

Серія диссертацій, допущенныхъ къ защитѣ въ ИМПЕ-
РАТОРСКОЙ Военно-Медицинской Акад. въ 1891-92 г.

№ 62.

*Минскому Императорскому Училищу
Мед. Кол. Свободнаго
учил. савадств. лаборатории*

КЪ ВОПРОСУ

О КОЛИЧЕСТВЕННОМЪ ОПРЕДѢЛЕНІИ УГЛЕКИСЛОТЫ
ВЪ ВОЗДУХѢ.

ДИССЕРТАЦІЯ

НА СТЕПЕНЬ ДОКТОРА МЕДИЦИНЫ

ИННОКЕНТІЯ СУББОТИНА.

Изъ гигиенической лабораторіи Проф. С. В. Шидловскаго.

Цензоры диссертаціи, по порученію Конференціи, были профессора:
С. В. Шидловскій, А. П. Давынь и приватъ-доцентъ М. В. Яковскій.



С.-ПЕТЕРБУРГЪ.

Типографія Дома Призр. Малолюбныхъ Вѣдмхъ. Лиговка, д. № 26.

1892.

✓ 63891

Серія диссерацій, допущенихъ къ защитѣ въ ИМПЕ-
РАТОРСКОЙ Военно-Медицинской Акад. въ 1891-92 г.

№ 62.

БИБЛИОТЕКА
Кафедры Общей Гигиены
1-го Харьковского Медицинскаго Института
къ вопросу

О КОЛИЧЕСТВЕННОМЪ ОПРЕДѢЛЕНІИ УГЛЕКИСЛОТЫ
ВЪ ВОЗДУХѢ.

ДИССЕРТАЦІЯ

НА СТЕПЕНЬ ДОКТОРА МЕДИЦИНЫ
Инноентія СУББОТИНА.

Изъ гигиенической лабораторіи Проф. С. В. Шидловскаго.

Цензорами диссераціи, по порученію Конференціи, были профессора:
С. В. Шидловскій, А. П. Давидъ и приватъ-доцентъ Ж. В. Яковскій.

Получено
1896 г.

С.-ПЕТЕРБУРГЪ.

Типографія Дома Приир. Малолигнскихъ Бѣднскихъ. Лиговка, д. № 26
1892.

1029

6007

1950

Печатаются

Докторскую диссертацию лекаря Субботина Иннокентия под заглавием: „Къ вопросу о количественномъ опредѣленіи углекислоты въ воздухѣ“, печатать разрѣшается съ тѣмъ, чтобы, по отпечатаніи оной, было представлено въ Конференцію ИМПЕРАТОРСКОЙ Военно-Медицинской Академіи 500 экземпляровъ ея. Спб. Марта 7 дня 1892 года.

Ученый Секретарь *Насиловъ*.

63891

Опредѣленіе въ влоздухѣ углекислоты сохранило за собой до настоящаго времени то же значеніе, какое оно получило при первомъ возникновеніи экспериментальной гигиены. Углекислота, какъ газъ наиболее доступный количественному опредѣленію, является однимъ изъ показателей чистоты воздуха. По *Флюге*, углекислота имѣетъ высокое симптоматическое значеніе по своему указанію на другія составныя части воздуха, могущія оказывать вредное вліяніе на человѣка, но не поддающіяся непосредственному опредѣленію. Это нѣсколько обще. Правильнѣе будетъ сказать, что углекислота служитъ лучшемъ показателемъ общаго количества находящихся въ воздухѣ постороннихъ веществъ, проходящихъ отъ жизненныхъ процессовъ людей (*Эрисманъ*). Дѣйствительно, человѣкъ, являясь однимъ изъ главныхъ источниковъ порчи воздуха въ жилищѣ помѣщеніи, выдѣляетъ строго опредѣленное количество углекислоты, вслѣдствіе чего есть основаніе предполагать, что пропорціонально ей выдѣляются и другія вещества. Большинство гигиенистовъ не считаютъ углекислоту въ тѣхъ количествахъ, въ какихъ она находится въ воздухѣ жилыхъ помѣщеній, гдѣ, какъ извѣстно, она можетъ достигать до 1% и болѣе, сколько-нибудь вредной для человѣческаго организма, основываясь на опытахъ съ животными (*Eulenburg* ²⁴), *Fridländer* и *Herter* ²⁵), *Амбикки* ²⁶) и др.). Другіе же, особенно гигиенисты французской школы, придерживаются противоположнаго взгляда. *Arnould* ²⁷), напр., въ своей книгѣ, *Nouveaux Elements d'Hygiène* высказываетъ тотъ взглядъ, что углекислота, при обыкновенныхъ условіяхъ накопленія

ея въ жилыхъ помѣщеніяхъ, какъ напр. рудникахъ, казармахъ, школахъ и т. п. можетъ вредно дѣйствовать на человѣка, ослабляя его силы и такимъ образомъ дѣлая его болѣе восприимчивымъ къ заболѣваніямъ различными болѣзнями. Изъ опытовъ надъ животными, наиболѣе продолжительными были опыты проф. *Альбикиаго* надъ собаками. Изъ этихъ опытовъ видно, что дыханіе животныхъ измѣняется, дѣлается болѣе глубокимъ и частымъ, выдыханіе совершается съ рѣзкимъ усиленіемъ. Эти помѣщенія въ дыханіи тѣмъ сильнѣе, чѣмъ выше % содержаніе CO_2 во вдыхаемомъ воздухѣ, а для отдѣльнаго опыта тѣмъ сильнѣе, чѣмъ далѣе является опытъ. Слабость и явленія наркоза начинается съ 16% CO_2 . Количество мочевины въ мочѣ увеличивается на 64%—81%. Количество сѣрной кислоты на 100% и болѣе. Но болѣе всего увеличивается количество фосфатовъ. Наблюдаемое постоянно увеличеніе кол. фосфатовъ достигаетъ 232% и даже 354%. Всѣ эти явленія наблюдались, когда количество CO_2 не превышало 19%. При 23% CO_2 колич. мочи уменьшалось, количество мочевины падало на 84%, кол. хлоридовъ на 67%, кол. сульфатовъ на 60%, кол. фосфорной кислоты *увеличилось* на 20%. После опытовъ количество фосфатовъ *быстро падаетъ* иногда на 90% ниже нормы. При 23% CO_2 черезъ полчаса, много черезъ часъ после начала опыта, собака лежитъ неподвижно, не реагируетъ (на стукъ) и остается въ такомъ видѣ во все время опыта. Потери болевой чувствительности полная.

Изъ этихъ опытовъ видно, что CO_2 въ большихъ дозахъ дѣйствуетъ на животныхъ токсически, что увеличеніе фосфатовъ въ мочѣ животныхъ наблюдается уже при 5% CO_2 , а при большихъ количествахъ достигаетъ громадныхъ размѣровъ. Мы старались отбѣгнуть этотъ вопросъ потому, что во многихъ учебникахъ прямо заявляется, что углекислота сама по себѣ безвредна. Намъ кажется, что такъ категорично рѣшать этого вопроса нельзя. Опыты на животныхъ продолжались самое большое 24 часа, люди находились въ воздухѣ съ большимъ количествомъ CO_2 нѣсколько часовъ; время опытовъ очень незначительное, чтобы по этимъ опы-

тамъ судить о безвредномъ дѣйствіи CO_2 въ населенныхъ и дурно провѣтриваемыхъ жилищахъ, гдѣ она иногда достигаетъ 1%. Если углекислоту признать за ядъ, дѣйствующій токсически на животныхъ въ большихъ дозахъ, что несомнѣнно доказано опытами на животныхъ, то есть основаніе предполагать, что дѣйствіе этого яда въ малыхъ дозахъ, во въ теченіи долгаго періода времени, не можетъ оставаться безвреднымъ. Намъ кажется, что этотъ вопросъ слѣдуетъ считать пока открытымъ.

Кромѣ указанного выше значенія углекислоты, какъ показателя чистоты воздуха въ жилыхъ помѣщеніяхъ, она имѣетъ еще значеніе какъ удобное средство для опредѣленія силы естественной вентиліаціи въ жилыхъ помѣщеніяхъ. Поставляя найденныя величинны углекислоты въ вентиляціонныя формулы, предложенныя *Зейделемъ*, *Кольраутемъ*, *Мореномъ*, *Ленцемъ* и *Якобемъ*, мы можемъ судить о той быстротѣ, съ которой происходитъ обновленіе испорченнаго воздуха жилищъ притокомъ свѣжаго внѣшняго воздуха, конечно при условіи, что источникъ углекислоты только одинъ (люди, горніе свѣчи). Такимъ образомъ можно опредѣлить естественную вентиляцію всякаго помѣщенія. Особенно интересной и необходимой является опредѣленіе естественной вентиляціи въ тѣхъ жилищахъ, въ которыхъ никакой другой, кромѣ естественной вентиляціи, нѣтъ. У насъ въ Россіи такими жилищами являются съ одной стороны крестьянскія жилища, составляющія громадный процентъ среди всѣхъ построекъ Россіи.

Между тѣмъ у насъ въ этомъ отношеніи не сдѣлано никакихъ изслѣдованій. Крестьянскія жилища въ виду большого разнообразія представляютъ очень удобный матеріалъ для изслѣдованія: если въ одномъ районѣ, напр., средней полосы Россіи будутъ сдѣланы такія изслѣдованія, то, въ виду разнообразія крестьянскихъ избъ, они смѣло могутъ быть отнесены вообще ко всѣмъ жилищамъ крестьянъ средней зоны Россіи.

При изслѣдованіи одной крестьянскія избъ, *) въ Рязанскомъ

*) Къ вопросу о санитарномъ состояніи крестьянскихъ избъ въ Рязанскомъ уѣздѣ. Врачъ № 45 и 46 1889 г.

уздѣ, найдено было всего три типа крестьянских избъ: каменные, деревянные и сошанья; они отличались между собой только качеством материала и различной емкостью, между тѣмъ какъ общее устройство оставалось тоже. Четыре года тому назадъ, по предложению покойнаго профессора *А. П. Доброславина*, я занялся изслѣдованіемъ крестьянскаго жилища, въ Рязанскомъ уздѣ. Въ программу моихъ изслѣдованій входило между прочимъ и опредѣленіе естественной вентиляции крестьянскихъ избъ. Мною было въ этомъ направленіи сдѣлано нѣсколько опытовъ. Опредѣленіе углекислоты производилось по способу *В. Нагорскаго*, рекомендованному мнѣ покойнымъ проф. *Доброславинымъ*.

Въ виду появленія статьи д-ра *Горалевича*, (въ 8 № Врача 1891 г.), указавшаго на большія колебанія и въ сторону плюса и въ сторону минуса, въ опредѣленіи углекислоты по способу *Нагорскаго* въ сравненіи съ вѣсовымъ, эти данныя остались пока не опубликованными. Въѣдствие этого я съ удовольствіемъ принялъ предложеніе проф. *С. В. Шидловскаго* заняться выясненіемъ и возможнымъ устраненіемъ тѣхъ условій, которыя въ большей или меньшей степени могутъ неблагоприятно вліять на точность опыта по способу *Нагорскаго*.

Наиболѣе точнымъ анализомъ количественнаго опредѣленія углекислоты въ воздухѣ, считается вѣсовый анализъ, и анализъ—титрованіемъ. Вѣсовый способъ—самый точный, но онъ очень хлопотливъ, требуетъ лабораторной обстановки и чувствительныхъ аналитическихъ вѣсовъ, такъ что совсѣмъ непримѣнимъ для цѣлей практической гигиены. Между тѣмъ способъ опредѣленія угольной кислоты—титрованіемъ, доступенъ всякому и при всякой обстановкѣ.

