

O wpływie tlenu na rozkład związków azotowych w odchodach zwierzęcych.

Przez

Stefana Jentysa.

(Rzecz przedstawiona na posiedzeniu Wydz. matem.-przyr. z d. 4. listopada 1895;
ref. czł. Godlewski).



I. Wstęp.

W badaniach nad rozkładem związków azotowych w odchodach zwierzęcych, wykonanych do końca 1893 roku¹⁾, doszedłem do przekonania, że podczas rozkładu odchodów stałych w obecności tlenu, amoniak prawie wcale nie powstaje, albo też nawet zawartość pierwotna tego związku, zwykle bardzo nieznaczna, ulega jeszcze zmniejszeniu.

Wyprowadzony na podstawie zrobionych spostrzeżeń, wniosek, że stopień przyswajalności przez rośliny azotowych związków, zawartych w kale zwierzęcym świeżym, albo też podległym rozkładowi, w obecności tlenu, jest wcale nieznaczny, został jak najzupełniej potwierdzony przez doświadczenia wegetacyjne z końskim zębem, w których rośliny hodowane w wazonach obficie nawiezionych kałem końskim, z powodu braku azotowego pokarmu, bardzo nędznie się rozwijały.

¹⁾ W pracy p. t. Studya nad rozkładem i przyswajalnością związków azotowych w odchodach zwierzęcych, publikowanej w tomie XXIX Rozpraw Wydziału matematyczno przyrodniczego Akademii Umiejętności w Krakowie. 1894. str. 45.

Przyswajalność azotu odchodów w tych warunkach była prawie żadna. Wobec tego samo przez się nasuwało się przypuszczenie, że na roli nawiezionej obornikiem, rośliny korzystają wyłącznie z azotu pochodzącego z moczu, podczas gdy związki azotowe kału mają jako pokarm bardzo małe znaczenie, ponieważ azot ich nadzwyczajnie powoli ulega uruchomieniu. Ostrożność jednakże nakazywała zbadać, przed wysnuciem stanowczym takiego wniosku, czy nie istnieją czynniki, pod wpływem których przyspiesza się tworzenie amoniaku z kału, a co zatem idzie, powiększa się przyswajalność azotu w kale zawartego.

Na tę drogę przedewszystkiem zwróciłem swoje badania. W odpowiednich doświadczeniach poddałem obserwacji wpływ dwóch silnych czynników podniecających rozkład, a mianowicie: temperatury i obecności związków wapniowych, jednakże z rezultatem zupełnie ujemnym.

W doświadczeniach tych atoli, jak również w dawniejszych nad tworzeniem się amoniaku podczas rozkładu kału zwierzęcego, miałem sposobność pobierać spostrzeżenia dowodzące, że czynnikiem najsilniej pobudzającym, w rozkładzie stałych odchodów zwierząt, produkcję amoniaku jest — nieobecność tlenu. Rzecz ta jednak, tak jak to w swej poprzedniej pracy przedstawiłem, wymagała jeszcze uzupełniających doświadczeń. Okazało się mianowicie, że potrzeba zbadać:

1) Jak znacznie powiększa się zawartość azotu amoniakalnego w kale, w czasie rozkładu w nieobecności tlenu lub utrudnionym bardzo dostępie tego gazu;

2) Czy azot, znajdujący się w kale, przegniłym w nieobecności tlenu, jest łatwiej przyswajany przez rośliny, aniżeli azot kału świeżego lub rozłożonego wobec obfitego dostępu tlenu.

Doświadczenia, mające na celu takie wyjaśnienie sprawy wpływu tlenu na tworzenie się amoniaku, zarówno na drodze chemicznej, jak i fizyologicznej, wykonałem w ciągu roku ubiegłego. Z otrzymanych wypadków uważam za właściwe ogłosić narazie drukiem tylko te, które się odnoszą do części chemicznej, odkładając na później, z powodów poniżej wyszczególnionych, publikację rezultatów, uzyskanych w doświadczeniach wegetacyjnych.

W pracy niniejszej natomiast, oprócz wypadków odnoszących się do powstawania amoniaku, postanowiłem podać także rezultaty odnoszące się do sprawy straty azotu podczas rozkładu azotowych związków w odchodach zwierzęcych.

Dawniejsze bowiem doświadczenia moje stwierdziły stanowczo, że strata azotu zachodzi często, wskutek wydzielania się wolnego azotu, podczas rozkładu w obecności tlenu, natomiast w nieobecności tlenu azot wolny wcale się nie wydziela i straty azotu zupełnie niema. Zdarzało

się jednakże w moich doświadczeniach, że i podczas rozkładu kału zwierzęcego wobec obfitego dostępu tlenu, strata azotu wcale się nie objawiała — z przyczyny nie dosyć łatwej do stanowczego rozpoznania.

Sprzeczność rezultatów, uzyskanych w doświadczeniach, w których dostęp tlenu do rozkładającego się kału nie był wykluczony, próbowałem wyjaśnić, bądź przypuszczając istnienie różnicy w obfitości tlenu dochodzącego do kału, bądź w działaniu mikrobow różnego rodzaju, bądź wreszcie w naturze i pochodzeniu samego kału, — stanowczych przecie dowodów brakło. Skoro więc w doświadczeniach, podjętych w celu dalszego badania procesu powstawania amoniaku ze związków azotowych odchodów stałych, zdarzała się równocześnie sposobność badania w dalszym ciągu nie zupełnie jeszcze wyjaśnionej kwestyi, w jakich warunkach w obecności dostępu tlenu wolny azot się nie wydziela, nie podobna było z niej nie skorzystać.

II. Sposób wykonywania doświadczeń.

Do nowych doświadczeń wybrałem, używany najczęściej i w dawniejszych doświadczeniach kał koński, ponieważ takiego najłatwiej można dostać w mieście w stanie zupełnie świeżym i czystym. We wszystkich doświadczeniach służył mi jeden materiał przyniesiony do pracowni w dniu 14 marca 1894 roku z koszar wojskowych, zebrany bez najmniejszej domieszki moczu. Zaraz w dniu następnym, po jak najdokładniejszym rozdrobnieniu i wymieszaniu całej masy, odważyłem potrzebne porcje do doświadczeń i równocześnie próbki do oznaczeń suchej masy, azotu wogóle i azotu amoniakalnego. Aby w czasie ważenia wilgotność się nie zmieniała, wskutek wysychania kału, starałem się nasycić w otoczeniu najbliższem powietrze wilgocią, a to zapomocą porozkładanej bibuły i waty, obficie wodą zlewanych. Pomimo pośpiechu ważenia i w takich warunkach nie można się było uchronić przed pewną stratą wody, jak tego dowodzi różnica znaleziona w oznaczeniu suchej masy w próbach wziętych przy rozpoczęciu i pod sam koniec ważenia. Różnica ta nie była jednakże tak znaczna, aby mogła na wypadki doświadczenia niekorzystnie wpływać.

Rezultaty oznaczeń w próbkach świeżego kału wypadły jak następuje:

1. Oznaczenia masy suchej. Oznaczono suchą masę dwu próbek suszonych w temperaturze stu kilku stopni aż do stałej wagi i znaleziono:

	waga próbki	zawartość suchej masy
a)	9·2918 g.	26·55 ⁰ / ₀
b)	18·6285 „	26·81 „
zatem przeciętna		26·68 ⁰ / ₀

2. Oznaczenia ogólnej zawartości azotu. Do tych oznaczeń odważyłem trzy próbki różnego ciężaru i w niesuszonych zupełnie oznaczałem zawartość azotu metodą Kjeldahla, używając, w celu przyspieszenia rozkładu, tlenu rtęciowego. Do miareczkowania służyły płyny $\frac{1}{10}$ normalne.

Wypadki były następujące:

	waga próbki	zawartość azotu	
		absolutna	odsetkowa
a)	12·3914 g.	0·0428 g.	0·346 ⁰ / ₀
b)	6·3930 „	0·0223 „	0·348 „
c)	7·8980 „	0·0276 „	0·349 „
stąd przeciętna			0·348 ⁰ / ₀

Trzy próbki powyższe odważono w różnym czasie w ciągu ważenia świeżego kału. Najniższa znaleziona zawartość azotu w próbce najwcześniej wziętej, a najwyższa w odważonej najpóźniej, stoją zapewne w związku z obсыhaniem kału w czasie ważenia, przed którym, jak wyżej zazaczyłem, pomimo starań nie można było kału uchronić.

3. Oznaczenia zawartości azotu amoniakalnego. Do tych oznaczeń zastosowano destylację z świeżo prażoną magnezją pod zwykłym atmosferycznym ciśnieniem, a użyto dwóch próbek wagi 25 g. Azotu amoniakalnego znaleziono:

	ilość absolutna w próbce	na 100 g. świeżego kału
a)	0·0042 g.	0·0166 g.
b)	0·0038 „	0·0152 „
czyli przeciętnie		0·0159 g.,

co odpowiada 4·57⁰/₀ całkowitej ilości zawartego azotu.

Z kału świeżego, do którego odnoszą się wszystkie powyższe oznaczenia, odważyłem na dokładnej wadze:

a) dwie porcje, po 1750 g., przeznaczone do doświadczeń wegetacyjnych, odważając na każdą porcję siedmiokrotnie po 250 g.

b) sześć porcyj, po 75 g., przeznaczonych wyłącznie do badania chemicznego.

