разлагаться подъ вліяніемъ воды и растворовъ щелочныхъ солей, навѣрное растенія при опытахъ Петерсена получали фосфорную кислоту изъ раствора, куда она по мѣрѣ ея удаленія корнями мало по малу постоянно вновь переходила изъ осадка. Такой переходъ при водныхъ культурахъ въ особенности облегчается тѣмъ обстоятельствомъ, что рас-

---

<sup>1)</sup> Здѣсь не мѣсто входить въ подробное разсмотрѣніе этого вопроса и можно замѣтить только, что даже самыя горячіе защитники растворимыхъ въ водѣ фосфорнокислыхъ соединеній (напр. М. Меркеръ) признають, что они дѣйствуютъ не лучше, а иногда и хуже растворимыхъ въ лимоннокисломъ амміакѣ, на почвахъ обильныхъ перегноемъ, песчаныхъ и богатыхъ известью,—т. е. по меньшей мѣрѣ на половинѣ культурныхъ почвъ. Слѣдовательно для половины, можетъ быть, хозяйства, оба эти рода фосфорнокислыхъ удобреній равноцѣнны. Между тѣмъ германскіе ученые, дѣлая приведеннаго выше признанія, тѣмъ не менѣе утверждаютъ, что принятый ими способъ оцѣнки фосфорныхъ удобреній по содержанію одной только растворимой фосфорной кислоты нѣтъ достаточныхъ поводовъ замѣнять французскимъ способомъ.

<sup>2)</sup> Fühling's Landwirthschaftliche Zeitung. 1876. S. 336.

творъ становится современемъ все болѣе и болѣе щелочнымъ; тотъ фактъ, что осѣвшее на корняхъ фосфорнокислое желѣзо скоро принимаетъ темный цвѣтъ окиси желѣза, ничего не доказываетъ относительно способности корней разлагать эту соль, такъ какъ близъ корней фосфорная кислота, конечно, быстрѣе исчезаетъ изъ раствора и растворъ прежде всего здѣсь дѣлается щелочнымъ. Вслѣдствіе этого и разложеніе фосфорнокислаго желѣза происходитъ сперва здѣсь.

Поэтому я считаю вопросъ о фосфорнокисломъ желѣзѣ, какъ прямомъ питательномъ веществѣ для растений, весьма далекимъ отъ рѣшенія.



---

Дозволено цензурою. С.-Петербургъ, 13 Марта.

Типографія В. Киршбаума, въ д. Министерства Финансовъ, на Дворц. пл.