Вѣсовый способъ основанъ на пропусканіи извѣстнаго объема воздуха черезъ систему приборовъ, содержащихъ вещество, жадно поглощающее угольную кислоту (ѣдкій кали, натронная известь), и на повторномъ взвѣшиваніи этихъ приборовъ до и послѣ поглощенія угольной кислоты. Но прежде чѣмъ пропускать воздухъ черезъ эти приборы для поглощенія CO_2 , нужно его осушить,—освободить отъ водяннхъ паровъ, такъ какъ они, поглощенные этимъ веществомъ, увеличили бы вѣсъ поглощательныхъ приборовъ и дали бы нѣверное представленіе о количествѣ углекислоты въ воздухѣ.

Первымъ ввелъ въ употребленіе этотъ способъ *С. Brunner* ¹⁾ въ 1832 г. Онъ пропускалъ воздухъ, освобожденный отъ водяннхъ паровъ, черезъ растворъ извести, которымъ наполнял до двухъ третей дважды изогнутую трубку, длиною въ одинъ футъ. Затѣмъ *Boussingault* ²⁾ употреблялъ для этой цѣли кусочки негашеной, смоченной крѣпкимъ растворомъ ѣдкаго кали. *Schlagintweit* ³⁾ пользовался уже ѣдкимъ кали въ твердомъ видѣ. *Méne* ⁴⁾ бралъ растворъ ѣдкаго кали въ *Liebig*'овскомъ кали-аппаратѣ, а *Claes-son* ⁵⁾ употреблялъ гидратъ бари. Описание вѣсоваго способа въ томъ видѣ, какъ онъ примѣняется теперь, можно найти въ руководствахъ *Менделѣева* ⁶⁾, *Мещутикина* ⁷⁾, *Флюге* ⁸⁾, *Эрисмана* ⁹⁾ и др. Но описание это кратко.—Болѣе подробное описаніе находимъ въ статьѣ *Горалевича* ¹⁰⁾. Къ вопросу объ опредѣленіи углекислоты въ воздухѣ.—Ниже мы опишемъ приборъ для вѣсоваго опредѣленія CO_2 воздуха въ томъ видѣ, какъ онъ составлялся нами для опытовъ.

Опредѣленіе углекислоты въ воздухѣ титрованіемъ основано и

теперь на том же принципе, который легъ въ основу первых опытов Dalton'a, Hadfield'a, Watson'a: именно по уменьшенію щелочности опредѣленнаго раствора гидрата кальция или гидрата окиси барія, пришедшаго въ соприкосновеніе съ изсѣдуемымъ воздухомъ, судятъ о количествѣ CO₂ въ воздухѣ. Впервые на практикѣ принципъ этотъ былъ примѣненъ John Dalton'омъ въ 1802 г.

Онъ наполнял сосуды, емкостью въ 6—7 литровъ, дождевой водой, и выливалъ эту воду въ томъ мѣстѣ, гдѣ хотѣлъ изсѣдовать воздухъ. Когда же на мѣсто воды въ бутылъ входилъ испущенный воздухъ, онъ приливалъ сюда постепенно столько известковой воды, сколько необходимо было для поглощенія находящейся здѣсь углекислоты. Его ученики W. Hadfield¹²⁾ и H. H. Watson¹³⁾ усовершенствовали его методъ тѣмъ, что брали известковую воду въ избытокъ, и, послѣ поглощенія углекислоты, осадокъ отфильтровывали; фильтратъ титровали опредѣленнымъ растворомъ сѣрной кислотой (1 куб. ст. = 0,8 mgr. CO₂) и, по уменьшенію щелочности раствора фѣдой известки, судили о количествѣ углекислоты въ данномъ объемѣ воздуха. Watson¹³⁾ бралъ бутылъ емкостью около 12 литровъ, наполнял ее изсѣдуемымъ воздухомъ помощью ручныхъ мѣховъ, выливалъ опредѣленную порцію раствора фѣдой известки (около 30 куб. с.), степень щелочности которой была заранее опредѣлена сѣрной кислотой, указанного выше раствора. Закупоривши бутылъ, онъ держалъ ее въ такомъ видѣ недѣлю, по временамъ выбалтывая. По истеченіи этого срока, раскупоривъ бутылъ, онъ фильтровалъ влітый въ нее растворъ фѣдой известки, опредѣлялъ степень щелочности фильтрата и по уменьшенію послѣдней судилъ о содержаніи углекислоты въ данномъ объемѣ воздуха. Въ 1858 г. Pettenkofer¹⁴⁾ предложилъ свой способъ, въ которомъ были устранены нѣкоторыя практическія неудобства описаннаго выше способа и связанная съ ними источникныя ошибки. Вмѣсто сѣрной кислоты Pettenkofer предложилъ щавелевую кислоту, которую, какъ кристаллическую, можно отвѣсить съ совершенной точностью. Вдую известъ замѣнилъ гидратомъ окиси барія, фильтрованіе — осажденіемъ углекислаго барія. Время выбалтыванія барита сократилъ до 1/4 — 2 часовъ. Объемъ бутылей уменьшилъ до 3 — 6 литровъ.

Изъ этой литературной справки видно, что способъ Pettenkofer'a, вошедшій теперь во всеобщее употребленіе, долженъ быть названъ Dalton - Pettenkofer'овскимъ, а не Watson - Pettenkofer'овскимъ, какъ называетъ его Наворскій.

Способъ Pettenkofer'a. Прежде всего приготавливаютъ растворы для титрованія. Берутъ продажную щавелевую кислоту, очищаютъ ее отъ постороннихъ примѣсей повторнымъ перекристаллизованіемъ изъ горячаго раствора. Чистая щавелевая кислота, при нагреваніи на платиновой пластинкѣ, не оставляетъ никакого твердаго остатка. Растворъ щавелевой кислоты дѣлаютъ такъ, чтобы 1 куб. см. этого раствора соответствовалъ одному миллиграмму углекислоты, что опредѣляется по атомному вѣсу: 44 вѣсовыхъ частей углекислоты соответствуютъ 126 ч. щавелевой кислоты, отсюда по пропорціи

$$x = \frac{126}{44} = 2,8636$$

Слѣдовательно 1 грм. CO₂ соответствуетъ 2.8636 грм. щавелевой кист. Если означенное количество щавелевой кислоты растворить въ литрѣ воды, то въ каждомъ кубич. сантиметрѣ раствора будетъ 2,8636 миллиграм. щавелевой кист., что будетъ соответствовать 1 миллиграм. CO₂. Затѣмъ приготавливаютъ растворъ фѣдой барита такъ, чтобы 100 к. с. раствора гидрата окиси барія нейтрализовали 100 куб. сант. щавелевой кислоты.

Баритовый растворъ сохраняютъ въ бутылѣ, закупоренной пробкой съ 2-мя отверстіями. Черезъ одно изъ нихъ пропущена до дна бутылъ стеклянная трубка, по верху пробки загнута къ низу и служащая сифономъ для наполненія пипетки, которую берется опредѣленная порція барита для опыта; черезъ другое отверстіе проходитъ стеклянная трубка, оканчивающаяся у нижней поверхности пробки бутылъ, и имѣющая на наружномъ концѣ своемъ U-образную трубку съ патронной известью; черезъ эту трубку входитъ въ бутылъ воздухъ, свободный отъ CO₂. Приступая къ опыту, берутъ бутылъ, предварительно точно измѣренную, емкостью въ 4 — 6 литровъ. Наполняютъ ее изсѣдуемымъ воздухомъ, прогоняя черезъ нея мѣхами количество воздуха въ пять разъ превосходящее ея емкость. Отсѣчаютъ высоту барометра и температуру воздуха. Затѣмъ въ бутылъ вливаютъ изъ пипетки 100 куб. сант. титрованнаго баритоваго раствора, опуская при этомъ нижній конецъ пипетки возможно дальше, плотно закупориваютъ бутылъ хорошо пригнанными латучковыми колпачкомъ, и сильно выбал-

тываютъ въ продолженіи 10 минутъ *). Сливши затѣмъ колпачекъ, сливаютъ баритовый растворъ въ стеклянку, продуктую чистымъ воздухомъ, свободнымъ отъ CO_2 , и хорошо закупориваютъ эту стеклянку резиновой пробой. Черезъ нѣсколько времени, когда углекислый барій осядетъ и приметъ кристаллическій видъ, берутъ пипеткой 25 к. сант. прозрачнаго раствора и титруютъ его щавелевой кислотой. Показателемъ конца реакціи служитъ спиртный растворъ розоловой кислоты (1 ч. роз. кислоты на 500 ч. 80% р. спирта). Такимъ образомъ титруютъ три порціи, и берутъ изъ нихъ среднее. Разница въ числѣ куб. сантиметровъ щавелевой кислоты, необходимыя для нейтрализаціи одинаковаго количества барита до и послѣ поглощенія углекислоты, прямо указываетъ на число миллиграмм. углекислоты, поглощенныхъ 25 куб. сант. баритоваго раствора, такъ какъ каждый куб. сант. щавелевой кислоты соотвѣтствуетъ одному миллиграмм. CO_2 . Умноживъ найденное количество углекислоты на четыре, мы узнаемъ, сколько было поглощено CO_2 100 куб. сант. баритоваго раствора. Затѣмъ въ-совое количество углекислоты переводятъ въ объемное, умножая его на 0,5085, такъ какъ одинъ миллиграмм. CO_2 при 0° С и 760 мм. бар. давл. = 0,5085 куб. сант., и приводятъ объемъ воздуха бутылки къ 0° Цельсе, и 760 мм. барометрическаго давленія. Приведеніе объема воздуха бутылки къ 0° и 760 мм. баром. давленія производится посредствомъ слѣд. формулы:

$$V = \frac{V_1 \times B}{(1 + 0,003667 \times t) 760} \text{ гдѣ}$$

V = исконый объемъ воздуха бутылки при 0° и 760 мм. бар. давл.

V_1 = объемъ воздуха бутылки.

B = баром. давленіе во время опыта.

t = температура во время опыта.

Изъ найденнаго объема воздуха бутылки вычитаютъ 100 куб. сант., которые были вытѣснены изъ бутылки приливаніемъ 100 куб. сант. баритоваго раствора. Далѣе путемъ простой пропорціи находятъ промилльное содержаніе углекислоты.

Bitter **) въ послѣднее время предложилъ нѣкоторыя измѣненія въ способѣ *Pettenkofer's*. Въ виду того, что эта статья *Bitter* а въ пе-

*) Въ послѣднее время *Pettenkofer* предлагаетъ оставлять баритъ въ бутылкѣ 2 часа, взбалтывая во времямъ.