Z dwóch wielkich porcyj końskiego kału jedną umieściłem na trzech wielkich miskach porcelanowych, w celu ułatwienia jak najobfitszego dostępu powietrza, drugą zaś ubiłem nadzwyczajnie mocno w zlewce z grubego szkła. Na powierzchni ubitego kału położyłem okrągłą płytkę szklaną, nie dochodzącą jednakże do ścian zlewki, a zlewkę nakryłem czarką szklaną. Warunki zatem przechowania tych dwóch porcyj kału były skrajnie różne; jedna mogła podlegać rozkładowi wobec obfitego dostępu tlenu, druga zaś przebywała rozkład gnilny, podsycany tylko na samej powierzchni tlenem powietrza. Różnica w warunkach była jeszcze tem ostrzejsza, że kał przechowany na miskach codziennie spulchniano i mieszano, skrapiając go przytem często wodą destylowaną, w celu utrzymania stopnia wilgotności sprzyjającego energicznemu rozkładowi. Od czasu do czasu jednakże dopuszczałem silniejsze obeschnięcie przechowanego w tych warunkach kału końskiego, a to w celu naśladowania warunków, jakie istnieją często w praktyce podczas przechowywania nawozu stajennego. Sądziłem przytem, że zanim zawartość wody, wskutek obsychania, zbyt silnie się obniży, — przyjdzie chwila, w której rozkład będzie się najszybciej odbywał i stanie się podobnym do procesów spalania materji organicznej w wysokiej temperaturze, przyczem znaczna ilość azotu wydzieli się w stanie wolnym. Kał przechowany w stanie mocno ubitym w zlewce skropiłem kilkakrotnie niewielką ilością wody, aby w ten sposób zapobiegać wnikanii powietrza trochę głębiej przez obsychającą, wprawdzie bardzo powoli, warstwę powierzchniową kału.

Z sześciu odważonych małych porcyj kału, dwie umieściłem na płytkich czarkach szklanych, o średnicy 160 mm., dwie — w cylindrach szklanych o średnicy 60 mm. w stanie mocno spulchnionym, wreszcie dwie ostatnie silnie ubiłem w małych cylindrach szklanych o średnicy 30 mm. W taki sposób osiągnąłem różne stopniowania obfitości dochodzącego powietrza. Kał przechowany na czarkach stał przykryty obszerniejszą czarką od spodu podpartą, dla ułatwienia dostępu powietrza, i ulegał częstemu spulchnieniu, oraz skrapianiu wodą destylowaną.

Na większych cylindrach umieściłem dosyć szczelnie przylegające do brzegu, małe szklane miseczki używane do krystalizacyi i od czasu do czasu znajdujący się w cylindrach kał zwilżałem wodą. Małe wreszcie cylindry z kałem mocno ubitym zamknąłem szczelnie szlifowanymi korkami i w ciągu przechowania tylko parę razy zalałem małą ilością wody. Różnice w przewodności masy kału w cylindrach większych i mniejszych wskazuje najlepiej objętość miejsca przez kał zajętego, która wy-

nosiła w kale luźno nasypanym około 225 cm.³, zaś w silnie ubitym w jednym naczyniu 75, a w drugim 95 cm.³ ¹⁾.

Wszystkie naczynia z kałem ustawiono na stole w opalonym zimą pokoju laboratoryjnym. W celu uchronienia kału, rozkładającego się wobec łatwego dostępu powietrza, przed absorbcją amoniaku, trzymałem stale, w pobliżu naczyń, czarki ze stężonym kwasem siarkowym.

Do chemicznego zbadania zaszyłych podczas rozkładu zmian w związkach azotowych kału wzięłem dla potrzebnych oznaczeń próbki:

z wielkich porcyj kału:

a) przechowanego na miskach	20 maja	1894 r. czyli po 66 dniach
b) " w zlewce .	23 " "	" " " " 69 "

z małych porcyj kału:

a) przechowanego w czarce i w małym cylindrze . .	26 " "	" " " " 72 "
b) przechowanego w większym cylindrze	1 czerwca	" " " " 78 "

z małych porcyj kału 2-giej seryi:

a) przechowanego w czarce i w większym cylindrze .	5 września 1895 r.	" " 539 "
b) przechowanego w wązkim cylindrze	6 " "	" " " " 540 "

Przechowanie jednej seryi małych porcyj kału końskiego aż do następnego roku miało na celu przekonanie się, o ile dłuższy czas przechowania kału w rozmaitych warunkach ma wpływ na produkcję amoniaku, oraz na stratę azotu wskutek wydzielania się azotu wolnego.

Przystępując do krytycznego omówienia uzyskanych w doświadczeniach wypadków, zacznę przedewszystkiem od wykazania zmian zaszyłych podczas rozkładu w ogólnej zawartości azotu, a to ze względu, że daty odnoszące się do tej kwestyi będą mi następnie potrzebne do

¹⁾ Różnica taka znaczna w przestrzeni zajętej przez dwie porcje kału ubitego powstała przypadkowo. Do obu małych cylindrów nakładano kał w małych dozach i każdą warstwę, o ile możności, jak najsilniej ubijano grubą szklaną pałeczką. Zdawało się, że obie porcje są jednakowo ubite, gdyż żadna pod silnym naciskiem nie zmniejszała już objętości. Tymczasem, gdy po zakończeniu doświadczenia mierzono objętość przez kał pierwotnie zajętą, okazała się różnica wcale znaczna, a będąca niezawodnie skutkiem niezupełnie równej średnicy u obu cylindrów, co sprawiło pomyłkę niepożądaną w ocenianiu objętości kału — na początku doświadczenia — na oko.

obliczenia różnic, znalezionych w ilości wytworzonego lub znikłego amoniaku.

III. Straty azotu w odchodach stałych rozkładających się wobec mniej lub więcej ułatwionego dostępu powietrza.

1. Wielkie porcje kału.

Po bardzo dokładnem wymieszaniu kału, przechowanego w stanie luźnego złożenia, jak i w mocno ubitym, odważałem równocześnie porcje potrzebne do wspomnionego doświadczenia vegetacyjnego, oraz próbki do oznaczeń chemicznych. W czasie ważenia staranie o utrzymaniu w otaczającym powietrzu jak największej wilgotności nie było i tym razem zaniedbane. Oznaczenia dały następujące rezultaty.

1. Kał przechowany na miskach. Waga całej masy świeżej pozostałego po rozkładzie kału wynosiła 1084.70 g.¹⁾

W celu oznaczenia zaszłej straty materji organicznej oznaczyłem w dwóch próbkach suchą substancję i znalazłem:

waga próbki	zawartość suchej masy
16.6827 g.	31.76%
14.0709 „	31.71 „
przeciętnie	31.74%

skąd obliczona ilość pozostałej suchej masy wynosi 344.28 g.; a strata materji organicznej wypada, jak następuje:

było pierwotnie	466.90 g.
odnaleziono na końcu doświadczenia	344.28 „
zatem ubyło	122.62 g.
czyli w odsetkach pierwotnej zawartości . . .	26.26%

Do oznaczeń azotu wzięto dwie próbki i znalaziono:

waga próbki	ilość absolutna azotu	zawartość azotu odsetkowa
8.3167 g.	0.0457 g.	0.550%
18.4093 „	0.1014 „	0.555 „
czyli przeciętnie		0.5525%

¹⁾ Kał ważyłem w porcjach po 190 g.

W ogólnej zatem zawartości azotu zaszły następujące zmiany:

było pierwotnie	$\frac{1750 \times 0.348}{100}$	= 6.0900 g.
odnaleziono	$\frac{1084.7 \times 0.5525}{100}$	= 5.9929 g.
zatem ubytek wynosi		0.0971 g.
czyli w odsetkach pierwotnej zawartości		1.59%

2. Kał trzymany w wielkiej zlewce. Z kału tego odnaleziono po rozkładzie 1769.5 g.¹⁾ świeżej masy. Zawartość suchej masy, w dwóch próbkach oznaczona, wynosiła;

waga próbki	zawartość odsetkowa
21.2770 g.	25.57%
16.9095 „	25.09 „
więc przeciętna	25.33%

Substancji zatem suchej pozostało po rozkładzie $1769.5 \times 25.33 = 448.21$ g., a strata materii organicznej wskutek rozkładu wynosi:

zawartość pierwotna	466.90 g.
„ końcowa	448.21 „
czyli ubyło	18.69 g.,
a w odsetkach pierwotnej zawartości	4.00%

Oznaczenie azotu wykonano dla kontroli w dwóch próbkach i znaleziono:

waga próbki	zawartość azotu	
	absolutna	odsetkowa
14.7390 g.	0.0489 g.	0.332%
39.8920 „	0.1334 „	0.335 „
a przeciętna		0.3335%

Bilans zatem azotu w kale przedstawia się w sposób następujący:

¹⁾ Waga kału rozłożonego większa od wagi pierwotnego kału świeżego znajduje usprawiedliwienie w tem, że tę porcję kału w czasie trwania rozkładu zwilżano kilkakrotnie wodą destylowaną, wskutek czego kał na końcu doświadczenia posiadał większą wilgotność. Kał rozłożony ważyłem porcjami po 310 g.

było pierwotnie, jak wyżej	6.0900 g.
na końcu znaleziono	$\frac{1769.5 \times 0.3335}{100}$. 5.9013 „
przeto ubyło	0.1887 g.
czyli w procentach pierwotnej zawartości	3.10%

2. Małe porcyce kału po krótszym okresie rozkładu.

Kał trzymany w różnych warunkach ważyłem w tych samych naczyniach, w których był przechowany, poczem po szybkim i dokładnym wymieszaniu, oddzieliłem dwie próbki do oznaczenia suchej masy, oraz ogólnej zawartości azotu, pozostawiając resztę do oznaczenia azotu amoniakalnego.

