

1351.83

1359 к. дп

102.536

Тираж исчислен

и произведенной мной работы

независимо

1930
Библиотечный
Отд. 851.83
Шифр Ж. 859 к. 69
Инв. № 402536
АКАДЕМИИ

Д. Н. ПРЯНИШНИКОВ и В. В. БУТКЕВИЧ. К физиологической характеристике калийных солей.

[D. PRĀNIŠNIKOV (D. Prianischnikow) et V. BUTKEVIČ (W. Butkewitsch). Contribution à la caractéristique physiologique des sels de potassium.]

(Доложено в МЕН 2 X 1930.)

Вопрос о физиологической кислотности калийных солей (в частности хлористого калия) до сих пор не является столь четко выясненным, как это имеет место для NH_4Cl или $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$. Меньшая рельефность результатов частью зависит от того, что опыты ставились с растениями, поглощающими меньше калия, чем азота, и при нерезких разнице в поглощении аниона и катиона может не наблюдаться ясного сдвига реакции в питательном растворе, притом не только тогда, когда питательная смесь содержит другие соли, своей физиологической щелочностью маскирующие действие калийных солей, но даже и тогда, когда растения погружаются на время в раствор одного только хлористого калия, ибо кроме поглощения при этом может иметь место и выделение ранее поглощенных веществ, частью происходит обмен катионов (напр. выделение Са взамен части поглощенного калия); поэтому изменение реакции раствора часто является менее характерным показателем, чем непосредственное определение поглощенного калия и хлора.

Другой, более существенной причиной расхождения мнений относительно физиологической кислотности хлористого калия является то обстоятельство, что различия в скорости поступления калия и хлора у одних растений могут быть слабо выражены, у других же — сильнее, поэтому обобщения результатов, полученных на каком-либо одном объекте, могут являться преждевременными. Так, в опытах Lemańczyk'a с ячменем, проведенных с большой обстоятельностью, не проявилось ясной физиологической кислотности хлористого калия; если и наблюдались отступления от эквивалентного соотношения поглощенных количеств калия и хлора, то они не имели постоянного характера, и нередко хлор поглощался даже несколько энергичнее, чем калий, или же поглощение шло довольно равномерно. Точно так же при наших опытах с овсом не проявилось ясного преобладания поглощения калия над хлором,*

* См. Д. Н. Прянишников и С. И. Иноземцев. К физиологической характеристике хлористого калия. ДАН-А, 1929, № 14, стр. 332.

но когда мы перешли к опытам с горохом, то за 24 часа наблюдалось заметное подкисление раствора KCl (переход от pH = 5.4 к pH = 3.4), и поглощение калия вдвое превышало поглощение хлора.

Отсюда вытекала желательность расширить круг изучаемых растений, в частности распространить опыты на те из них, которые потребляют много калия (свекловица, картофель, подсолнечник); но кроме того, представлялось желательным не ограничиваться краткосрочными опытами, но распространить наблюдения на большие сроки, включая стадии созревания. Для того, чтобы наблюдать отношение корней к чистому раствору KCl и в то же время дать возможность растению проявить достаточно энергичный рост и даже достигнуть созревания, мы пользовались двумя путями доставления растениям остальных питательных веществ, а именно, во первых методом фракционированных растворов, во вторых методом изолированного питания, так что питание изучаемой калийной солью отделено было в первом случае во времени, во втором — в пространстве, от питания остальными необходимыми для растения солями.

В настоящем сообщении мы остановимся только на опытах с сахарной свеклой, проведенных по методу фракционированных растворов.

В первой серии опытов постановка была такова. Для того, чтобы иметь в опыте растения уже окрепшие, проростки сахарной свеклы в течение четырех недель выращивались на водопроводной воде с добавлением одной пятой полной смеси Гельригеля, затем на трое суток помещались в смесь, не содержащую калия и хлора, если изучаемой солью должен был быть KCl (в других случаях — калия и соответственного аниона), и только после этого начинался собственно опыт, т. е. растения получали на известное время в растворе только калийную соль; через несколько дней учитывалось поступление калия и введенного с ним аниона.