давно вышедшемъ первомъ выпускѣ курса гигиены *Ф. Ф. Эрисмана* цитируется кратко, и нигдѣ на русскомъ языкѣ мы не встрѣчали перевода ея, то, думаю, будетъ не лишнимъ привести подробно измѣненія, вводимыя *Bitter* о'мъ. Онъ беретъ для опыта сосудъ емкостью 3500 куб. с. Для вдуханія воздуха употребляетъ обыкновенные мѣха съ трубкой, доходящей до два бутылки. Чтобы избѣжать вступленія въ бутылку выдыхаемаго исследователямъ воздуха, на отверстіе мѣха, чрезъ которое входитъ въ него воздухъ, надвѣвается трубка дліною 1,25 метра и шириной 2,5 сан. Послѣ 50—60 взмаховъ мѣхомъ, сосудъ закупоривается каучуковой пробой, два отверстія которой плотно закрыты стеклянными палочками. При посредствѣ пипетки вливается 100 куб. с. баритоваго раствора въ бутылку чрезъ одно изъ отверстій въ пробѣ. Нѣсколько минутъ производится взбалтываніе, и затѣмъ, для полнаго поглощенія CO_2 баритомъ, бутылка остается на 2½ часа. Постановка титра и повторное титрованіе послѣ опыта дѣлается въ сосудахъ, совершенно свободнымъ отъ CO_2 воздуха. Индикаторомъ служитъ фенолфталеинъ (1 часть на 100 ч. 70% спирта). Теперь, чтобы избѣжать, при перепаданіи барита изъ бутылки въ стеклянку, соприкосновенія его съ комнатымъ воздухомъ, богатымъ CO_2 , *Bitter* **) предлагаетъ слѣдующее: въ просверленномъ отверстіи каучуковой пробки, которая закрываетъ отверстіе *Erlenmayer*'овской колбы, вставляется до дна колбы Т-образная трубка съ краномъ Н', имѣющимъ два хода, и пипетка Р въ 25 куб. с., которая заходитъ не далѣе нижней поверхности пробки. Горизонтальный отдѣлъ Т-образной трубки соединяется съ U-образными трубками, содержащими фѣдочку кали и натронную известь (V и V'). Верхній конецъ пипетки Р соединяется съ аспираторомъ. — Теперь кранъ Н' поставленъ такъ, что воздухъ можетъ всасываться аспираторомъ и проходить въ колбу К отъ В къ А свободнымъ отъ CO_2 . Когда достаточное количество воздуха пропущено чрезъ колбу К, кранъ Н' закрывается. Тогда изъ каучуковой пробки бутылки вынимается одна стеклянная палочка, и быстро вставляется до дна бутылки трубка Р съ почти капиллярнымъ отверстіемъ, имѣющимъ на наружномъ концѣ своею Т-образную трубку съ натронной известью. Чрезъ другое отверстіе вставляется короткая трубка Р', запирающаяся стекляннымъ краномъ Н'. Послѣ взбалтыванія, бутылка перенерывается и ущемляется въ подпоркѣ, тогда свободный конецъ трубки Р' соединяется каучуковой сылкой съ Т-образной трубкой. Теперь кранъ Н' устанавливаютъ такъ, что сообщеніе съ В закрыто, а сообщеніе колбы

сь бутылку свободно. Открывается кран Н' трубки К', и баритовый раствор из бутылки переливается в колбу. Воздух в бутылку входит через U-образную трубку съ натровой известью, следовательно свободный от CO_2 . Если воздух в колбу, вследствие вступления баритового раствора, так стеснится, что дальнейшего переливания не будет происходить, тогда отворачивают кран у верхнего конца шпетки и выпускают воздух. Когда весь баритовый раствор перешел в колбу К, то кран у верхнего конца шпетки закрывают, равно как и кран Н'. Кран же Н' приводят в первоначальное положение, так что воздух входит через натровую известь. Затем по истечении вьсотого времени опускают шпелку до два колбы и набирают 25 куб. с. Таким образом можно взять вьсколько проб. Смотр. рисунок № 1.

При таких извьянениях, *Bitter* получал очень близкия цифры между двумя опредьянениями, разница въ среднемъ равнялась $0,9\%$, между тьмъ какъ по способу *Pettenkofer'a* разница между двумя опредьянениями въ среднемъ доходила до $5,3\%$. Это видно изъ слѣдующей таблицы.

ТАБЛИЦА 1.

Контрольный методъ.		Разница между двумя пробамъ.	Методъ <i>Pettenkofer'a</i> .		Разница между двумя опредѣчен.	Средняя разница между методъмъ <i>Pettenkofer'a</i> и контрольнымъ.
I	II		I	II		
0,898	0,901	$0,3\%$	0,857	0,935	$9,2\%$	- 0,3
1,473	1,483	$0,7\%$	1,613	1,603	$0,6\%$	+ 8%
1,228	1,211	$1,3\%$	1,102	1,200	$8,5\%$	- 7,6%
0,609	0,600	$1,5\%$	0,618	0,648	$4,7\%$	+ 2,7%
1,550	1,527	$0,8\%$	1,747	1,685	$3,6\%$	+10,5%
		ср. $0,9\%$			ср. $5,3\%$	

Кромь того, *Bitter* ²⁰⁾ предлагаетъ еще болѣе упрощенный способъ — это титровать баритовый растворъ въ томъ-же сосудѣ, въ которомъ происходило и поглощение углекислоты, какъ предлагали раньше *Hesse* ²¹⁾ и *Uffelmann* ²²⁾. Причемъ онъ предлагаетъ двѣять окиси бария захватить гидратомъ окиси стронция, а шавелевую кислоту — сѣрной. Онъ предполагаетъ, что, въ присутствіи раство-

решнаго SrSO_4 , растворимость SrCO_3 доводится до минимума. Онъ дѣлалъ такой опытъ: къ водѣ, свободной отъ CO_2 , онъ прибавлялъ известное количество SrSO_4 и туда-же прибавлялъ SrCO_3 , причемъ отъ фенолфталеина не получалъ никакого окрашивания или очень слабое, между тьмъ какъ при шавелево-кисломъ строении получалось ясное окрашивание.

Опытъ онъ ставитъ слѣдующимъ образомъ. Бутылку емкостью 3,500 куб. с. наполняетъ слѣдующимъ воздухомъ при посредствѣ раздувательныхъ вѣховъ и закупоривается резиновой пробой съ двумя отверстіями, закрытыми стеклянными шпелками, и переносится въ лабораторію. Если температура лабораторіи выше, тьмъ t° извѣдуемаго воздуха, то даютъ расширенному воздуху выйти, послѣ того какъ колба приняла t° воздуха лабораторіи, и потомъ высчитываютъ температурную разницу. Теперь при посредствѣ шпелки вливается въ бутылку 50 куб. с. стронціеваго раствора (1 куб. с. стронціеваго раствора отвѣчаетъ 1 куб. с. р. SH_2O , который соотвѣтствуетъ 1 мглгм. CO_2), и отверстие быстро закрывается стеклянной шпелочкой. Бутылку вьсколько времени выставляется и на 12 часовъ оставляется для полного поглощенія CO_2 баритомъ. Для повторнаго титрованія стронціеваго раствора употребляется бюретка 50 куб. с. съ дѣлениями въ $\frac{1}{10}$ куб. с. и съ очень длиннымъ наконечникомъ. Она наполняется до 0-го дѣленія сѣрной кислотой и, по удаленіи одной стеклянной шпелочки, вставляется въ резиновую пробку. Прежде этого вливается 2 капли раствора фенолфталеина въ стронціевую жидкость, которая принимаетъ чрезъ это красный цвѣтъ. Чтобы лучше различить исчезаніе окраски, нужно колбу ставить во время титрованія на что-нибудь бѣлое. При посредствѣ этого метода изъ получены слѣдующія данныя. (См. таб. № 2).

Лебеничевъ ²³⁾ тоже предлагаетъ вькоторыя измѣненія въ способѣ *Pettenkofer'a*. Его приборъ для переливанія барита совершенно тождественъ съ описаннымъ выше приборомъ *Bitter'a*. Но вьместо шпелки для вливанія барита въ бутылку онъ беретъ стеклянную капсулу, наполненную баритомъ, которую еще до начала опыта опускаетъ въ бутылку, предназначенную для набирания извѣдуемаго воздуха. Когда бутылка наполнена воздухомъ, то ее встряхиваютъ, и эта капсула разбивается.

Способъ Наторскаго. Наторскій, ¹⁹⁾ желая упростить и улучшить способъ *Pettenkofer'a*, поставилъ себѣ целью, во 1-хъ, уменьшить объемъ бутылей въ видахъ удобства перевозки, во 2-хъ, ограничить весь аппаратъ наименьшимъ числомъ вещей, и въ 3-хъ,

ТАБЛИЦА 2.

Контроль. весов.	Контроль. весов.	Бутыл. А.	Бутыл. В.	Бутыл. С.	Средня раз- ница между бутылка-	Средня раз- ница между контрольн. и бутыл.
0,814	0,806	0,809	0,808	—	0,1%	0,15%
2,011	1,976	1,932	1,960	—	1,4%	2,3%
3,889	3,945	3,789	3,810	—	0,5%	3%
0,886	0,875	0,869	0,869	0,873	0—0,4%	1%
2,708	2,710	2,701	2,727	2,684	1 ₂₀ —1,6%	0,7%
					Средн.0,8%	Средн.1,4%

устранить или ослабить до возможной степени источники ошибок, связанные с употреблением для анализов малых объемов воздуха, так как на малых объемах всякая ошибка в ту или другую сторону отразится сильнее, чем, при употреблении больших объемов воздуха. Иходя из этой мысли, *Наторский* и предложил 4—5 литровых бутыли заквасить штофами или даже полштофами т. е. 700—1500 куб. см.; инициалы для вливания баритовой воды в бутылки—аптечными стеклянными в 40—50 куб. с., а для достижения третьей цели он предложил титровать щавелевую кислоту баритом.

Объем каждого штофа точно определяют разностью между весом пустого, сухого сосуда и весом наполненного дистиллированной водой при комнатной температур. Край горла штофа перед взвешиванием горизонтально отшлифовывают на точиле. Затем берут аптечную стеклянку 40 или 50 куб. сант., лучше плоскую восьмигранную; у ней сбивают отверстием горлышка, и край последнего горизонтально стачивают на точиле. Объем ее определяют также как и штофа, при чем в горлышке стеклянки делают отгибку для пробки, и объем, вытесняемый последней, отбывают как и предыдущий на стеклянк. В такую стеклянку предварительно продувают воздух, свободный от CO₂, вливают барит такой же крепости, как и у *Pettenkofer'a*. Так как пробка входит в горлышко плотно, то вследствие сжатия воздуха под нею, стеклянка может лопнуть. Это устраняют тем, что в пробке просверливают отверстие, и вгоняют ее в таком виде до уровня жидкости, и уже послѣ

этого отверстие закрывают стеклянной палочкой. Для смикания сосудов берут или отрезок каучуковой трубки (красной), или обыкновенный дтвский резиновый сосок со срезанной верхушкой. Такой сосок или отрезок надвигают на горло штофа так, чтобы часть его длиною 1 1/2—2 сант. выдавалась над срезом горла, и чтобы эта выступающая часть была такого диаметра, чтобы могла плотно охватить стеклянку съ баритом. В снаряженный таким образом штоф шпакли накачивают воздух; послѣ этого штоф кладут на бок, откупоривают стеклянку съ баритом и быстро выправляют ее в каучуковый отрезок, надвигая на горло штофа. Когда обѣ шейки сосудов придут в тѣсное соприкосновение друг съ другом, и оба сосуда представлять как бы одно цѣлое, тогда переворачивают стеклянку съ баритом вверх, и такимъ образом баритовый раствор вливают в штоф. Послѣ 10—15 мин. взбалтывания, аппарат обрачивают опять стеклянной къ низу, и когда помутнѣвшій баритовый раствор наполнить стеклянку, ее извлекают из каучуковой смички и закупоривают. Оставшійся, прозрачный баритовый раствор осторожно набирают в бюретку, освобожденную от угольной кислоты воздуха и титруют щавелевую кислоту баритом. Как показателемъ конца реакціи пользуются куркумовою настоякой.