Na początku doświadczenia wynosiła w 75 g. kału zawartość:

suchej masy	20.01 g.
azotu	0.261 g.

Po rozkładzie różnice okazały się następujące:

3. Kał przechowany na czarce. Świeża masa pozostałego kału ważyła 40.55 g. W próbce, ważącej 9.1274 g., znaleziono substancji suchej 3.3142 g., czyli 36.31% świeżej masy.

Ogólna zatem ilość suchej masy w pozostałym po rozkładzie kale wynosiła 14.7237 g., a ubytek oblicza się jak następuje:

było pierwotnie	20.0100 g.
pozostało	14.7237 „
ubyło	5.2863 g.
czyli w odsetkach pierwotnej zawartości	26.42%

Strata zatem materii organicznej okazała się tu prawie zupełnie tak samo znaczna, jak w wielkiej porcyce kału, gdzie wyniosła mianowicie, jak wyżej podałem, 26.26%. Świadczy to o tem, że warunki rozkładu obu porcyj były jednakowe.

Próbka przeznaczona do oznaczenia azotu ważyła 14.4991 g., a znaleziona w niej ilość azotu wynosiła 0.0920 g.; zatem kał rozłożony zawierał 0.634% azotu. Strata więc azotu w czasie rozkładu oblicza się, jak następuje:

było pierwotnie	0.2610 g.
zawartość końcowa	$\frac{40.55 \times 0.634}{100} =$ 0.2571 „
przeto ubyło	0.0039 g.
czyli w odsetkach pierwotnej zawartości	1.49%

4. Kał przechowany w cylindrze w stanie pulchnym. Waga masy świeżej pozostałego kału wynosiła 78·57 g. Do oznaczenia suchej substancji wzięto próbkę ważącą 19·0249 g. i znaleziono w niej 3·3685 g. suchej masy, czyli 17·71%. Stąd w bilansie wypada:

zawartość suchej masy pierwotna	20·0100 g.
„ pozostała $\frac{40·55 \times 17·71}{100} =$	13·9147 „
a ubytek	6·0953 g.
czyli strata w odsetkach pierwotnej zawartości	30·46%.

W celu oznaczenia zawartości azotu wzięto próbkę, ważącą 20·6284 g. i znaleziono w niej 0·0675 g. czyli 0·327% azotu.

Porównanie zatem zawartości azotu pierwotnej i końcowej wypada, jak następuje:

na początku było	0·2610 g.
odnaleziono w kale rozłożonym $\frac{78·57 \times 0·327}{100} =$	0·2569 „
więc ubyło	0·0041 g.
czyli w procentach zawartości pierwotnej . . .	1·57%

5. Kał mocno ubity w małym cylindrze. Pozostała w chwili przerwania doświadczenia próbka kału ważyła 73·84 g. Do oznaczenia suchej substancji wzięłem próbkę, ważącą 16·3029 g. i znalazłem w niej 4·3369 g. suchej masy, co odpowiada 26·60%. Zmiana więc w zawartości substancji suchej przedstawia się, jak następuje:

pierwotnie było	20·0100 g.
na końcu pozostało $\frac{73·87 \times 26·6}{100} =$	19·6414 „
ubytek więc wynosi	0·3686 g.
a w odsetkach pierwotnej ilości	1·84%.

Do oznaczenia azotu użyłem próbki, ważącej 24·2809 g. i znalazłem w niej ilość 0·0850 g., odpowiadającą zawartości 0·350%. W bilansie więc azotu wchodzi do porównania następujące pozycje:

zawartość pierwotna	0·2610 g.
pozostało po rozkładzie $\frac{73·84 \times 0·350}{100} =$	0·2584 „
nie odnaleziono zatem	0·0026 g.
czyli w odsetkach zawartości pierwotnej	1·00%

3. Małe porcyce kału po długim okresie rozkładu.

Postępowanie z porcyami kału przechowanego przez okres kilkunastomiesięczny było zupełnie takie samo, jak zastosowane w doświadczeniu poprzednio opisanem, krócej trwającym. Zawartość pierwotna materji organicznej i azotu była też w kale nierozłożonym tak samo wysoka.

6. Kał przechowany na czarce. Pozostała masa kału, przez czas jakiś przed zakończeniem doświadczenia już wcale wodą niezwilżanego i wskutek tego mocno wyschniętego, ważyła 13·28 g. Materję suchą oznaczono w próbce ważącej 4·7065 g. i znaleziono 4·1870 g., co odpowiada 87·96⁰/₀. Zaszła zatem podczas rozkładu następująca zmiana w zawartości masy suchej:

pierwotnie znajdowało się	20·0100 g.
pozostało po rozkładzie $\frac{4·1874 \times 87·96}{100} =$	11·6811 „
czyli wynosi ubytek	8·3289 g.
co odpowiada ubytkowi w odsetkach pierwotnej ilości	41·62 ⁰ / ₀

Azot oznaczono w próbce ważącej 2·830 g. i znaleziono go 0·0536 g., co odpowiada 1·894⁰/₀. Z porównania przeto wypada:

zawartość azotu pierwotna	0·2610 g.
„ „ końcowa $\frac{13·28 \times 1·894}{100} =$	0·2515 „
zatem ubytek	0·0095 g.,
co wynosi w stosunku do zawartości pierwotnej	3·64 ⁰ / ₀

7. Kał luźno w cylindrze nasypany. Z porcy kału przechowanej w tych warunkach pozostało tylko 38·41 g. świeżej masy.

W próbce ważącej 8·1481 g. znaleziono materji suchej 1·7269 g. czyli 21·19⁰/₀. W zestawieniu zatem znajdujemy ilość masy suchej:

na początku doświadczenia	20·0100 g.
w chwili jego przerwania $\frac{38·41 \times 21·19}{100} =$	8·1391 „
zaś ubytek	11·8709 g.,
co w odsetkach pierwotnej zawartości czyni	59·32 ⁰ / ₀ .

Do oznaczenia zawartości azotu przeznaczyłem próbkę, ważącą 12·6865 g. i znalazłem w niej 0·0786 g., co odpowiada 0·619⁰/₀. Zmiany więc w zawartości azotu są następujące:

kał zawierał pierwotnie	0·2610 g.
odnaleziono $\frac{38·81 \times 0·619}{100}$	0·2379 „
a ubytek wynosi	0·0231 g.,
co w odsetkach wyrażone stanowi	8·85 ⁰ / ₀

8. Kał mocno ubity w małym cylindrze. Świeża masa pozostałego po tak długim przechowaniu kału ważyła jeszcze 70·19 g. W próbce, ważącej 12·4083 g., zawartość suchej materii wynosiła 3·0805 g., co odpowiada 24·83⁰/₀. W porównaniu więc:

zawartości pierwotnej	20·0100 g.
z końcową $\frac{70·19 \times 24·83}{100} =$	17·4282 „
znajdujemy stratę	2·5818 g.,
czyli w procentach pierwotnej zawartości	12·90 g.

Azot oznaczyłem w próbce, ważącej 19·9205 g., i znalazłem 0·0733 g., co stanowi 0·368⁰/₀. Bilans więc azotu wypada, jak następuje:

pierwotnie znajdowało się	0·2610 g.
pozostało zaś $\frac{70·19 \times 0·368}{100} =$	0·2582 „
zatem ubyło	0·0028 g.,
a w odsetkach pierwotnej zawartości	1·07 ⁰ / ₀ .

Zestawienie i objaśnienie wypadków uzyskanych w tych doświadczeniach.

W celu ułatwienia przeglądu i porównania wypadków opisanych powyżej doświadczeń, w których ośm porcyj, tego samego kału końskiego, podlegało rozkładowi w rozmaitych warunkach lub przez czas różnie długi, podaję w następującej tabeli I liczby absolutnych strat azotu, przeliczone wszędzie na 100 g. świeżego pierwotnego kału, jak również stratę początkowej zawartości azotu w odsetkach, wraz z liczbami ubytku materii organicznej, oraz czasu trwania doświadczenia.

Tablica I.