При такой постановке опытов со свеклой для хлористого калия обнаружилось явное преобладание поглощения калия над хлором; так, например, при первом погружении растений на 4 дня в раствор KCl (причем испытывались разные концентрации) 12 растений поглотили такие количества калия и хлора:

	Дано К в мг	Поглощено в мг		Поглощено в эквивалентных отношениях	
		К	Cl	К	Cl
1.	160	33.2	1.6	84.7	4.6
2.	80	18.7	3.3	47.8	9.2
3.	40	12.0	1.1	30.7	3.0
4.	20	6.5	0.8	16.6	2.3

Таким образом поглощение калия в этой стадии развития растений в несколько раз превосходило поглощение хлора (однако сдвига реакции в сторону подкисления при данной постановке опыта не наблюдалось, очевидно потому, что растения

в течение четырех недель пребывания на водопроводной воде поглотили значительные количества бикарбонатов кальция и магния, поэтому они могли во время опыта выделять кальций не только в обмен на поглощаемый калий, но частью и в виде бикарбоната, отчего замечалось вместо падения pH повышение от 5.2 до 6.0.*

В других же опытах, где не имело места длительное пребывание растений на водопроводной воде во время подготовительного периода, сдвиг реакции в сторону кислотности имел место; особенно резко он проявлялся в опытах по методу изолированного питания, в которых возможно вести наблюдение в течение более долгого периода; кроме того, при этом способе то же количество KCl растворяется в меньшем объеме воды, что делает изменение реакции более рельефным.

Кроме сравнения хода поглощения калия и хлора, опыт этот дает возможность сопоставить поглощение того или другого элемента с поглощением воды, а именно:

	1	2	3	4
Поглощение воды (см ³)	82	87	90	82
В этом объеме содержалось К и Cl (в сотых долях мг-ионов)	33.5	17.8	9.2	4.2
На деле поглотилось больше или меньше	{ К + 51.2 Cl — 28.9	{ + 30.0 — 8.6	{ + 21.5 — 6.2	{ + 12.4 — 1.9

Таким образом, в итоге получается, что хлор поступал как бы медленнее воды, а калий — скорее ее, что зависит от влияния диффузии, которое в случае хлора является (в данных условиях) отрицательным; очевидно, хлор не вступает в растения в какие-либо трудно диффундирующие соединения и если, вследствие дневного испарения, его концентрация внутри растения начинает превышать концентрацию во внешнем растворе, то ночью возможно обратное выделение части поглощенного за день хлора, в виде CaCl₂.

Кроме хлористого калия в этом ряде опытов изучалось отношение свеклы к серноокислому, азотнокислому и фосфорнокислому калию; для серноокислого калия получились такие данные:

	Дано К в мг	Поглощено в мг		Поглощено в эквивалентных отношениях		Поглощено с водой		Превышение или недостаток фактического поглощения	
		К	SO ₄ . 1/2	К	SO ₄ . 1/2	К и SO ₄ . 1/2	К	SO ₄ . 1/2	
1.	160	34.5	10.8	88.2	22.6	34.8	53.4	— 12.2	
2.	80	33.9	0.3	86.7	0.6	14.7	72.0	— 14.1	
3.	40	15.2	— 3.5	38.9	— 7.2	7.5	31.4	— 14.7	
4.	20	8.6	— 4.1	22.0	— 8.6	4.7	17.3	— 13.3	

Здесь мы замечаем сильное преобладание поглощения калия над поглощением серной кислоты; при слабых концентрациях имело место даже выделение SO^{*}

* Водопроводная вода применялась только в этот подготовительный период.

в окружающий раствор, что указывает на излишнее насыщение растений сульфатами в подготовительный период на смеси Гельригеля, но для калия в тех же условиях имело место довольно значительное поглощение, так что и эта часть опыта говорит за разный ход поглощения катиона и аниона изучаемой соли. Точно так же и сопоставление с количеством поглощенной воды показывает, что при всех концентрациях калий поступал в большем количестве, а $SO_4^{''}$ — в меньшем количестве, чем вода, совершенно аналогично тому, что мы наблюдали в случае хлористого калия. Очевидно, поступление аниона $SO_4^{''}$ при данной постановке опыта, настолько превышало потребность растений и сере, что в ночные часы имело место обратное выделение избыточно накопившихся в растении сульфатов ($CaSO_4$ и пр.).