Источники ошибок описанныхъ выше способовъ.

Весовой способ определения углекислоты в воздухѣ самый точный. Но какъ бы неидеально ни велось дѣло взвѣшивания, все таки прилѣсь в контрольныххъ трубчочкахъ возможно: влажность отъ рукъ при смиканіи и размиканіи трубчочекъ, пыль, осѣвшая во время опыта могутъ увеличитъ весь трубчочекъ. Нами принималась возможность ошибки въ 0,0002 mgrm.

При пропусканіи не менѣе двухъ литровъ исследуемаго воздуха черезъ поглощательный спарядъ, этотъ прилѣсь в трубчочкахъ не можетъ имѣть никакого вліянія на точность опыта. Словомъ здѣсь всякая ошибка на глазахъ исследователя, и если прилѣсь в контрольныххъ трубчочкахъ будетъ выше положеннаго предѣла, то такой опытъ не долженъ приниматься во вниманіе.

Способъ Pettenkofer'a. Прежде всего и болѣе всего на точность полученныхъ результатовъ при посредствѣ метода *Pettenkofer'a* вліяетъ переливание баритоваго раствора изъ бутылки въ стекля-

ку для осаждения углекислого бария. Хотя переливание совершается по возможности в воздух, бидномь угольной кислотой, но все таки поглощение CO_2 из окружающего воздуха баритомь при такой грубой манипуляции всегда будет. Это отчетли доказываются опытами *Bitter*'а, предложившаго особенную комбинацию, устранивающую, при переливании баритового раствора из бутылки в стеклянку, всякую возможность поглощения баритомь угольной кислоты окружающего воздуха. Благодаря описанной выше комбинации, *Bitter* получалъ очень близкия шифры между двумя опредѣлениями, между тѣмъ какъ по способу *Pettenkofer*'а получались сравнительно большія колебания какъ между двумя опредѣлениями, такъ и тѣми цифрами, которая давалъ контрольный методъ. Это видно изъ приведенной выше табл. № I. Нами было сдѣлано, какъ увидимъ ниже, нѣсколько приныхъ опытовъ, которые показали, что, при переливании барита изъ бутылки въ стеклянку, несомнѣно происходитъ поглощеніе имъ CO_2 изъ окружающего воздуха.

Затѣмъ второе, что влѣзетъ на точность опыта по способу *Pettenkofer*'а—это *титрование баритового раствора* въ воздухъ богатомь CO_2 , какъ обыкновенно это дѣлается, хотя стеклянка, въ которую наливается баритъ для титрования, предварительно продувается воздухомъ, свободнымъ отъ CO_2 . Не смотря на эту предосторожность все таки получается измѣненіе въ титрѣ. Изъ опытовъ *Bitter*'а видно, что въ колбахъ, свободныхъ отъ CO_2 , на 25 к. с. бар. приходилось 25,55 куб. с. шавелев. кислоты, между тѣмъ какъ, при титровании въ комнатномъ воздухѣ, содержащемъ $1,7\%$ CO_2 получалось на 25 к. с. бар.:

I	II	III	IV	V
24.8	24.7	25.2	25.35	25.15 к. с. шавел. к.

Кромѣ того *Bitter* показалъ, что имѣетъ вліяніе на точность опытовъ также и то, въ богатомъ или бѣдномъ CO_2 воздухѣ дѣлается постановка титра и дотитрование (*Rücktitrirung*).

Контроль. методъ. Постановка титра въ воздухѣ бѣдномь CO_2 , дотитрование въ воздухѣ богат. CO_2 . Постановка титра въ воздухѣ богатомь CO_2 , дотитрование въ воздухѣ бѣдн. CO_2 .

0,600	0,711	0,518
	+18,5%	— 14%

Для выясненія того, на сколько можетъ вліять титръ баритового раствора при титровании по *Pettenkofer*'у, нами было произведено нѣсколько приныхъ опытовъ, показавшихъ измѣненіе титра и давшихъ возможность, какъ увидимъ ниже, высчитать приблизительную величину ошибки въ данномъ случаѣ.

Нѣкоторые изслѣдователи (*Fossek*, *Feldt*, *Uffelmann*) обращаютъ вниманіе на то, что, при проталкивании изслѣдуемаго воздуха черезъ бутылъ при посредствѣ мѣховъ, можетъ попасть въ нее воздухъ, выдыхаемый изслѣдователемъ, и тѣмъ увеличитъ % содержание CO_2 въ воздухѣ бутылки. Но едва-ли это возможно, если держаться приема, который практикуется въ здѣшней лабораторіи. Вѣсто того, чтобы вгонять воздухъ въ бутылъ, его высасываютъ изъ нея, что достигается очень просто—надѣваемъ гуттаперчевой кшкки на боковое, присасывающее воздухъ отверстіе мѣха. При такихъ условіяхъ въ бутылъ поступаетъ воздухъ непосредственно ее окружающей, удаленный отъ самаго изслѣдователя, чѣмъ кромѣ того устраняется и возможность пошаданія въ бутылъ пыли изъ мѣховъ.

Fossek *) еще указываетъ, что источникомъ ошибки при способѣ *Pettenkofer*'а является также и то, что вливаніе баритового раствора въ бутылъ совершается не въ томъ мѣстѣ, гдѣ бралися для изслѣдованія воздухъ; вслѣдствіе температурной разницы можетъ происходить при откурированій бутылки или вступленіе воздуха того пошценія, въ которомъ совершается вливаніе баритового раствора въ бутылъ,—или выхожденіе изслѣдуемаго воздуха изъ бутылки

Blockmann **) думаетъ, что употребленіе научныхъ колбачковъ для закрытія сосудовъ можетъ дать поводъ къ ошибкѣ вслѣдствіе вбиранія ими въ себя баритового раствора, но *Bitter* приными опытами убѣдился, что резиновые колбачки, положенные въ баритовый растворъ и оставленные на продолжительное время, не измѣняли титра. Наконецъ, *Ebermayer* ***) высказываетъ предположеніе, что, при долгомъ пребываніи баритового раствора въ бутылкахъ, стекло можетъ вбирать въ себя баритъ и уменьшать его щелочность, вслѣдствіе чего можетъ быть ошибка. Но опытами *Reisel* **), *Uffelmann* **), *Feldt* ***) доказано, что стекло не измѣняетъ титра баритового раствора.

Способъ Наворскаго. Двѣ крупныя ошибки возможны въ способѣ *Pettenkofer*'а: одна при переливаніи баритового раствора изъ бутылки въ стеклянку для осажденія углекислаго барія, другая — при титровании баритового раствора щавелевой кислотой, устранимы

63.8.4/1099

значительно модификацией *Нагорскаю*. При смыкании сосудов, предлагаемом *Нагорским*, окружающий воздух только на один момент приходит в соприкосновение с баритомъ стеклянки, и площадь соприкосновения барита съ окружающимъ воздухомъ въ горлышкѣ стеклянки—ничтожна. Что же касается второй ошибки, то она совершенно устраняется предложениемъ *Нагорскаю* титровать щавелевую кислоту баритомъ, что будетъ видно ниже изъ постановки нашихъ опытовъ. Не смотря на это, все таки способъ *Нагорскаю* въ томъ видѣ, какъ его предложилъ авторъ, даетъ не совсѣмъ точныя данныя, какъ это видно изъ работы *Горалевиича*, который свѣрталъ его съ вѣсовымъ способомъ. Неточность этого способа можетъ проходить, во первыхъ, отъ малаго объема бутылки и, во вторыхъ, отъ титрования незначительнаго количества баритоваго раствора. *Нагорскій* беретъ для баритоваго раствора стеклянки въ одинъ унцъ, которыя могутъ вмѣщать въ себѣ 35—45 куб. сант. При такихъ условіяхъ подвергать титрованію болѣе 20—25 куб. сан. баритоваго раствора не приходится, такъ какъ часть раствора остается въ стеклянкѣ, во избѣжаніе появленія муты въ баритовомъ растворѣ, и часть его идетъ на пополненіе бюретки до первой нижней черты дѣленія. При всякомъ титрованіи возможна ошибка на 1 каплю, т. е. на $\frac{1}{100}$ куб. сант. Дѣлая такую ошибку на 25 куб. сант., а въ способѣ *Pettenkofer'a* на 75 куб. с., мы значительно увеличиваемъ эту ошибку въ способѣ *Нагорскаю*. Наконецъ, наполненіе стеклянки баритомъ можетъ дать поводъ къ ошибкѣ, но эта возможность ошибки, какъ увидимъ ниже, легко устраняна.

Проверка способовъ Pettenkofer'a и Нагорскаю.

Способъ *Pettenkofer'a* провѣрили нѣсколько разъ, и онъ всегда даетъ съ вѣсовымъ очень близкія цифры, между тѣмъ какъ, судя по изложеннымъ выше источникамъ ошибокъ, онъ долженъ былъ бы давать большія колебанія въ сторону плюса. *Зиничъ* и *Ходневъ*, сравнивая способъ *Pettenkofer'a* съ вѣсовымъ, получили слѣд. цифры:

Снос. Вѣсовой на 1000 ч. воздуха. Способъ Pettenkofer'a прих. СО ₂ .	II	Средняя разница между вѣс. спос. и спос. Pettenkofer'a въ $\frac{1}{100}$.
1,28	1,30	+2,3 $\frac{1}{100}$
1,47	1,48	—0,7 $\frac{1}{100}$
0,84	0,82	—3,5 $\frac{1}{100}$
1,60	1,50	—5,6 $\frac{1}{100}$

Горалевиичъ, свѣрляя способъ *Pettenkofer'a* съ вѣсовымъ, получилъ слѣд.:

Вѣсовой способъ. На 1000 час. воздуха прих. СО ₂ .	Способъ Pettenkofer'a. 0,337 0,406 0,336	Разница между вѣс. спос. и спос. Pettenkofer'a въ $\frac{1}{100}$. +3,4 $\frac{1}{100}$ +5,1 $\frac{1}{100}$ —2,7 $\frac{1}{100}$
0,325		
0,406		
0,336		

Изъ сопоставленія этихъ таблицъ видно, что въ опытахъ *Ходнева* и *Зинича* способъ *Pettenkofer'a* въ сравненіи съ вѣсовымъ давалъ большія колебанія въ сторону минуса, а въ опытахъ *Горалевиича* болѣшнія колебанія въ сторону плюса. Въ общемъ, однако, какъ въ тѣхъ, такъ и другихъ опытахъ вся величина колебаній выражается въ 7,8 $\frac{1}{100}$.

Способъ *Нагорскаю* сравнивать съ вѣсовымъ *Горалевиичъ* и получилъ слѣдующія цифры:

ТАБЛИЦА № 3.