Nr	Rodzaj porcyi kału	Sposób przechowania	Czas trwania rozkładu w dniach	Strata materii suchej	Strata azotu	
					absolutna na 100 g kału w g.	w odsetkach pierwotnej wartości
1	wielka	na miskach	66	26·26	0·0055	1·59 ⁰ / ₀
2	"	w cylindrze	69	4·00	0·0104	3·10 "
3	mała	na czarce	72	26·42	0·0052	1·49 "
4	"	w cylindrze luźno	78	30·46	0·0055	1·57 "
5	"	" zbiecie	72	1·84	0·0035	1·00 "
6	"	na czarce	539	41·62	0·0127	3·64 "
7	"	w cylindrze luźno	539	59·32	0·0308	8·85 "
8	"	" zbiecie	540	12·90	0·0037	1·07 "

Jak się okazuje, przede wszystkim z liczb odnoszących się do straty materii organicznej, mniej lub więcej ułatwiony dostęp powietrza do rozkładającego się kału miał, jak to zresztą można było z góry się spodziewać, bardzo wybitny wpływ na przebieg rozkładu. Wpływ ten rozciągał się naturalnie nie tylko na energię, lecz również i na jakość procesów rozkładowych; o czym wymownie świadczył już sam zewnętrzny wygląd kału. Porce kału końskiego przechowywane na miskach, czarkach i w cylindrach w stanie pulchnym, a zatem wobec ułatwionego dostępu powietrza, szybko ściemniały, gdy tymczasem kał trzymany w stanie mocno zbitym odznaczał się całkiem jasną barwą, nawet jaśniejszą, niż posiadał pierwotnie. Tylko w porcyi przechowanej do drugiego roku, zewnętrzne warstwy kału, do głębokości mniej więcej 2 cm.³, nasamprzód mocno zecerwieniały, a następnie pod samą powierzchnią zbrunatniały. Odmienny zapach rozłożonego w różnych warunkach kału świadczył również o rozmaitej naturze produktów organicznych, powstałych podczas rozkładu. Kał trzymany na miskach i na czarkach nie miał wyraźnego zapachu. W kale lekko nasypanym do

cyldrów dawał się uczuwać odór butwiejących organicznych szczątków roślinnych. Kał zaś bardzo mocno ubity odznaczał się niemiłym zapachem kwasu masłowego, który szczególnie silnie występował w porcyach przez czas krótszy się rozkładających, podczas gdy w porcyi trzymanej przez kilkanaście miesięcy był bez porównania mniej wyraźny.

Na podstawie tego spostrzeżenia sądzićby należało, że w pierwszych miesiącach chemiczny przebieg rozkładu był odmienny, niżeli w późniejszych. Pierwsze stadyum mianowicie charakteryzowało się obfitą produkcją kwasu masłowego, który następnie ulegał dalszej przemianie albo powolnemu spalaniu. Uważając taką zmianę w naturze rozkładu za wielce prawdopodobną, muszę jednakże zwrócić tu uwagę na okoliczność, że objętość kału, jak to już wyżej na właściwem miejscu zaznaczyłem, nie była w porcyach kału Nr 5 i 8 zupełnie równa. Pierwsza z nich zajmowała mianowicie objętość 75 cm.³, a ostatnia 95 cm.³. Nie sądzę jednakże, aby ta, niepożądana bądź co bądź różnica wywołała jakąś znaczniejszą zmianę w naturze rozkładu, z powodu utrudnienia dostępu powietrza w niejednakowym stopniu. Że to przypuszczenie nie jest mylne, wskazuje zachowanie się jednakowo jasnej barwy u obu porcyj kału, jak również przedewszystkiem prawie równy, nadzwyczajnie mały ubytek azotu w obu porcyach, jakkolwiek przez czas bardzo różnie długi przechowywanych. Jeżeli więc istniała jakaś różnica w przewiewności, to niezawodnie łagodziło ją zamknięcie szczelne obu cylindrów z ubitym kałem szlifowanymi korkami. O tem świadczy także istnienie pewnej proporcjonalności pomiędzy wysokością straty materji organicznej a czasem trwania rozkładu w porcyi kału zbitego. Mianowicie kiedy między długością okresów rozkładu porcyi Nr 5 i 8 kału zachodzi stosunek 1:7·5, to straty materji suchej mają się tu do siebie, jak 1:7·0. Taka zaś proporcjonalność w rozkładzie, powolnie przebiegającym z powodu braku tlenu, jest zupełnie prawdopodobna i zrozumiała.

Co się tyczy zauważonych ubytków azotu, to przedewszystkiem należy rozważyć, czy stosunkowo niewielkie straty azotu znalezione w wielkich porcyach kału, ważących po 1750 g., nie leżą czasem w granicach nieuniknionych błędów analitycznych. Przypuszczenie to bowiem nie jest wcale z góry wykluczone, gdyż w odpowiednich doświadczeniach waga ogólna próbek, użytych do oznaczenia azotu, stanowiła zaledwie $\frac{1}{65}$ do $\frac{1}{35}$ ogólnej masy świeżej kału.

W celu rozstrzygnięcia owej wątpliwości, obrachowując początkowe ilości azotu w użytym do doświadczenia kale, wypada przyjąć najniższą ze znalezionych wartości odsetkowych, zaś obliczając, ile azotu pozostało w kale rozłożonym — procentowe zawartości wyższe. Prze-

przeważszy obrachunek w taki sposób ¹⁾, znajdujemy jeszcze stratę azotu w kale przechowanym:

Nr 1 na wielkich miskach . . .	0·58%
Nr 2 w wielkim cylindrze . . .	2·09 „

Przyjmując zatem nawet skrajne błędy w oznaczeniach analitycznych, znajdujemy w zamknięciu bilansu azotu — stratę. W poreyi kału Nr 2, jest ona wcale jeszcze znaczna; w poreyi Nr 1 niezbyt wysoka, ale bądź co bądź istnieje. Jest zaś rzeczą wielce prawdopodobną, że rzeczywisty ubytek azotu, jaki poniósł kał rozkładający się na wielkich miskach, będzie bardzo zbliżony do podanego w tablicy I, a wyliczonego na podstawie przeciętnych procentowych ilości zawartego azotu. Wniosek taki mianowicie najzupełniej popiera wielka zgodność, istniejąca w obliczonych stratach azotu i substancji organicznej w porejach kału Nr 1 i Nr 3. Były one przechowane w bardzo zbliżonych warunkach, waga zaś poreyi Nr 3 wynosząca tylko 75 g. wykluczała możliwość popełnienia w oznaczeniu ilości pozostałego po rozkładzie azotu — znaczniejszej pomyłki.

Taka nadzwyczajna zgodność nie daje się jednak zauważyć także i pomiędzy stratami azotu w porejach kału Nr 2 i Nr 5, podlegających rozkładowi wobec bardzo utrudnionego dostępu powietrza przez okres czasu jednakowo długi. Występująca tu różnica daje się przecie do pe-

¹⁾ Szczegółowy rachunek tak się przedstawia: Najniższa znaleziona ilość azotu w kale świeżym wynosiła 0·346%, w kale rozkładającym się na miskach wobec ułatwionego dostępu powietrza 0·555%, zaś w kale mocno ubitym w cylindrze wielkim 0·335%.

Przyjąwszy te liczby, znajdziemy w bilansie strat azotu pozycje następujące :

a) kał na miskach :

zawartość pierwotna	$\frac{1750 \times 0\cdot346}{100}$	6·0550 g.
zawartość ostateczna	$\frac{1084\cdot7 \times 0\cdot555}{100}$	6·0200 „
ubytek zatem			0·0350 g.,
co odpowiada stracie odsetkowej			0·58%.

b) kał w cylindrze :

ilość na początku, jak wyżej			6·0550 g.
odnaleziono	$\frac{1769\cdot5 \times 0\cdot335}{100}$	5·9278 „
niedobór wynosi			0·1272 g.
czyli w odsetkach ilości pierwotnej			2·09%.

wnej przynajmniej granicy w sposób zupełnie zadowolający usprawiedliwić. Na podstawie dawnych swoich doświadczeń nie mogę wątpić, że podczas rozkładu kału końskiego w zupełnej nieobecności tlenu, azot wolny wcale się nie wydziela. Jeżeli więc w porcyi Nr 5, mocno ubitej masy, zaszedł niewielki ubytek azotu, to niezawodnie dlatego, że warstwy powierzchniowe kału znalazły niewielką ilość tlenu do procesu rozkładowego. W porcyi zaś Nr 2 powierzchnia stykająca się bezpośrednio z powietrzem była większa, ponieważ płytką szklaną lekko tylko kał przyciskała, a prócz tego nie sięgała aż do wewnętrznej ściany cylindra; powtórę — cylinder nie był szczelnie, jak w porcyi Nr 5, zamknięty korkiem szlifowanym, lecz tylko lekko szkłem nakryty. Wszystkie te warunki sprzyjały zwiększeniu styczności rozkładającej się masy z powietrzem, a wskutek nieco łatwiejszego dostępu tlenu rozkład kału w warstwach powierzchniowych musiał być bardziej intensywnym aniżeli w warstwach głębszych. Wobec zaś tego, znaleziona strata materii organicznej wynosząca z całej masy 4% nie daje bynajmniej miary tej energii, z jaką procesy rozkładowe odbywały się w warstwach zwierzchnich kału. Pewne zwiększenie zatem straty azotu, w porównaniu z zauważoną stratą w małej porcyi Nr 5, w tych warunkach byłoby zupełnie zrozumiałe. Jednakże różnica, przenosząca 3% ogólnej zawartości azotu, wydaje się zbyt wysoka, aby można ją było złożyć wyłącznie na karb wspomnianych okoliczności. Skoro zaś zgodność pojedynczych oznaczeń azotu w porcyi Nr 2 rozłożonego kału nie dozwala, choć części wysokiej straty azotu, przypisać błędowi metody, trzeba na razie przypuścić działanie jeszcze jakichś nieznanych wpływów, co do natury których może dalsze doświadczenia przyniosą pożądane wyjaśnienie. Najprościej byłoby przyjąć ułatwienie się amoniaku, na to jednak nie pozwalają dawne doświadczenia, które stanowczo wykazały, że podczas rozkładu odchodów zwierzęcych stałych, czy to w obecności, czy też w nieobecności tlenu, amoniak wcale się nie ułatwia.