Во второй серии опытов изучалось отношение свекловицы к калийным солям в несколько иных условиях, а именно предварительное подкармливание молодых ростков полной смесью Гельригеля не применялось, они росли поочередно то на растворе калийной соли, то на смеси остальных солей без калия и без того аниона, который вводился в данном опыте вместе с калием. Для того же, чтобы изменения в составе изучаемого раствора были более значительны, растения повторно переносились (через каждые двое суток) то на тот же самый раствор калийной соли, то на дополнительную питательную смесь, так что при анализе раствора калийных солей учитывалось более длительное влияние растений на этот раствор, чем в первой серии опытов; это должно было компенсировать то ослабление влияния растений в первый период опыта, которое должно было иметь место вследствие применения еще неокрепших ростков.

Другое отличие в постановке этой серии опытов заключалось в том, что исходная реакция раствора калийной соли доводилось с помощью добавления нескольких кубических сантиметров раствора $Ca(OH)_2$ до уровня, считающегося оптимальным для сахарной свеклы ($pH = 7.5$). Первый период опыта, после которого анализировался раствор калийной соли, равнялся 20 дням, второй 30 дням.

В опытах с хлористым калием получились такие результаты:

Дано К в мг	П о г л о щ е н о в м		Поглощено в эквивалентных отношениях		Должно было поступить с водой К и Cl'	Избыток или недостаток фактически поглощенных		
	К	Cl'	К	Cl'		К	Cl'	
30	за 1-й период	13.3	1.3	34.0	3.6	10.5	+ 23.5	— 6.9
	за 2-й период	30.0	12.0	76.7	33.9	19.9	+ 56.8	+ 14.9
120	за 1-й период	38.2	19.1	97.6	53.7	59.8	+ 37.8	— 6.1
	за 2-й период	107.6	39.3	274.5	111.3	95.1	+ 179.4	+ 16.2

Здесь мы опять наблюдаем более значительное поглощение калия, чем хлора; также и по сравнению с водой для калия правилом является более быстрое поступление, для хлора же имеем, по крайней мере в первом периоде, отставание от скорости поглощения воды корнями растений.

Изменение реакции среды было хотя и не резким, но по направлению согласным с данными относительно поступления калия и хлора (pH по окончании опыта, вместо исходной величины 7.5, снижалось до 6.2 — 6.4). Для сернокислого калия во второй серии опытов получены следующие данные:

Дано К в мг	П о г л о щ е н о в м	Поглощено в эквивалентных отношениях		Должно было поступить с водой К и $SO_4^{1/2}$	Избыток или недостаток фактически поглощенных			
		К	$SO_4^{1/2}$		К	$SO_4^{1/2}$		
30	за 1-й период	9.5	—*	24.4	—	10.0	+ 14.4	—
	за 2-й период	30.0	12.2	76.7	25.4	25.9	+ 50.8	— 0.5
120	за 1-й период	35.7	8.1	91.4	16.6	62.4	+ 29.0	— 45.8
	за 2-й период	80.9	44.5	218.0	92.6	111.5	+ 106.5	— 18.9

Мы видим опять ясное преобладание поглощения катиона над анионом при питании K_2SO_4 ; по сравнению с водой также и в этом случае калия поглощено больше, чем следовало бы по расчету на поглощенную растениями воду, а серной кислоты — меньше; это отставание поглощения серной кислоты от поглощения воды было более значительно в первый период, чем во второй, оно сильнее выражено при больших дозах K_2SO_4 , чем при малых.

Что касается реакции раствора, то за время опыта замечалось снижение pH от 7.5 до 6.3 — 6.5.

Из всего предыдущего следует, что для свекловицы как хлористый, так и сернокислый калий проявляют явную физиологическую кислотность, прежде всего в том смысле, что поступление катиона резко преобладает над поступлением аниона; что касается непосредственного изменения реакции раствора, то при несомненной тенденции к подкислению, оно не является сильно выраженным при данном методе культур (фракционированные растворы), благодаря побочным влияниям.

Наибольший сдвиг реакции в сторону подкисления при питании KCl мы наблюдаем в опытах по методу изолированного питания, где происходило смещение реакции до $pH = 3.0$ (иногда даже несколько ниже), но так как эти данные относятся не к свекле, с которой пока велись опыты только по методу фракционированных растворов, а к кукурузе, то в настоящем сообщении не будем входить в ближайшее рассмотрение этих данных; для нас здесь важно было только отметить, что при соответственной постановке опыта естественно ожидать и для свекловицы более рельефного выявления влияния на реакцию раствора тех различий, которые наблюдаются в поступлении калия и хлора из раствора KCl .

Кроме хлористого и сернокислого калия являлось интересным проследить отношение сахарной свеклы к калию азотнокислому и фосфорнокислому.