	Вѣсовой способъ на 1000 ч. возд. прих. СО ₂ .	Способъ Нагорскаю на 1000 ч. возд. прих. СО ₂ .	Разница въ $\frac{1}{100}$.	Разница въ куб. с. углекислоты.
1	1,754	0,822	—53,3 $\frac{1}{100}$	—0,932 куб. с.
2	3,076	0,643	—79,1 $\frac{1}{100}$	—2,433
3	0,785	0,785	0	—
4	1,146	0,862	—24,8 $\frac{1}{100}$	—0,284
5	0,847	1,068	+20 $\frac{1}{100}$	+0,221
6	1,598	0,902	—43,6 $\frac{1}{100}$	—0,696
7	0,326	0,460	+41,1 $\frac{1}{100}$	+0,064
8	0,473	0,390	—15,3 $\frac{1}{100}$	—0,084
9	0,386	0,474	+23,2 $\frac{1}{100}$	+0,058

Колебанія, какъ видно изъ этой таблицы, достигаютъ громадныхъ размѣровъ: такъ въ сторону минуса 79,1 $\frac{1}{100}$, а въ сторону плюса 45,3 $\frac{1}{100}$, т. е. всего 124,4 $\frac{1}{100}$. При чемъ разница въ доляхъ углекислоты въ сторону минуса доходитъ до 2,433 куб. с., а въ сторону плюса до 0,221 куб. с., слѣдовательно вся величина разницы выражается въ 2,654 куб. с. СО₂. Что же касается колебанія въ сторону минуса, то *Горалевиичъ* убѣдился, что оно произошло отъ недостаточнаго взбалтыванія (15 минутъ), когда же онъ сталъ производить взбалтываніе 40 минутъ, то всегда получалъ плюсъ.

Теперь перейдемъ къ изложенію нашихъ опытовъ.

Постановка наших опытов.

Сначала был снаряжен аппарат для определения углекислоты воздуха вѣсовымъ способомъ. Сдѣлавши съ нимъ нѣсколько опредѣленій CO_2 атмосфернаго воздуха, мы приступили къ проверкѣ способа *Pettenkofer'a*. Получивъ близкія цифры по способу *Pettenkofer'a* въ сравненіи съ вѣсовымъ (какъ и друг. изслѣдователи *Зиминъ* и *Ходневъ*, *Горалевичъ*), мы приняли способъ *Pettenkofer'a* за контрольный для проверки способа Нагорскаго, чтобы выяснитъ причину большихъ колебаній въ послѣднемъ. Затѣмъ по выясненіи этого, мы ввели незначительныя измѣненія въ способъ *Нагорскаго* и приступили къ проверкѣ его вѣсовымъ способомъ. Вотъ схема нашей работы.

Приборъ, употребляемый нами для количественнаго опредѣленія углекислоты въ воздухѣ вѣсовымъ способомъ, состоялъ изъ слѣдующихъ частей: 1) аспиратора, 2) сушительныхъ цилиндровъ и кали-аппарата, 3) системы U-образныхъ трубокъ см. рис. № 2.

Аспираторъ состоялъ изъ двухъ бутылей одинаковой емкости. Каждая бутылъ имѣла по два отверстія: одно у дна, а другое у горла бутылки. Эти отверстія плотно закупоривались хорошо пригнанными пробками. Та и другая пробка имѣла по два отверстия, въ которыя входили двѣ стеклянныя трубки. Одна изъ этихъ трубокъ соединяла верхнее и нижнее отверстіе бутылки, и служила для болѣе точнаго опредѣленія уровня воды въ бутылкѣ; другая стеклянная трубка въ верхней пробкѣ предназначалась для вхожденія или выхожденія воздуха, а въ нижней пробкѣ для вхожденія или выхожденія воды. Емкость этихъ бутылей точно измѣрялась на десятичныхъ вѣсахъ (съ точностью до кубическаго сант. какъ на бутылкахъ, такъ и на упомянутой выше трубочкѣ). Бутылки соединялись между собой каучуковой трубкой черезъ нижніи стеклянныя трубки. Верхняя стеклянная трубка одной бутылки соединялась при посредствѣ каучуковой трубки съ сушильнымъ цилиндромъ, наполненнымъ кусочками немы, смоченной сѣрной кислотой. Второй сушильный цилиндръ соединялся въ свою очередь съ U-образной трубкой, наполненной немыю, смоченной сѣрной кислотой. Эта U-образная трубка сыпалась при посредствѣ каучуковой съ кали-аппаратомъ *Geissler'a*, вмѣщающимъ въ себя незначительное количество чистой сѣрной кислоты. Послѣдній соединялся съ U-образной трубкой, наполненной кусочками немы,

смоченной сѣрной кислотой. Эта трубочка (№ 1) — контрольная, она не должна прибавляться въ вѣсъ, иначе нельзя быть увѣренными, поглощены ли предъидущими аппаратами всѣ водные пары пропускаемаго воздуха. За ней слѣдовала рядъ трубокъ съ кусочками ѣдкаго кали. Пѣтый рядъ опытовъ, проведенныхъ нами, показалъ, что можно ограничиться четырьмя трубочками, такъ какъ въ четвертой имъ никогда не получали прибѣва, если воздухъ прогонялся медленно. При взвѣшиваніи же лишняя трубочка всегда успевала дѣло. За этими четырьмя трубочками (а, б, в, с, d) слѣдовала вторая трубка (№ 2) съ кусочками немы, смоченной сѣрной кислотой. Она не должна прибавляться въ вѣсъ, точно также какъ и послѣдняя изъ трубокъ съ кусочками ѣдкаго кали. Каждая U-образная трубка плотно закупоривалась хорошо промятой деревянной пробкой, подъ которую клался кусочекъ стеклянной ваты. Сверху эти пробки заливались медлѣвской мастикой. На боковые концы трубокъ надѣвались плотно резиновыя трубочки съ хорошо подобранными стеклянными наконечниками. Что касается скорости прохожденія воздуха черезъ описанный аппаратъ, то о ней можно судить, при прохожденіи воздуха, черезъ кали-аппаратъ, по пузырямъ, которые даетъ воздухъ, проходя черезъ жидкую среду — сѣрную кислоту. Прохожденіе воздуха должно совершаться очень медленно, чтобы ѣдкое кали могло поглотить всю углекислоту изслѣдуемаго воздуха. Во всѣхъ нашихъ опытахъ, при проведеніи въ часъ $\frac{1}{2}$ литра воздуха, не наблюдалось прибѣва въ контрольныхъ трубочкахъ, слѣд. такая скорость совершенно достаточна для поглощенія угольной кислоты ѣдкимъ кали даже изъ воздуха, богатаго ею (CO_2). Что касается прибѣва въ контрольныхъ трубочкахъ, то мы допускали его не выше 0,0002 грм., если же онъ превышалъ двѣ десятыхъ миллиграмма, то такой опытъ не принимали въ расчетъ. До опыта одна изъ бутылей наполнялась до нижней поверхности верхней пробки дистиллированной водой и относилась вмѣстѣ съ другой бутылкой туда, гдѣ изслѣдовался воздухъ. Здѣсь бутылъ съ водой ставилась выше, а пустая бутылъ ниже. Стоило открыть зажимный винтовой кранъ, и вода изъ верхней бутылки шла въ нижнюю съ нужной скоростью, а вмѣсто нея входилъ въ бутылъ воздухъ, который подлежалъ изслѣдованію. Когда нужное количество воздуха входило въ бутылъ, зажимный винтовой кранъ закрывался, и обѣ бутылки переносились въ лабораторію, гдѣ бутылки ставились обратно: бутылъ съ воздухомъ, подлежащимъ изслѣдованію, внизъ, а бутылъ съ водой — вверхъ. Тогда первая бутылъ соединялась съ сушильнымъ аппаратомъ,

и известная часть исследуемого воздуха прогонялась сначала только через сушильный аппарат, чтобы быть уврененным, что весь воздух, находившийся в этом аппарате, вытеснен и замещен исследуемым. После этого кали-аппарат соединялся с системой U-образных трубок (предварительно соединенных) в порядке указанном выше, и медленно прогонялся через прибор известным объемом исследуемого воздуха (от 2-х до 3-х литров). По окончании опыта трубочки быстро разбирались и тотчас взвешивались.

Способы *Pettenkofer'a* и *Наорскою* применялись нами, как описано выше. Остается сказать несколько слов об установке титра.

Сначала была приготовлена чистая кристаллическая невыветрившаяся щавелевая кислота повторным перекристаллизованием из горячего раствора. Приготовленная таким образом щавелевая кислота, при сжигании в платиновом тигле, не дала никакого остатка. Она была разведена в дистиллированной водѣ так, что в каждом кубическом сант. раствора было 2,8636 миллигр. щавелевой кислоты, что соответствовало 1 миллигр. CO_2 . Далее был приготовлен баритовый раствор такой крепости, чтобы для нейтрализации данного раствора щавелевой кислоты потребовалось равное по объему количество баритового раствора. Затѣм содержание ѣдкаго барита определялось вѣсовым способом в видѣ сѣрнобаритовой соли, и таким образом вычислялось, какому количеству CO_2 соответствует один куб. сант. данного раствора гидрата окиси бария. Далее по бариту в таком же отношеніи, как и щавелевая кислота, ставилась сѣрная кислота, съ которой удобнѣе работать, потому что крепость ея раствора не varies, между тѣм как титр щавелевой кислоты varies. Кроме того нам приходилось готовить растворы въ три и въ пять разъ слабѣе указанного выше. Въ этомъ случаѣ поступали также. Брли растворы щавелевой кислоты такой концентрации, что каждые три или пять куб. с. его соответствовали 1 миллигр. CO_2 , по простой пропорціи: если на 1 милл. CO_2 приходится 2,8636 милл. щав. к., то на $\frac{1}{3}$ сколько?

$$\begin{aligned} 1 & - 2,8636 \\ 0,33333... & - x \\ x & = 0,9545 \text{ гр.} \end{aligned}$$

По ней ставился баритовый раствор, титр котораго окончательно устанавливался вѣсовым способом. Гораздо удобнѣе дѣлать растворы щавелевой кислоты въ определенныхъ отношеніяхъ къ CO_2 , какъ это предлагаетъ *Hesse*. Этимъ значительно сокращается вычисленіе: приведеніе къ объемамъ дѣлается тутъ разъ навсегда. 1 миллигр. CO_2 соответствуетъ 2,8636 миллигр. щавелевой, а объемъ одного миллигр. CO_2 въ куб. с. при 0°C и 760 мм. бар. давл. = 0,5085, следовательно на 0,5085 к. с. CO_2 приходится 2,8636 миллигр. щав. к., а на одинъ сколько?

$$\begin{array}{r} 0,5085 \quad - \quad 2,8636 \\ 1 \quad - \quad x \\ \hline x = \frac{2,8636}{0,5085} = 5,6315 \end{array}$$

Показателемъ конца реакціи былъ фенолфталеинъ. При работѣ съ сѣрной кислотой можно употреблять метилоранжъ, свѣтложелтый цвѣтъ котораго въ щелочномъ растворѣ переходитъ въ розово-красный въ кислоту, но при титровании со щавелевой кислотой онъ не годится.

Считаемъ нужнымъ отмѣтить, что при всѣхъ опытахъ мы брали двѣ бутылки, изъ которыхъ одна была контрольной. При работѣ съ вѣсовымъ способомъ и другими, старались пускать воду изъ аспиратора по такому расчету, чтобы въ это время можно было накачать въ бутылку вытесняемымъ воздухомъ. Число взмаховъ мѣхами было строго определенное, сообразно объему бутылки, при чемъ пропускаемый воздухъ въ 10 разъ превосходилъ объемъ бутылки. Бутылки ставились возможно ближе другъ къ другу. Воздухъ не вгонялся въ бутылки, а высасывался изъ нихъ, какъ указано выше.