Jako zupełnie niespodziewany wypadek podnieść dalej należy i wyjaśnić znacznie większy ubytek azotu w wielkiej porcyi kału mocno ubitego, aniżeli w kale przechowanym na miskach, wobec bardzo ułatwionego dostępu tlenu. Należało bowiem się spodziewać, że w tych ostatnich warunkach wydzielanie się azotu w stanie wolnym powinno być bez porównania obfitsze. Tymczasem działo się całkiem odwrotnie i wyjaśnienie tego faktu byłoby wprost niemożliwe, gdyby w zakresie powyższych doświadczeń nie znajdowały się porcyje kału Nr 4 i Nr 7, do których dostęp powietrza nie był tak obfity, jak do kału butwiejącego na miskach lub na czarkach, ani też tak ograniczony, jak do kału mocno bardzo zbitego.

W tych to porcjach strata azotu była już po upływie pierwszych paru miesięcy nieco wyższa aniżeli w porcyi Nr 3, na czarce w cienkiej warstwie przechowanej. Odnoszę to do obu porcyj Nr 4 i Nr 7, albowiem niema żadnego powodu do przypuszczenia, że po upływie pierwszych 78 dni rozkładu, strata azotu w jednej była inna, aniżeli w drugiej, — skoro warunki przechowania były w obu zupełnie jednakowe. Natomiast po kilkunasto miesięcznem przechowaniu, różnica w ubytku azotu w kale przechowanym na czarce oraz w cylindrze większym znacznie się powiększyła i przeniosła 5% pierwotnej zawartości azotu. Widocznie więc na czarkach w cienkiej warstwie rozłożony kał rozkładał się w warunkach mniej sprzyjających wywiązywaniu się azotu gazowego. Świadczy o tem niezaprzeczenie mniej energiczny rozkład materji organicznej. Jak mianowicie wskazują odpowiednie liczby podane w tablicy I, strata materji suchej w kale na czarkach była mniejsza, aniżeli w kale luźno umieszczonym w cylindrach:

po upływie 72—78 dni o	4·04%
„ „ 539 „	17·70%

Pozornie możnaby sądzić, że rezultat powinien być odmienny, gdyż bądź co bądź do kału leżącego na czarkach, dostęp tlenu był więcej ułatwiony. Jeżeli zaś stało się przeciwnie, to prawdopodobnie dlatego, że bardzo intensywnego rozkładu nie dopuszczał niedostateczny stopień wilgotności. Kał mianowicie rozłożony na czarkach, nieszczelnie ponakrywanych, narażony był na obsychanie i pomimo skrapiania wodą destylowaną, rozkład w nim musiał być nieraz tamowany z powodu nieodpowiedniej wilgotności. Osobliwie często mogło się to zdarzyć podczas gorących letnich miesięcy, z kałem, aż do września 1895 r. na czarce trzymanym. Wobec zaś takich okoliczności można z wielkiem prawdopodobieństwem przypuścić, że przesychnienie kału, które wcale nie sprzyjało energicznemu rozkładowi, nie sprzyjało również i procesowi wydzielania gazowego azotu. Skutkiem tego porcja kału, do której pozornie tlen miał dostęp bardziej utrudniony, straciła azotu więcej, osobliwie w dłuższym okresie rozkładu, aniżeli kał, do którego powietrze w czasie rozkładu mogło bez żadnej przeszkody w obfitości dochodzić.

Rezultaty więc dalszych doświadczeń nie stoją wcale w sprzeczności z pozyskanymi w badaniach moich, dawniej już ogłoszonych, nad tą sprawą, ani też z podaniami innych autorów, jak Königa, Immendorfa i t. d. Potwierdzają one tylko fakt, że obfitsze wydzielanie się gazowego azotu daje się zauważyć tylko

podczas energicznego rozkładu odchodów stałych zwierzęcych w obecności tlenu¹⁾.

Objaśniając w taki sposób wypadki zdobyte w nowej seryi swoich doświadczeń, niepodobna mi nie zwrócić tu uwagi, że znaleźć w nich można pożądane wyjaśnienie, dlaczego w moich badaniach poprzednich wybitniejsza strata azotu, podczas rozkładu kału wobec obfitego dostępu powietrza, niekiedy wcale się nie objawiała.

Znajdowałem dawniej mianowicie takie różne wypadki²⁾.

	strata azotu w odsetkach pierwotnej zawartości
a) w kale końskim	19·08—20·74 ⁰ / ₀
b) „ „	12·88 ⁰ / ₀
c) „ owczym	1·78 i 5·43 ⁰ / ₀
d) „ końskim	0—1·55 ⁰ / ₀

Na podstawie świeżo zrobionych spostrzeżeń, jestem obecnie w stanie zdać sobie sprawę z istniejących różnic. Oto próbki kału *a* rozkładały się w zamkniętych cylindrach szklanych, przez które przepuszczano nasycony wilgocią tlen. Próbka kału *b*, mocno zwilżona moczem końskim i trzymana pod kloszem, w chwili zakończenia doświadczenia, z powodu znacznego ubytku materji organicznej, była nawet wilgotniejsza nieco niż pierwotnie, gdyż zawartość suchej masy spadła w niej z 21·76⁰/₀ na 19·76⁰/₀. Natomiast kał owczy próbki *c*, w którym stwierdzono niewielki ubytek azotu, trzymany był w warunkach narażających na wysychanie, jak o tem świadczy wzrost zawartości substancji suchej, z początkowej 29·48⁰/₀ na końcową 37·45⁰/₀, względnie 86·30⁰/₀³⁾.

¹⁾ Wedle przypuszczenia Müntza, nieopartego jednak na doświadczalnych dowodach, wydzielanie się wolnego azotu, podczas rozkładu nawozu, stoi w związku przyczynowym z rozwojem pleśni, jak to widać z następującego ustępu dzieła tego autora o nawożeniu: „Une autre cause de déperdition qui n'affecte également que l'azote est le résultat du développement de champignons à la surface du fumier; ceux-ci, connus sous le nous de chancissure ou blanc du fumier. opèrent une combustion qui a probablement pour résultat de dégager de l'azote à l'état gazeux“ (Les engrais. T. 1 p. 255). Moje spostrzeżenia popierają do pewnego stopnia to przypuszczenie, gdyż największa strata azotu nastąpiła w próbie kału końskiego, trzymanej w większym cylindrze w stanie wilgotnym i wobec dostatniego dostępu tlenu, gdzie pleśnie miały dobre warunki hytu i obficie się rozwinęły.

²⁾ l. c. tablica na str. 65 (w odbitce str. 21).

³⁾ l. c. w doświadczeniu III. opisane na str. 60; tak silne obeschnięcie kału było dopuszczone w ostatnich dniach trwania doświadczenia, w celu przekonania się, czy to nie będzie sprzyjało wydzielaniu się wolnego azotu.

Tak samo narażonemi na przesychnienie były próbki kału końskiego *d* trzymane w płaskich czarkach szklanych, nieszczelnie nakrytych. Jeżeli zatem w pierwszych dwóch przypadkach zaszła strata azotu, a w dwóch ostatnich objawiła się w nieznacznym stopniu albo też nie dała się wcale zauważyć, to bardzo prawdopodobnie tylko z tego powodu, że tam podczas rozkładu obfitemu dostępowi tlenu towarzyszyła dostateczna wilgotność, — tu zaś tlenu nie brakowało — lecz energicznemu rozkładowi i towarzyszącemu mu wydzielaniu się wolnego azotu stanęło na przeszkodzie obsychanie.

Wobec tych faktów można, zdaje się, zaliczyć do warunków, wobec których azot wolny może się wywiązywać z podlegających rozkładowi ciał organicznych, oprócz dostatecznie obfitego dostępu tlenu, także — stały, dosyć znaczny, najwięcej przyjazny szybkiemu rozkładowi stopień wilgotności. Rzecz ta jednakże zasługuje jeszcze na ściślejsze zbadanie, to też odpowiednie doświadczenia mam zamiar wykonać w najbliższej przyszłości.

IV. Wpływ tlenu na powstawanie amoniaku.

Oznaczenia azotu amoniakalnego wykonałem we wszystkich tychże samych porcyach kału końskiego, w których badałem zmiany zawartości azotu. Destylacja kału z magnezją prażoną odbywała się zawsze bezpośrednio po odważeniu próbki.

Zawartość pierwotna azotu amoniakalnego, jak już wyżej szczegółowo podałem, wynosiła 0.0159%. Ilość zatem znajdująca się początkowo w świeżym kale wynosiła w porcyach:

wielkich po 1750 g. . . .	0.2783 g.
małych po 75 g. . . .	0.0119 „

A) Wielkie porcy kału.