* Нет определения.

Хотя в наших прежних опытах, а также в опытах Hoagland'a и Lemanczyk'a имеются достаточно данных, говорящих за несколько более энергичное поступление NO'_3 чем K' , но эти опыты относились преимущественно к злакам; для сахарной же свеклы, потребляющей много калия, соотношения могли быть иными.

В первой серии опытов, при тех же условиях постановки, какие были выше описаны, получались такие данные:

Дано К в мг	Поглощено в мг		Поглощено в эквивалентных отношениях		Должно было поступить с водой К' и NO'_3	Фактически поглощено больше или меньше	
	К'	NO'_3	К'	NO'_3		К'	NO'_3
160	33.6	59.0	85.9	95.1	34.0	+ 51.9	+ 61.1
80	19.3	37.2	49.4	59.9	14.3	+ 35.1	+ 45.6
40	12.8	25.2	32.9	40.6	6.1	+ 26.8	+ 26.8
20	6.8	21.3	17.4	34.3	3.1	+ 14.3	+ 31.2

Для второй серии мы возьмем только данные за 1-й период (за 2-й период случаи 100% поглощения мешают проведению сравнения).

Дано К в мг	Поглощено в мг		Поглощено в эквивалентных отношениях		Должно было поступить с водой К' и NO'_3	Фактически поглощено больше или меньше	
	К'	NO'_3	К'	NO'_3		К'	NO'_3
30	10.1	9.8	25.7	15.7	11.5	+ 14.2	+ 4.2
120	45.5	58.8	116.3	94.7	43.5	+ 72.8	+ 51.2

Из этих данных видно, что особенно резких разниц между свекловицей и злаковыми в отношении использования KNO_3 пока не обнаружилось — оба компонента этой соли поглощаются весьма энергично, причем небольшой перевес может быть то на стороне катиона, то на стороне аниона; тот и другой поступают в растение в значительно больших количествах, чем те, какие содержатся в поглощенном за время опыта объеме воды.

В опытах по сравнительной скорости поступления калия и фосфорной кислоты применен был двухзамещенный фосфат калия, соответственно требованиям свекловицы к реакции раствора. При той же постановке опыта, какая имела место во 2-й серии опытов с другими солями, здесь испытывались разные концентрации и учет поступления производился в два срока; во всех случаях наблюдалось более энергичное поглощение калия, чем фосфорной кислоты, например:

	Поглощено в мг ионах	
	К'	$\text{HPO}'_4 1/2$
1-й период	114.3	86.8
2-й период	292.4	100.2

В то же время наблюдалось некоторое изменение реакции раствора, именно во втором периоде рН в конце опыта снижалось до 6.3 — 6.4, вместо исходной величины 7.5.

Заключение

Вопрос о физиологической кислотности хлористого калия решается неодинаково для разных растений: в то время как для злаковых (овес, ячмень) не наблюдается ясно выраженных различий в поступлении калия и хлора, для сахарной свекловицы обнаруживается резкий перевес в поглощении калия над поглощением хлора. Если высчитать поступление по количеству поглощенной растениями воды, то фактическое поступление калия оказывается значительно большим, а хлора — меньшим, чем если бы поглощение воды и ионов калия и хлора шло параллельно. Нужно думать, что эти разницы обусловлены влиянием диффузии, благодаря которой возможно в периоды ослабления транспирации (в ночные часы) обратное выделение в раствор части поступившего за день хлора, притом в соединении с другими катионами (напр. кальцием), в то время как для калия влияние диффузии сказывается в том же направлении, как и поступление с током воды, благодаря образованию в растении труднее диффундирующих соединений. При данной постановке опытов (метод фракционированных растворов) значительный перевес в поглощении калия не вызывает столь значительного подкисления раствора как при методе изолированного питания, потому что растение взамен поглощенного калия отчасти выделяет другие катионы (кальций и пр.), поглощенные им в предшествующую опыту стадию.

Для сернокислого калия результаты весьма близки к тем, какие получены для хлористого калия. Из раствора азотнокислого калия, свекловица поглощает оба иона с значительной энергией (большей, чем это отвечало бы поступившему объему воды), без постоянного преобладания на стороне аниона или катиона. Из раствора фосфорнокислого калия (K_2HPO_4) наблюдалось значительно большее поглощение калия, чем фосфорной кислоты.