Снарядивши такимъ образомъ аппаратъ для опредѣленія CO_2 воздуха вѣсовымъ способомъ, мы приступили къ опредѣленію CO_2 атмосфернаго воздуха. Воздухъ исследовали осеюю во дворѣ лабораторіи и получили слѣд. колич. CO_2 на 1000 ч. возд.:

1) 0,369	4) 0,386	7) 0,392	10) 0,372
2) 0,356	5) 0,409	8) 0,347	11) 0,360
3) 0,347	6) 0,401	9) 0,360	12) 0,358

Прежде всего займемся болѣе подробнымъ выясненіемъ источниковъ ошибокъ въ способахъ *Pettenkofer'a* и *Наорскою*. Выше мы видѣли, что на точность, полученныхъ результатовъ по спосо-

бу *Pettenkofer'a*, больше всего влияет переливание баритового раствора из бутылки в стеклянку для осаждения углекислого бария.

Чтобы выяснить, на сколько щелочность баритового раствора уменьшается при переливании его из бутылки в стеклянку, мы сдѣлали такую постановку опытов. Мы старались взять без доступа наружного воздуха въ колбу 100 куб. с. баритового раствора из бутылки, гдѣ онъ хранится. Затѣм переливали его из этой колбы въ стеклянку, освобожденную от CO_2 воздуха, какъ это дѣлается по *Pettenkofer'у*. Титрование же какъ въ томъ, такъ и въ другомъ случаях производили по *Наюрскому*, чтобы исключить возможность другой ошибки, которая получается въ способѣ *Pettenkofer'a* при титровании. Дѣлали это такъ: брали *Erlenmayer'овскую* колбу емкостью 250 куб. с. съ платно пригнутой резиновой пробкой, имѣющей два отверстия, хорошо закрытая стеклянными палочками. Такую колбу тщательно продували воздухомъ, свободнымъ отъ CO_2 . Затѣм открывали одну изъ стеклянных палочекъ и сюда вводили длинный наконечникъ отъ бюретки съ баритовымъ растворомъ, а другую стеклянную палочку во временнаѣ вынимали для выхода воздуха, если баритовый растворъ изъ бюретки не поступалъ въ стеклянку. Такимъ образомъ выливали 100 куб. с. барит. раствора. При этихъ условіяхъ не удалось констатировать измѣненія титра. Мы дѣлали повторные опыты, и при необходимой тщательности получали одни и тѣ же цифры какъ при титровании изъ бутылки, гдѣ хранится баритовый растворъ, такъ и при титровании изъ колбы. Затѣм брали стеклянку, освобождали ее отъ CO_2 воздуха продуваніемъ черезъ трубку съ натронею известью. Еще ранѣе въ аудиторіи открывались форточки, и черезъ нѣкоторое (послѣ закрытія ихъ) время определялось $\%$ содержаніе CO_2 въ воздухѣ аудиторіи. Тогда здѣсь совершали переливаніе черезъ воронку изъ *Erlenmayer'овской* колбы въ эту стеклянку. Послѣ этого точно такъ производили титрование по *Наюрскому*. При титровании сѣрной кислотой баритомъ изъ бутылки получалось на 25 куб. с. сѣрной кислот. 23,25 барита, а при титровании изъ стеклянки послѣ переливанія: на 25 куб. с. сѣрной кислот. приходилось баритового раствора:

I	II	III	IV
23,45	23,35	23,4	23,1.

Эти цифры получились, когда воздухъ, въ которомъ переливался баритовый растворъ, содержалъ 0,601 $\%$ CO_2 . Взявъ изъ этихъ цифръ среднюю, получили 23,40, т. е. щелочность барита уменьшилась на 0,15 куб. с. (23,4—23,25). Это на 25 куб. с., а на сто, значить, уменьшеніе щелочности барита выразится въ 0,60 куб. с.

Если мы сдѣлаемъ припрѣозъ вычисленіе для комнатнаго воздуха, получимъ слѣдующее:

Положимъ, что при изслѣдованіи воздуха щелочность всѣхъ 100 куб. с. баритового раствора уменьшилась

на 10 куб. с. | при ошибкѣ въ 0,6 куб. с. = 10,6 куб. с.

Если каждый куб. с. баритового раствора = 0,00098 grm. CO_2

то 10 куб. с. бар. = 0,0088 grm CO_2 | 10,6 = 0,009328 grm. CO_2 .

Переводя въ своиѣ части въ объемныя, узнаемъ, что всего было поглощено баритомъ углемъ. кислотою

4,4704 куб. с. CO_2 | 4,738624 куб. с. CO_2

Положимъ, что объемъ бутылки, приведенный къ 0° и 760 милл. баром. давл. и за вычетомъ 100 куб. с. = 5900 куб. с., тогда получимъ.

на 1000 куб. с. воздуха		0,803 куб. с. CO_2
приход. 0,757 куб. с. CO_2		разница въ 0,046 куб. с. CO_2 или + 6,1 $\%$

Если переливаніе совершать въ воздухѣ болѣе богатомъ CO_2 , то ошибка получается еще больше.

Само собой разувѣется, что если эта же самая разница въ количествѣ CO_2 т. е. 0,046 куб. с. получится при изслѣдованіи атмосфернаго воздуха, тогда ошибка уже выразится въ 12,8 $\%$. Для воздуха же содержащаго большія количества CO_2 (напр. 3.7 $\%$) эта величина будетъ выражать только 1,2 $\%$. И такъ мы видимъ, что, при переливаніи баритового раствора, измѣненіе его титра находится въ зависимости отъ содержанія CO_2 какъ въ изслѣдуемомъ воздухѣ, такъ и въ воздухѣ, въ которомъ совершается переливаніе.

Даже на точность опыта по способу *Pettenkofer'a* влияетъ титрование баритового раствора въ воздухѣ богатомъ CO_2 , какъ

обыкновенно это дѣлается, хотя стеклянка, въ которую наливается баритъ, продувается воздухомъ, свободнымъ отъ CO_2 . Для выясненія этого нами было сдѣлано нѣсколько опытовъ. Причемъ мы пользовались описанной выше Erlenmayer'овской колбой, которая тщательно продувалась воздухомъ, свободнымъ отъ CO_2 . При титрованіи въ одно изъ отверстій пробки вводили длинный накопчикъ до дна колбы, а другую стеклянную наложку по временамъ открывали для выхода воздуха. Титрованіе при такихъ условіяхъ происходитъ почти безъ доступа наружнаго воздуха. Титрувъ въ этой колбѣ и при обыкновенныхъ условіяхъ титрованія по Pettenkofer'у, мы получили слѣдующую разницу:

	Въ Erlenmayer'овской колбѣ совершенно свободной отъ CO_2 воздуха, на 25 к. с. барита.	При обыкновен. условіяхъ титрованія по Pettenkofer'у на 25 к. с. барита.	Въ стеклянкѣ, не освобожденной отъ CO_2 воздуха, на 25 к. с. барита.
I	24,5 к. с. ш. к.	24,4 к. с. ш. к.	24,2 к. с. ш. к.
II	24,2	24,15	23,9
III	24,35	24,2	24,1
IV	24,15	24,05	23,9

Отсюда мы видимъ, что въ колбѣ, совершенно свободной отъ CO_2 воздуха, въ среднемъ изъ четырехъ наблюденій на 25 куб. сант. барита приходится 24,3 шав. кисл., а при титрованіи по способу Pettenkofer'a на 25 куб. с. барита приходится 24,225 куб. сант. щавелевой кислоты. Теперь, принявъ первое отношеніе за норму, посмотримъ, насколько велика будетъ ошибка во второмъ. Если на 24,225 куб. сант. щавелевой кислоты приходится 25 куб. сант. барита, то сколько нужно барита на 24,3:

$$\begin{array}{r} 24,225 - 25 \\ 24,3 - x \\ \hline \text{Отсюда } x = 25,077 \end{array}$$

Значитъ на 25 куб. сант. барита щелочность его уменьшилась на 0,077 куб. с., а на это на 0,30 куб. с. бар. раств.

Положимъ, что при исследованіи воздуха щелочность всѣхъ 100 куб. сант. баритоваго раствора уменьшилась

на 10 куб. сант. При ошибкѣ въ 0,3 куб. сант. на 10,3

Если каждый к. с. баритоваго раств. = 0,00088 грм. CO_2

то $10 = 0,0088$ грм. CO_2 | $10,3 = 0,009064$

Переводя вѣсовыя части въ объемы, узнаемъ, что всего было поглощено баритомъ угольной кислоты

4,4704 куб. сант. CO_2 | 4,604512 к. с. CO_2

Положимъ, что объемъ бутылки, приведенной къ 0° и 760 м. м. бар. дав. и за вычетомъ 100 куб. с. барит. = 5900 куб. сант., тогда получимъ

на 1000 куб. сант. возд. | 0,780 куб. сант. CO_2
прим. 0,757 куб. сант. CO_2 |
разница въ 0,023 куб. сант. CO_2
или + 3 $\frac{1}{2}$ %

И такъ эти два источника ошибокъ въ способѣ Pettenkofer'a могутъ дать въ общемъ колебаніе въ сторону плюса въ 9,1% при 0,757% CO_2 . Между тѣмъ какъ неоднократная проверка способа Pettenkofer'a многими исследователями давала самыя лучшія результаты: цифры, полученныя по этому способу, были почти идентичны цифрамъ по вѣсовому способу. Исследуя осевью воздухъ во дворѣ лабораторіи, мы получили тоже очень близкія цифры между способами Pettenkofer'a и вѣсовымъ:

Вѣсов. способъ на 1000 ч. возд. прим. CO_2 .	Способъ Pettenkofer'a на I	Разница меж-ду двумя сп-ми и между н. сл. и вѣс. прим. CO_2 .	Сред. раз. въ % к. с. Pettenkofer'a.
0,369	0,376	0,384	2,1%
0,392	0,396	0,408	3 $\frac{1}{2}$ %
0,358	0,348	0,356	2,3%
			+3,2% +2,5% -1,6%

Постараемся разъяснить это противорѣчіе.

Для сравнительныхъ опытовъ со способами Pettenkofer'a и Наворскаго, мы замѣтили, что по способу Pettenkofer'a, получались очень близкія цифры между двумя опредѣленіями, когда баритовый растворъ оставался въ бутылкахъ на 2 часа для поглощенія CO_2 . Это видно изъ слѣдующей таблицы:

Снос. Pettenkofer'a на 1000 ч. возд. прих. СО₂. Разница в % между двумя определениями.

I.	II.	
1,024	1,048	2,2%
1,008	1,025	1,6%
0,948	0,942	0,6%
0,907	0,926	2%
1,379	1,371	0,6%
0,453	0,467	3%

Между тем как в тех случаях, когда в одной бутылки баритовый раствор оставался до утра, а в другой только 2 часа, то всегда получалась большая разница между двумя определениями и преимущественно в сторону плюса в той бутылки, которая оставалась до утра, что видно из следующей таблицы:

Способ Pettenkofer'a.			
Баритовый раств. на 2 часа.	Баритовый раств. оставался в бут. до утра.		
0,860	0,923	7,3%	
0,612	0,649	6,0%	
0,965	1,038	9,6%	
0,732	0,771	5,3%	
1,052	1,128	7,2%	

Когда же стали сравнивать способ Pettenkofer'a с способом *Нагорского*, беря в последнем случае такие же бутылки, как и в способ Pettenkofer'a, то всегда получали, что большие бутылки по *Нагорскому* давали минус по сравнению с бутылками Pettenkofer'a, в которых баритовый раствор оставался до утра, а с бутылками Pettenkofer'a, в которых баритовый раствор оставался 2 часа, давали очень близкие цифры, что видно из таблицы:

Способ Pettenkofer'a		Способ <i>Нагорского</i> .	
Барит. оставался в бут. 2 часа.	Барит. оставался в бут. до утра.	Барит. оставался в бут. до утра.	
I	II	I	II
0,860	0,932	0,858	0,854
1,010	1,022	1,008	1,011
0,732	0,771	0,728	0,732

Очевидно, что двух часов было недостаточно для поглощения всей СО₂ баритомъ, и это совершалось только послѣ определенного времени, на что указывает постоянный плюсь во второй бутылки. Чтобы окончательно выяснить это, мы поставили несколько сравнительных опытов съ вѣсовымъ способомъ, и получили следующие данные.