1. Kał przechowany na miskach. Zawartość azotu amoniakalnego w kale rozłożonym była oznaczona w dwóch próbkach z następującym rezultatem:

waga próbki	zawartość azotu amoniakalnego	
	absolutna	w odsetkach
26.5465 g.	0.0024 g.	0.0082%
25.0000 „	0.0020 „	0.0080 „
śred. przeciętna		0.0081%.

Świeża masa pozostałego kału ważyła 1084·70 g., zatem zawartość cała azotu amoniakalnego wynosiła 0·0879 g.

Z porównania więc wypada:

	absolutna	w odsetkach ogólnej zawartości azotu
ilość początkowa . .	0·2783 g.	4·57%
na końcu odnaleziona	0·0879 „	1·44 „
ubytek	0·1904 g.	3·13%

Ubytek ten odpowiada zmniejszeniu się ilości amoniaku na początku doświadczenia w kale zawartej o 68·42%.

2. Kał ubity w wielkim cylindrze. Do oznaczenia, ile azotu amoniakalnego zawierał kał w tych warunkach rozłożony, wzięto również dwie próbki i znaleziono:

waga próbki	ilość azotu amoniakalnego	
	absolutna	procentowa
42·4045 g.	0·0197 g.	0·0465%
25·0000 „	0·0116 „	0·0463 „

zatem przeciętnie 0·0464%.

Ponieważ świeża masa rozłożonego kału ważyła 1769·50 g., wynosiła ogólna ilość azotu amoniakalnego 0·8210 g., a w bilansie znajdujemy:

	zawartość absolutna	w odsetkach pierwotnej zawartości azotu
w kale rozłożonym	0·8210 g.	13·48%
pierwotnie . . .	0·2783 „	4·57 „
zatem przybytek .	0·5427 g.	8·91%

W stosunku do pierwotnej zawartości azotu organicznego (nieamoniakalnego) wynoszącej 5·8117 g. przybytek ten stanowi 9·34%, zaś w porównaniu z ilością, znajdującego się w kale świeżym, nierozłożonym, azotu amoniakalnego 195%.

B) Małe porcyce kału po krótkim okresie rozkładu.

3. Kał przechowany na czarce. Waga próbki wziętej do oznaczenia amoniakalnego azotu wynosiła 16·9235 g., a zawierała azotu w postaci amoniaku 0·0018 g., co odpowiada 0·0106%. Ponieważ pozostały po rozkładzie kał ważył 40·55 g., znajdowało się w nim azotu w tej postaci 0·0043 g., strata więc jest następująca:

	zawartość absolutna	w odsetkach początkowej ilości azotu
pierwotnie było	0·0119 g.	4·57 ⁰ / ₀
odnaleziono	0·0043 „	1·65 „
w czasie rozkładu ubyło	0·0076 g.	2·92 ⁰ / ₀

Ubytek powyższy odpowiada zmniejszeniu się zawartości azotu amoniakalnego o 64⁰/₀.

4. Kał przechowany luźno w większym cylindrze. Próbka ważąca 38·9165 g. zawierała azotu w formie amoniaku 0·00196 g., zatem 0·005⁰/₀. W pozostałych więc 70·57 g. świeżej masy kału było azotu amoniakalnego 0·0039 g., a strata przedstawia się w sposób następujący:

	zawartość absolutna	w odsetkach pierwotnej zawartości ogólnej azotu
na początku	0·0119 g.	4·57 ⁰ / ₀
na końcu	0·0039 „	1·49 „
zatem ubyło	0·0080 g.	3·08 ⁰ / ₀

zaś w odsetkach pierwotnej zawartości azotu amoniakalnego wynosi ubytek przeszło 67⁰/₀.

5. Kał przechowany w małym cylindrze. W próbce pozostałego po rozkładzie ubitego kału, ważącej 33·2562 g., znalazłem amoniakalnego azotu 0·0189 g., co odpowiada 0·0569⁰/₀. Ponieważ w tych warunkach pozostało świeżej masy kału 73·84 g., całkowita ilość azotu w amoniaku wynosiła 0·0420 g., a przybytek oblicza się, jak następuje:

	zawartość absolutna	w odsetkach początkowej ogólnej zawar- tości azotu
pod koniec	0·0420 g.	16·09 ⁰ / ₀
przy rozpoczęciu	0·0119 „	4·57 „
zatem przybyło	0·0301 g.	11·52 ⁰ / ₀

Z azotu zatem organicznego pierwotnie w świeżym kale w ilości 0·2491 g. zawartego, przeszło w tym przypadku w amoniak 12·08⁰/₀, wskutek czego zawartość azotu amoniakalnego powiększyła się przeszło o 252⁰/₀.

C) Małe porcyce kału po długim okresie rozkładu.

6. Kał rozkładający się na czarce. W 5·6895 g. pozostałego kału znaleziono 0·0023 g., czyli 0·0404 g. azotu amonia-

kalnego. Cały nierozłożony jeszcze kał ważył 13·28 g., zawierał zatem azotu w tej formie 0·0054 g. Ubytek zatem przedstawia się, jak następuje:

	zawartość absolutna	w odsetkach ogólnej pierwotnej zawartości azotu
w kale świeżym .	0·0119 g.	4·57%
„ rozłożonym	0·0054 „	2·07 „
ubyło	0·0065 g.	2·50%

czyli w odsetkach pierwotnej zawartości azotu amoniakalnego blisko 55%.

7. Kał przechowany w większym cylindrze. W próbce rozłożonego kału, o wadze 17·5754 g., odnaleziono azotu w amoniaku 0·0043 g., co odpowiada zawartości 0·0243%. Ponieważ cały pozostały od rozkładu kał ważył 38·41 g., wynosiła ilość znajdującego się w nim amoniakalnego azotu 0·0096 g. Mamy więc następujące porównanie:

	zawartość absolutna	w odsetkach pierwotnej zawartości azotu
pierwotnie było	0·0119 g.	4·57%
po rozkładzie odnaleziono .	0·0093 „	3·56 „
zatem nieodnaleziono . . .	0·0026 g.	1·01%.

Ubytek więc azotu amoniakalnego wynosi w stosunku do zawartości pierwotnej około 22%.

8. Kał ubity w małym cylindrze. Próbką użyta do oznaczenia amoniaku ważyła 37·8612 g. a znaleziono w niej azotu amoniakalnego 0·0024 g., co stanowi 0·0064%. W chwili zamknięcia doświadczenia było jeszcze 70·19 g. kału, cała więc ilość azotu zawartego w formie amoniaku wynosiła 0·0045 g., zaś w bilansie znajdujemy:

	zawartość absolutna	w odsetkach pierwotnej zawartości azotu
z początku .	0·0119 g.	4·57%
pod koniec .	0·0045 „	1·72 „
	0·0074 g.	2·85%

z czego się okazuje, że z pierwotnej zawartości amoniaku ubyło przeszło 62%.

Zestawienie najważniejszych spostrzeżeń z doświadczeń nad powstawaniem amoniaku.

Aby umożliwić łatwe porównanie zmian w ilości amoniaku, zasłych podczas rozkładu kału końskiego w warunkach różnorodnych,

uwazam za właściwe przedewszystkiem zestawić w następującej tablicy II zauważony w porcyach kału, rozmaicie przechowywanych, ubytek względnie przyrost azotu amoniakalnego absolutny, jak również odsetkowy w odniesieniu do 100 g. świeżej masy pierwotnego kału. Numera porządkowe tablicy odpowiadają numeracyi porcyi kału użytej w opisie doświadczeń.

Tablica II.

Nr	Sposób przechowania kału	Czas trwania rozkładu dni	Zawartość azotu amoniakalnego		różnica	
			pierwotna g.	końcowa g.	absolutna g.	procentowa %
1	luźno na miskach	66	0·0159	0·0050	-0·0109	- 68·5
2	ubity w zlewce	69	0·0159	0·0469	+0·0310	+195·0
3	na czarce	72	0·0159	0·0057	-0·0102	- 64·1
4	w cylindrze luźno	78	0·0159	0·0052	-0·0107	- 67·3
5	„ ubity	72	0·0159	0·0560	+0·0401	+252·3
6	na czarce	539	0·0159	0·0072	-0·0087	- 54·7
7	w cylindrze luźno	539	0·0159	0·0124	-0·0035	- 22·0
8	„ ubity	540	0·0159	0·0060	-0·0099	- 62·3

Jak to widać w powyższem zestawieniu, w dwóch tylko przypadkach, mianowicie w porcyi Nr 2 i Nr 5 zawartość amoniaku powiększyła się znacznie, we wszystkich zaś pozostałych, kał rozłożony zawierał azotu amoniakalnego mniej aniżeli świeży pierwotny. W jakim stosunku zmiany, jakie nastąpiły w zawartości amoniaku, pozostają do początkowej ogólnej ilości zawartego w kale azotu; — jak również jaka część azotu, znajdującego się wogóle w kale świeżym lub rozłożonym, przypada na amoniak, można osądzić na podstawie dat zebranych w tablicy III. W tablicy tej podaję również, w celu uprzytomnienia, jakie różnice zachodziły u rozmaitych porcyj w energii rozkładu, liczby ubytku materji suchej.