Вѣсовый способъ на 1000 ч. возд. прих. СО ₂ .	Способъ Pettenkofer'a.	
	Баритовый раств. остав. в бут. 2 ч.	Баритовый раств. остав. до утра.
	I	II
1,601	1,572	1,637
	-2,4%	+3,4%
0,506	0,521	0,540
	+2,9%	+6,7%
0,583	0,606	0,626
	+3,9%	+7%

Эта таблица совместно съ приведенными выше убѣждаетъ насъ, что въ способъ Pettenkofer'a тотъ плюсь, который долженъ былъ бы получиться влѣдствіе высказанныхъ выше причинъ, *компенсируется* темъ минусомъ, который мы безознательно вносимъ недопущениемъ угольной кислоты баритомъ. Отъ этого въ первомъ случаѣ получаются такіе близкіе цифры по сравнению съ вѣсовымъ способомъ. Чтобы избежать возраженія съ той стороны, что здѣсь при долгомъ стояніи бутылки, могъ какъ-нибудь попасть въ нее воздухъ лабораторіи, мы дѣлали такъ, что одну бутылку оставляли до утра, а другую почти такого же объема оставляли еще на день. При этомъ въ большинствѣ случаевъ разницы не получали, или она была очень мала. Литературная справка въ этомъ отношеніи указываетъ, что *Флюге* совѣтуетъ оставлять бутылку съ баритомъ для поглощенія СО₂ на полчаса, *Pettenkofer* въ послѣднее время на два часа, *Эрисманъ* находитъ вполне достаточнымъ 1—2 ч., *Blochmann* — шесть часовъ, *Uffelmann* то же шесть часовъ, *Bitter* — 24 часа. *Uffelmann* приводитъ два наблюденія, изъ которыхъ видно, что послѣ 6-ти часовъ поглощеніе СО₂ баритомъ было полное:

бут. I	1/2 часа	3,30% ₁₀₀ СО ₂	3,30% ₁₀₀ СО ₂
" II	2 часа	3,37	3,44
" III	5 час.	3,40	3,46
" IV	6 час.	3,42	3,47
" V	8 час.	3,42	3,46

Нами в этом отношении также было сделано несколько аналогичных опытов, причем замечалось небольшое поглощение баритом CO_2 воздуха бутылки даже после 10 часов, чего после 12 час. никогда не наблюдалось, так что такое количество часов можно считать достаточным для поглощения всей CO_2 баритом.

Приведем кстати цифры наших двух опытов.

	I	II
I бут	1/2 ч.	0,765
II "	2 ч.	0,776
III "	6 ч.	0,788
IV "	10 ч.	0,795
V "	12 ч.	0,799
VI "	14 ч.	0,799

Изъ всего вышесказанного ясно, что двух часов для поглощения всей угольной кислоты баритом изъ воздуха бутылки недостаточно, и что въ способъ *Pettenkofer'a* вследствие этого всегда бывает недопоглощение угольной кислоты баритом.

Переходя теперь къ способу *Нагорского*, мы должны заметить, что дѣлали аналогичные приведеннымъ выше опыты съ титрованиемъ по способу *Нагорского* и всегда получали одни и тѣже цифры какъ въ воздухѣ, свободномъ отъ CO_2 , такъ и въ воздухѣ лабораторн., что видно изъ слѣдующей таблицы.

	Въ воздухѣ, свободномъ отъ CO_2 , по <i>Нагорск.</i> на 25 куб. с. шавел.	Въ воздухѣ лабораторн. по <i>Нагорск.</i> на 25 куб. с. шавел. н.
I	24,3 куб. с. барит.	24,3 куб. с. барит.
II	23,55 куб. с. барит.	23,55 куб. с. барит.
III	24,2 куб. с. барит.	24,2 куб. с. барит.

Отсюда ясно, что предложенное *Нагорскимъ* титрование не оставляетъ желать ничего лучшаго, и должно быть пригодно въ способъ *Pettenkofer'a*, такъ какъ титрование въ этомъ послѣднемъ способѣ является источникомъ ошибокъ. Въ статьѣ *Butler'a*, гдѣ подробно разбираются все способы (и способъ *Ф. Шидловскаго*) на одинъ словомъ не упомянуто о способѣ *Нагорскаго*.

Однако не смотря на улучшения, введенныя въ способъ *Pettenkofer'a* *Нагорскимъ*, способъ послѣдняго, по опытамъ *Горазовича*, все таки даетъ большой плюсъ въ сравненіи съ всевозможными способами. Выше мы указали, что это зависитъ во 1-хъ, отъ малого объема бутылки, гдѣ всякая ошибка отражается сильно, чѣмъ въ большихъ объемахъ, во 2-хъ, отъ титрования незначительнаго количества баритоваго раствора, въ 3-хъ, отъ крѣпости употребляемаго барита. Для баритоваго раствора *Нагорскій* беретъ стеклянку въ одинъ унцъ, которая можетъ вмѣщать въ себя 35—45 к. с. барит. раствора. При такихъ условіяхъ братъ для титрования болѣе 20—25 к. с. нельзя, такъ какъ часть баритоваго раствора остается въ стеклянкѣ, во избѣжаніе появленія пуги въ баритовомъ растворѣ, и часть его идетъ на пополненіе бюретки до первой нижней черты дѣленія. Для того чтобы дать возможность братъ для титрования большаго количества баритоваго раствора, нами предложены, вмѣсто унцовыхъ, трехъ унцовыя стеклянки емкостью 110—120 куб. с. Что касается крѣпости баритоваго раствора, то уже *Hesse*²⁴⁾ находилъ, что чѣмъ концентрированнѣе баритовый растворъ, и чѣмъ меньше объемъ бутылки, тѣмъ большая ошибка будетъ при опредѣленіи CO_2 воздуха. «Вліяніе крѣпости баритоваго раствора такъ велико, говорить онъ, что даже при бутылкахъ въ 4—6 литровъ я, при извѣстныхъ обстоятельствахъ, получалъ значительную ошибку». *Нагорскій*¹⁹⁾ въ своей диссертации приводитъ рядъ цифръ, доказывающихъ, что количество углекислоты получалось тѣмъ болѣе, чѣмъ болѣе было взято барита. Къ этому же убѣжденію пришли и мы, сдѣлавъ нѣсколько сравнительныхъ опытовъ опредѣленія CO_2 съ различнымъ количествомъ баритоваго раствора. Въ виду этого мы и предлагаемъ, при приложеніи 3-хъ унцовыхъ стеклянокъ, братъ баритовый растворъ въ три раза слабѣе. Примѣненіемъ этихъ стеклянокъ портативность способа не нарушается, а между тѣмъ, давая возможность титровать большія количества и пригнѣлая болѣе слабый баритовый растворъ, мы значительно уменьшаемъ возможность ошибки, какъ это увидимъ ниже. Употребляя для баритоваго раствора трехъ-унцовыя стеклянки, мы можемъ взять для титрования 90 кубич. сан. прозрачнаго раствора, вмѣсто 25 к. с. при унцовыхъ стеклянкахъ. Теперь для наглядности сдѣлаемъ приблизительный расчетъ въ томъ и въ другомъ случаѣ:

на 25 кб. с. при 40 кб. с. | на 90 кб. с. при 112 кб. с.
мы дѣлаемъ ошибку на одну каплю т. е. 0,05 кб. с.
Отсюда

$$\frac{25 \text{ к. с.} - 0,05}{40} \quad \left| \quad \frac{90 - 0,05}{112 - x} \right.$$

$$x = 0,08 \text{ кб. с.} \quad \left| \quad x = 0,062 \text{ кб. с.} \right.$$

Положимъ, что при исследованіи воздуха щелочность всего колич. барита уменьшилась на

$$\begin{array}{|l|l|l|} \hline 2,5 \text{ куб. с.} & \text{при ошибкѣ въ } 0,08 & 7,5 \quad \text{при ошибкѣ въ } 0,062 \text{ к. с.} \\ \hline \text{Каждый к. с. бар. р.} & = 0,00088 \text{ грм. CO}_2 & \text{Каждый к. с. бар. р.} = 0,00030 \text{ грм. CO}_2 \\ \hline \text{то } 2,5 \text{ к. с.} & = 0,0022 \text{ 2,58} = 0,0022704 & \text{то } 7,5 \text{ к. с.} = 0,00225 \text{ 7,562 к. с.} = 0,00227 \\ \hline & \text{грм. CO}_2 & \text{грм. CO}_2 \\ \hline \end{array}$$

Переведа въсовыя части въ объемахъ, узнаемъ, что всего было поглощено баритомъ CO₂

$$1,1176 \text{ кб. с. CO}_2 \quad | \quad 1,15336 \text{ кб. с. CO}_2 \quad | \quad 1,1430 \text{ кб. с. CO}_2 \quad | \quad 1,1521 \text{ кб. с. CO}_2$$

Положимъ, что объемъ бутылъ, приведенный къ 0° и 760 м. м. = 1342 к. с. возлуженъ на 1000 кб. с. возд.

$$0,832 \text{ кб. с. CO}_2 \quad | \quad 0,859 \text{ кб. с. CO}_2 \quad | \quad 0,851 \text{ кб. с. CO}_2 \quad | \quad 0,858 \text{ кб. с. CO}_2$$

$$\left. \begin{array}{l} \text{разница} + 3,2\% \\ \text{разница} + 0,8\% \end{array} \right\}$$

Изъ этого расчета видно, что въ первомъ случаѣ по *Нагорскому* мы дѣлаемъ ошибку на 0,027 кб. сант. CO₂. тогда какъ во второмъ случаѣ только на 0,007 кб. с. т. е. почти въ четыре раза меньше. Кромѣ того примѣненіемъ слабого барита возможность ошибки, при раскупориваніи стеклянки и смѣшаніи соеудовъ, доводится до минимума. Что касается наполненія стеклянки баритомъ въ способѣ *Нагорскаго*, то мы дѣлали нѣсколько провѣрочныхъ опытовъ, которые показали, что при тщательномъ продуваніи стеклянки воздухомъ, свободнымъ отъ CO₂, и быстромъ наполненіи ея, измѣненіе въ титрѣ не наблюдалось, или оно было такъ ничтожно, что не поддавалось наблюденію. Для окончательнаго устраненія CO₂ воздуха, въ который совершается наполненіе стеклянки баритомъ, нужно сдѣлать только въ резиновой пробѣ стеклянки два отверстія, плотно закрывающіяся стеклянными палочками. Передъ наполненіемъ баритомъ стеклянки, продутой воздухомъ, свободнымъ отъ CO₂, одна стеклянная палочка вынимается, и вмѣсто нея вставляется наконечникъ бюретки, соединенной съ бутылкой, въ которой хранится баритъ; затѣмъ отрывается и другая стеклянная палочка, чтобы дать выходъ воздуху стеклянки.