Tablica III.

Nr porcyi	Sposób przechowania kału	Czas trwania rozkładu dni	Strata materii suchej w %	Zawartość azotu amoniakalnego		Na 100 części pierwotnego azotu ubyło względnie przybyło N w NH ₃
				w % azotu w kale odnalezionego	w % azotu pierwotnie zawartego	
	kał świeży	—	—	—	4·57	—
1	luźno na miskach	66	26·26	1·47	1·44	— 3·13
2	ubity w zlewce	69	4·00	13·91	13·48	+ 8·91
3	na czarce	72	26·42	1·67	1·65	— 2·92
4	w cylindrze luźno	78	40·46	1·52	1·49	— 3·08
5	„ ubity	72	1·84	16·25	16·09	+ 11·52
6	na czarce	539	41·62	2·14	2·07	— 2·50
7	w cylindrze luźno	539	59·32	3·91	3·56	— 1·01
8	„ ubity	540	12·90	1·74	1·72	— 2·85

Zanim zajmę się szczegółowem omówieniem i wyjaśnieniem różnic, dających się zauważyć pomiędzy liczbami zestawionemi w obu powyższych tablicach, uzupełniam tu jeszcze podany wyżej opis doświadczeń kilku spostrzeżeniami, odnoszącemi się do kwestyi, czy w odchodach stałych, rozłożonych w rozmaitych warunkach, znajdują się w znaczniejszej ilości lotne połączenia amoniakalne.

Jak to udowodniłem w swoich poprzednich doświadczeniach, amoniak, podczas rozkładu kału zwierzęcego, czy to w obecności tlenu, czy też wobec braku tego gazu, albo wcale się nie ulatnia, albo też ulatnia się w nadzwyczajnie małej ilości. Toż samo okazało się także w doświadczeniach Müntza i Girarda¹⁾. Fakt ten dostatecznie stwier-

¹⁾ A. Müntz et A. Ch. Girard. Les pertes de l'azote dans les fumiers. Annales agronomiques. T. XIX. 1893. s. 5.

dzony można zatem uważać za wskazówkę, że amoniak, odnajdywany w niewielkiej ilości w kale rozłożonym, nie istnieje w postaci węglanu amonowego, lecz w solach amonowych nietlotnych. Chcąc tę rzecz jednakże doświadczalnie sprawdzić, poddawałem próbki kału, — odważone w celu oznaczenia zawartego w nich azotu amoniakalnego, z porcy Nr 6, Nr 7 i Nr 8, przed destylacją z paloną magnezją, — destylacyi z czystą wodą przekroploną, a to w celu uprzedniego odpe-
dzenia węglanu amonowego, albo też wolnego amoniaku.

Wypadki tych oznaczeń lotnego azotu amoniakalnego okazały się następujące:

Tablica IV.

Nr porcyi	Sposób przechowania	waga próbki g.	Zawartość azotu w lotnych związkach amonowych	
			w próbce g.	na 100 g. pierwotnego kału g.
6	na czarce	5·6895	0·00042	0·0013
7	luźno w cylindrze	17·5784	0·00012	0·0004
8	ubity w cylindrze	37·8612	0·00013	0·0004

Okazało się zatem, jak to widać w powyższej tablicy, że badane porcy kału tak dobrze jak wcale nie zawierały azotu amoniakalnego w lotnych połączeniach. Jakkolwiek takie same wypadki dałyby wedle wszelkiego prawdopodobieństwa oznaczenia w pozostałych pięciu porcyach kału, przez czas krótszy się rozkładających, żałuję, że w swoim czasie zaniedbałem wykonać te oznaczenia. Jako przyczynę nieobecności węglanu amonowego w kale rozłożonym w obecności tlenu, należy naturalnie uważać zużycie przez rozwijające się niższe organizmy, zaś w kale podlegającym gniciu wobec utrudnionego mocno dostępu powietrza — wiązanie amoniaku przez tworzące się w tych warunkach organiczne kwasy.

Przystępując po tem uzupełnieniu do szczegółowego objaśnienia rezultatów badań zebranych w tablicach II i III, zacznę od porównania ze sobą tych, które się odnoszą do wielkich i małych porcy kału końskiego, trzymanego w różnych warunkach, przez krótszy przeciąg czasu, odkładając na później omówienie wypadków doświadczenia trwającego kilkanaście miesięcy.

Wypadki obecnie uzyskane, jak widzimy, potwierdzają najzupełniej wnioski, wysnute na podstawie moich dawniejszych badań, mianowicie, że podczas rozkładu zwierzęcych odchodów stałych w obecności tlenu, amoniak nie tylko nie powstaje w znaczniejszej ilości, lecz przeciwnie zmniejsza się pierwotna jego zawartość.

Spodziewane zmniejszenie objawiło się zarówno w porcjach kału Nr 1 i Nr 3, jak i w Nr 4, a niespodziewana zgodność w ubytkach azotu amoniakalnego, stwierdzonych w wielkiej porcji kału Nr 1 i w bezporównania mniejszej Nr 3, przechowywanych w jednakowych warunkach, stanowi bardzo pożądaną kontrolę wiarygodności uzyskanych wypadków i trafności zastosowanej metody badania.

Tak samo i zmiany w zawartości azotu amoniakalnego zaszły w kale końskim, rozkładającym się wobec bardzo utrudnionego dostępu powietrza, w parumiesięcznym okresie czasu, ziściły przewidywania i potwierdzają mniemanie, wypowiedziane w poprzedniej mej pracy, że nieobecność tlenu w czasie rozkładu sprzyja przemianie azotu zawartego w związkach organicznych na amoniak.

Znaczne powiększenie się zawartości azotu amoniakalnego w porcjach kału ubitego Nr 2 i Nr 5, świadczy, że w nieobecności tlenu, pomimo niewielkiego ubytku masy suchej, przemiana materii organicznej może wcale żywo przebiegać. Pewną zaś różnicę istniejącą w ilościach azotu organicznego, przekształconego na amoniak w wielkiej porcji kału Nr 2 i małej Nr 5, usprawiedliwiają w sposób całkiem wiarygodny okoliczności podniesione już wyżej, podczas omawiania strat zauważonych w zawartości azotu. Jeżeli mianowicie w małej porcji kału końskiego nagromadziło się nieco więcej azotu amoniakalnego, to niezawodnie stało się to wskutek tego, że wielka porcja kału, wskutek większej powierzchni, stykającej się bezpośrednio z tlenem i innych jeszcze nieznanymi przyczyn, utraciła więcej trochę azotu. Za słusznością takiej interpretacji przemawia zadowalająca zgodność, istniejąca u obu porcji kału, pomiędzy różnicą w przybytku azotu amoniakalnego, a różnicą w stracie azotu podczas rozkładu. Widać to wyraźnie z porównania liczb następujących, odniesionych do pierwotnej ogólnej zawartości azotu w kale świeżym:

	przyrost azotu amoniakalnego	strata azotu
wielka porcja kału . . .	8·91%	3·10%
mała „ „ . . .	11·52 „	1·00 „

Wielka zatem porcja kału wykazuje przybytek azotu amoniakalnego o 2·61% mniejszy, a równocześnie ubytek ogólny azotu o 2·10% wyższy. Fakt ten uzasadnia w zupełności przypuszczenie, że w wielkiej porcy kału część azotu, który się w małej porcy w postaci amoniaku zakonserwował, została podczas rozkładu utracona.

Jak się zatem okazuje z krytycznego przeglądu wypadków, odnoszących się do pięciu pierwszych porcy kału, w których rozkład trwał przez 66—78 dni, spotykamy się tu z faktami takimi, jak je można było z góry przewidzieć. Bardzo obfity dostęp tlenu do kału, rozkładającego się na miskach i na płaskich czarkach, oraz obfity rozwój pleśni w porcy kału, trzymanej w przykrytym większym cylindrze — działały jako czynniki niesprzyjające tworzeniu się i nagromadzeniu amoniaku, gdy tymczasem wobec mocno utrudnionego dostępu tlenu, produkcja amoniaku była wcale intensywna, skoro w kale, w tych warunkach przegniłym, ilość azotu amoniakalnego dosięgła 13·91% i 16·25% ogólnej zawartości azotu, odnalezionej w rozłożonym kale w chwili przerwania doświadczenia.

Natomiast z zupełnie niespodziewanym rezultatem spotykamy się w seryi doświadczeń, w której kał koński rozkładał się przez kilkanaście miesięcy. Nie zadziwia tu tak dalece fakt, że po upływie tak długiego czasu znalazło się w porcy kału Nr 6, przechowanej na czarce, jak również w porcy Nr 7, trzymanej w stanie spulchnionym w większym cylindrze, trochę więcej azotu amoniakalnego, aniżeli w odpowiednich porcyach kału, rozkładającego się przez czas nierównie krótszy. Różnice bowiem te są stosunkowo drobne, a przytem nie jest wykluczona możliwość, że istotnie w ciągu rozkładu, trwającego przez kilkanaście miesięcy, i w warunkach niesprzyjających nastąpiło nieznaczne uruchomienie azotu w trudno rozkładalnych azotowych połączeniach, prowadzące do powstania i zachowania bardzo niewielkiej ilości amoniaku. Ale niezaprzeczenie ciekawym i zastanawiającym, jako całkiem nieprzewidziany, jest prawie zupełny brak amoniaku w porcy kału Nr 8, przechowanej w stanie zbitym w szczelnie zamkniętym cylindrze. Znając korzystny wpływ braku tlenu podczas rozkładu na tworzenie się amoniaku, który to wpływ w porcyach kału Nr 2 i Nr 5 tak wybitnie się objawił, należało spodziewać się, że w kale, rozkładającym się przez okres czasu nierównie dłuższy, jeżeli już zawartość azotu amoniakalnego znacznie nie wzrośnie, to przynajmniej utrzyma się w dawnej mierze.

Tymczasem stało się całkiem przeciwnie, a fakt wydaje się dosyć dziwnym, aby nasunąć na myśl przypuszczenie, że w próbie kału mocno ubitego, pozostawionej aż do następnego roku, z powodu od-

miennych jakichś warunków, i w ciągu pierwszych dwóch miesięcy amoniak wcale się nie nagromadził, w tak znacznej ilości, jak to stwierdzono w porcyi kału Nr 2 i Nr 5. Zastanawiając się zaś nad tem, o ile powyższe przypuszczenie jest uzasadnione, nie można zapomnieć o pewnej różnicy, jaka wbrew woli istniała w stopniu zbitości kału u obu przechowanych w wązkich cylindrach porcyj. Jak to mianowicie już wyżej podniosłem, (str. 76) porcyą kału Nr 2 zajmowała objętość 75 cm.³, podczas gdy dla porcyi Nr 8 przestrzeń zajęta ubitym kałem wynosiła 95 cm.³. Można by więc wobec tego sądzić, że w tej ostatniej porcyi dochodził, do trochę słabiej ubitego kału, tlen w nieco obfitszej ilości, co na nagromadzenie się amoniaku wpłynęło ujemnie. Przeciwno jednakże tego rodzaju przypuszczeniu, jakkolwiek nie jest ono tak absolutnie nieprawdopodobne, aby je można było całkiem z uwagi pominąć, przemawia bardzo wiele dostrzeżonych faktów, o których już w poprzednim rozdziale miałem sposobność wspomnieć, jako to: szczelne zamknięcie cylindrów korkami szlifowanymi, jednakowa jasna barwa kału u obu porcyj, jednakowo wysoki ubytek azotu, a wreszcie brak u obu wszelkiej widocznej kryptogamicznej vegetacyi, jaka się zawsze pojawia podczas rozkładu w obecności tlenu odchodów stałych, chronionych przed obsychaniem. Wobec takich okoliczności pewna różnica istniejąca w przewodności kału w porcyi Nr 8, w porównaniu z porcyą Nr 5, mogłaby usprawiedliwić co najwięcej jakąś nieznaczną dyferencję w zawartości nagromadzonego azotu amoniakalnego, ale w żadnym razie nie może być przyczyną tego, że w porcyi kału Nr. 8, przez czas dłuższy przechowanego, znaleziono amoniaku nawet mniej, aniżeli go zawierał pierwotnie kał świeży¹).

Jak widzimy, wszystko przemawia za tem, że porcyą kału Nr 8, podczas rozkładu w ciągu pierwszych dwóch miesięcy, nie zachowywała się odmiennie jak porcyę Nr 2 i Nr 5 i amoniak wytworzył się w niej mniej więcej w takiejże samej ilości. Jeżeli zaś po dalszych kilkunastu miesiącach rozkładu znalazły się w kale zaledwie tylko ślady amoniaku, to dowodzi, że po pewnym czasie musiała nastąpić zmiana w rozkładzie materyi organicznej i amoniak już nagromadzony przeszedł napowrót w azotowe związki organiczne. Nie podlega bowiem wątpliwości, że ten amoniak nie znikł wskutek ulotnienia, gdyż azotu prawie nie z kału nie ubyło. Kiedy ta wsteczna przemiana zaczęła przeważać, na

¹) W doświadczeniach zresztą dawniejszych już zauważyłem, że nawet niezbyt znaczne utrudnienie dostępu powietrza do rozkładających się stałych odchodów wywołuje produkcję i gromadzenie się azotu amoniakalnego w nieco większej ilości (l. c. str. 116).

to w dotychczasowych doświadczeniach nie znajdujemy odpowiedzi. Być może, że nastąpiło to jeszcze przed końcem krótszego okresu rozkładu w doświadczeniu zastosowanego, a więc już i w porcjach Nr 2 i Nr 5. W takim razie znalezione zawartości azotu amoniakalnego, wynoszące w kale rozłożonym 13·91% oraz 16·25% ogólnej ilości zawartego azotu, nie przedstawiają jeszcze maximum tej ilości amoniaku, do której możnaby doprowadzić zwierzęce odchody stałe przez czasowy rozkład w nieobecności lub w bardzo utrudnionym dostępie tlenu.

Kwestya, do jakiej zawartości amoniaku można doprowadzić zwierzęce odchody stałe, jak również — kiedy i wskutek jakich przyczyn wsteczna zamiana azotu amoniakalnego na organiczne związki bierze po jakimś czasie górę i podczas rozkładu wobec utrudnionego dostępu tlenu, — ma poważne znaczenie dla praktyki rolniczej i zasługuje na ściślejsze zbadanie. W każdym razie już w dotychczasowych doświadczeniach znajdujemy dowód, że ograniczenie dostępu tlenu, podczas przechowywania nawozu stajennego, nie tylko przyczynia się do zmniejszenia straty, następującej wskutek ulatniania się amoniaku i wywiezywania się azotu gazowego, lecz również sprzyja procesowi tworzenia się amoniaku z azotowych związków organicznych kału, a prawdopodobnie także i ściółki.

Ponieważ, jak widzieliśmy, azot organiczny przechodzi, podczas gnicia mocno ubitego kału, w amoniak w ilości dosyć znacznej, należy się spodziewać, że w tych warunkach powiększa się i przyswajalność azotu dla roślin, co znaczy, — że kał, przegniły wobec bardzo utrudnionego dostępu powietrza, będzie mógł dostarczyć roślinom obfitszej ilości pokarmu azotowego, aniżeli kał zupełnie świeży albo też rozłożony w obecności obficie dochodzącego tlenu.

Rezultaty uzyskane w pierwszych doświadczeniach vegetacyjnych, podjętych w celu zbadania tej sprawy, zawiodły jednakże oczekiwania. Rośliny hodowane w piasku zmieszanym z przegniłym kałem końskim, tym samym, w którym dosyć wiele amoniaku w czasie kilkudziesięciodniowego rozkładu się nagromadziło, rozwijały się nawet znacznie gorzej, aniżeli te, które wzrastały w takim samym piasku nawiezionym kałem, przechowanym w sposób jak najwięcej uprzystępniający wpływ tlenu na rozkład i zawierającym zaledwie ślady azotu amoniakalnego.

Ten niespodziewany rezultat opóźnia nieco ostateczne rozstrzygnięcie sprawy, gdyż nakazuje szukać jeszcze przyczyn, które nie pozwalają roślinom należycie korzystać z zapasu azotu amoniakalnego, nagromadzonego w kale przegniłym, prawie bez dostępu powietrza. Z tego też względu uważam za właściwe odłożyć publikację szczegółowych wypadków, uzyskanych w dotychczasowych doświadczeniach vegeta-

cyjnych aż do chwili, kiedy dalsze próby rzucają na tę sprawę jaśniejsze światło.

V. Zestawienie ostatecznych wniosków.

Wypadki uzyskane w opisanych wyżej doświadczeniach pozwalają wysnuć następujących wniosków, uzupełniających i popierających spostrzeżenia oraz poglądy poprzedniej rozprawy.

1. Azot gazowy wydziela się, podczas rozkładu odchodów stałych zwierzęcych w obecności obfitszego dostępu tlenu, tylko wówczas, gdy rozkładająca się substancja posiada stale odpowiedni, dosyć znaczny stopień wilgotności. Jaka mianowicie wilgotność najwięcej sprzyja temu procesowi, wykażą dalsze doświadczenia.

2. Przesychanie odchodów stałych ogranicza wywięzywanie się wolnego azotu w wysokim stopniu.

3. W nawozie stajennym, narażonym na obsychanie wobec łatwego dostępu powietrza, np. rozrzuconym na roli, azot gazowy nie wydziela się w ilości znaczniejszej i nie potrzeba się obawiać pochodzącej z tego źródła straty azotu.

4. Podczas rozkładu odchodów stałych, w nieobecności lub wobec bardzo utrudnionego dostępu powietrza, następuje istotnie uruchomienie azotu organicznego w znaczniejszej ilości, przyczem zbiera się w kale wcale obfity zapas amoniaku.

5. Zalecane przez praktykę i teorię mocne ubijanie nawozu stajennego w czasie przechowania, działa na nawóz korzystnie nie tylko wskutek tego, że przez ubicie ogranicza się stratę materii organicznej i przeciwdziała ulatnianiu się amoniaku, lecz również przez to, że w tych warunkach może się odbywać znacznie energiczniej przemiana azotowych związków organicznych kału, a może także i ściółki, na amoniak.