Что касается объема бутылей, то его вліяніе на точность опытовъ яeno само собою. Намъ замѣчено кромѣ того, что всякое колебаніе въ объемахъ бутылей до 3-хъ литровъ рѣзче отражается на точности выводовъ, чѣмъ такія же колебанія въ объемахъ бутылей выше 3-хъ литровъ; такъ разница между двумя опредѣленіями съ бутылками въ 2 и 3 литра получается вдвое больша, чѣмъ съ бутылками въ 3 и 4 литра. Что видно изъ слѣд. таблицы:

ТАБЛИЦА № 4.

Бутылъ ем-ст. приблизительно 2 литра, на 1000 ч. возд. приход. CO ₂ .	Бутылъ ем-ст. приблизительно 3 литра.	Бутылъ ем-ст. приблизительно 4 литра.	Разница въ ‰ между бутылками въ 2 и 3 литр.	Разница въ ‰ между бутылками въ 3—4 л.
0,593	0,865	0,849	3,2‰	1,8‰
0,771	0,740	0,723	4,1‰	2,2‰
0,628	0,601	0,616	4,4‰	2,4‰
1,697	1,658	1,637	2,3‰	1,2‰
1,614	1,581	1,563	2,1‰	1,1‰

Желая выяснитъ, какое значеніе имѣетъ время всзблгиванія въ способѣ *Нагорскаго*, мы сдѣлали нѣсколько параллельныхъ опытовъ въ сравненіи съ способомъ *Pettenkofer'a*, при чемъ одинъ штофъ всзблгивали 1/4 часа, другой 1/2 часа, или оставляли баритовый растворъ до утра въ штофѣ для полнаго поглощенія CO₂. При сравненіи способа *Нагорскаго* съ способомъ *Pettenkofer'a*, принимали за контрольную цифру показаніе той бутылъ въ способѣ *Pettenkofer'a*, въ которой баритовый растворъ оставался 2 ч. для поглощенія CO₂. Эти сравнительные опыты вполне подтвердили мнѣніе *Горалевича*, что всзблгиваніе барита въ продолженіи 15 минутъ совершенно недостаточно для полнаго поглощенія CO₂ изъ воздуха бутылъ. Разница въ нашихъ опытахъ была та, что при всзблгиваніи 1/2 часа мы иногда получали минусъ, иногда плюсъ. Штофы же, оставленные съ баритомъ до утра, всегда давали въ сравненіи съ бутылъ въ способѣ *Pettenkofer'a* плюсъ не превышающій, правда, 13,7‰ при 0,610¹⁰⁰ CO₂.

Здѣсь слѣдуетъ замѣтить, что величина погрѣшности, выраженная въ ‰, при прочих равныхъ условіяхъ, находится въ зависимости отъ содержанія CO_2 въ испытуемомъ воздухѣ, а потому, указывая на величину погрѣшности въ ‰, необходимо указывать и на содержаніе CO_2 , при которомъ эта погрѣшность опредѣлена. Приведемъ для наглядности примѣры:

Слѣдовало получить. 0,322‰ CO_2	Получил. 0,323‰	Разница углек. въ куб. с.	
		0,000	‰
0,658	0,628	0,030	4,5
1,962	1,932	0,030	2,2
3,443	3,413	0,030	0,8
3,443	3,133	0,310	9

Изъ этихъ составленій видно, что въ атмосферномъ воздухѣ 9‰ составляютъ разницу въ 0,03 куб. с. CO_2 , между тѣмъ какъ при 3,443‰ эти же 9‰ выражаются въ 0,310 к. с. CO_2 т. е. величиною въ десять разъ большею. Это понятно само собой.

Приведемъ нѣсколько сравнительныхъ опытовъ между способомъ *Pettenkofer'a* и способомъ *Нагорскаго*.

ТАБЛИЦА № 5.

Способъ <i>Pettenkofer'a</i> .		Способъ <i>Нагорскаго</i>	Средняя разл. между спос. <i>Pettenk</i> и <i>Нагорск.</i>	Средняя разница между спос. <i>Pettenk</i> и <i>Нагор.</i>
баром. р. ост. въ сут. у в.	на 1000 час. возд. приход. CO_2			
1,529 —		взбалтываніе $\frac{1}{4}$ часа		-16,1‰
1,024 1,048		1,260 —	1,304	
ср. 1,036		среди 1,282		-15,7‰
0,932 0,958		0,860 —	0,884	+ 7,0‰
ср. 0,945		Взбалт. $\frac{1}{4}$ ч.		
1,187 —		0,842 —	ср. 0,872	Отс. до утра
1,254 —		— 10,8‰		+ 6,6‰
0,851 0,878		1,030 —	1,266	+ 8,2‰
ср. 0,864		— 16,1‰		+ 6,4‰
0,974 0,962		1,052 —	1,357	+ 10,7‰
ср. 0,968‰		Взбалт. $\frac{1}{2}$ ч.		
0,610 —		0,854 —	— 1,1‰	+ 13,7‰
		0,947 —	2,1‰	
		0,629 +	3,1‰	
		0,694		

Изъ этой таблицы видно, что предложенное *Нагорскимъ* время взбалтыванія (15 минутъ) барита совершенно недостаточно для полного поглощенія CO_2 . Полное поглощеніе баритомъ CO_2 изъ воздуха бутылки совершается только по истеченіи 12 часовъ, какъ указано нами выше.

Изъ приблизительнаго расчета, сдѣланнаго нами выше, видно, что, титруя большія количества баритоваго раствора и употребляя слабые бариты, мы въ четыре раза уменьшаемъ возможность почти неизбежной ошибки при вѣскомъ титрованіи. Кроме того примѣненіемъ болѣе слабого барита, мы уменьшаемъ возможность поглощенія баритомъ CO_2 изъ окружающаго воздуха при раскрытіи и смѣшаніи сосудовъ. Все это заставляло предполагать, что при указанныхъ измѣненіяхъ въ способѣ *Нагорскаго* послѣдній долженъ давать болѣе вѣрныя цифры. Опытъ, сдѣланный въ этомъ направленіи, показалъ, что тотъ же штофъ *Нагорскаго*, но при стѣлкѣ съ болѣе малымъ количествомъ барита и сообразно этому съ болѣе слабымъ растворомъ, давалъ болѣе близкія цифры къ *Pettenkofer'у*. Производя опредѣленія угольной кислоты съ растворами ѣдкаго барита различной крѣвсти, мы приняли къ убѣжденію, что при штофахъ можно употреблять растворъ ѣдкаго барита даже въ пять разъ слабѣе того раствора, который употребляется въ способѣ *Pettenkofer'a*. Но мы пользовались для сравнительныхъ опытовъ баритомъ въ растворѣ въ три раза слабѣе раствора, употребляемаго *Pettenkofer'омъ*. Взявъ штофы приблизительно одинаковой емкости, мы получили слѣд. данныя.

ТАБЛИЦА № 6.

№	Способъ <i>Pettenk.</i>		Способъ <i>Нагорск.</i>		Ср. разл. между спос. <i>Pettenk</i> и <i>Нагорскаго</i>	Снос. <i>Нагор.</i> при указан. измѣнен.		Ср. разница между спос. <i>Pettenk</i> и <i>Нагорск.</i>
	I	II	I	II		I	II	
	бар. раст. ост. въ 6.2 ч. на 1000 ч. возд. пр. CO_2		бар. раст. ост. въ 6. до утра			бар. раст. ост. въ 6. до утра		
1	0,453	0,467	0,522	0,496	+ 8,6‰	0,517	0,473	+ 6,4‰
2	1,230	1,268	1,276	1,294	+ 2,8‰	1,268	1,284	+ 2‰
3	1,046	1,022	1,072	1,066	+ 4,8‰	1,059	1,068	+ 3,2‰
4	0,790	0,772	0,838	0,866	+ 9,0‰	0,818	0,830	+ 5,5‰

Исходя из того, что уменьшение или увеличение объема бутылки, особенно в пределах до 3 литр., очень влияет на точность полученных результатов, мы предложили бы увеличить несколько бутылок в способе Нагорского. Дело в том, что теперь штофовь достать нельзя. Еще четыре года тому назад, пригласив к наслѣдованію крестьянскихъ жилищъ въ Раваковскомъ уѣздѣ, мы съ трудомъ могли достать нѣсколько штофовъ въ Рязани. Бутылки емкостью 2500 куб. с. можно найти во всякомъ магазинѣ хирургич. инструм. и перевяз. принадлеж. (*Нинъ, Швабъ, Разумова и др.*). Работая съ бутылками емкостью 2300—2400 куб. с., мы получали близкія цифры между двумя опредѣленіями и въ сравненіи съ вѣсовымъ способомъ не получали болѣе + 8%, при 0,506% CO_2 . Между тѣмъ какъ выше видно, что *Горалевицъ* получалъ со штофами по *Нагорскому* въ сравненіи съ вѣсовымъ способомъ + 45%, при 0,427% CO_2 т. е. что величина ошибки, при указанныхъ нами измѣненіяхъ, уменьшается въ пять разъ. Отъ употребленія такихъ бутылокъ (2300—2400 к. с.) портативность способа не особенно страдаетъ, такъ какъ 10 такихъ бутылокъ занимаютъ мѣсто 12 штофовъ, а точность опыта, какъ видимъ, значительно увеличивается.

Употребляя такія бутылки, мы брали для баритоваго раствора 3-хъ унцовыя стеклянки, а самый баритъ въ три раза слабѣе предложеннаго *Pettenkofer*'омъ. Поставивъ нѣсколько опытовъ съ такими бутылками по сравненію къ вѣсовому способу, мы получили:

ТАБЛИЦА № 7.

№	Вѣсовой способъ на 1000 ч. возд. прих. CO_2 .	Способъ Нагорскаго при указанныхъ измѣненіяхъ.		Разница между двумя опредѣлен.	Средня разниа между вѣсовымъ способомъ и способ. Нагорскаго.
		I	II		
1	0,583	0,616	0,640	3,8%	+ 7,5%
2	0,865	0,900	0,920	2,2%	+ 5,2%
3	0,506	0,535	0,557	4,1%	+ 7,9%
3	1,601	1,629	1,657	1,7%	+ 2,6%

Основываясь на данныхъ этой таблицы, можно смѣло рекомендовать способъ Нагорскаго, при указанныхъ нами измѣненіяхъ, для практическихъ пѣлей особенно тамъ, гдѣ не требуется при опредѣленіяхъ углекислоты особенной точности. Этотъ способъ благодаря своей простотѣ очень удобенъ для примѣненія въ практикѣ. Мы думаемъ, что благодаря его портативности у насъ появилось не мало работъ по опредѣленію углекислоты воздуха (*Таралевицъ*⁵¹), *Добротворскій*⁵²), *Петалинъ*⁵³), *Покровская*⁵⁰) и др.). Само собой разумеется, что примѣняя бутылки въ 3 литра, мы получимъ еще болѣе точныя данныя.

Наконецъ чтобы доказать, что измѣненія, предложенныя *Нагорскимъ*, составляютъ улучшеніе въ способѣ *Pettenkofer*'а, мы сдѣлали нѣсколько сравнительныхъ опытовъ между способомъ *Нагорскаго* съ большими бутылками (емкостью 6000—6400) и способомъ *Pettenkofer*'а съ одной стороны и вѣсовымъ способомъ съ другой стороны.

Къ бутылки, емкостью 6000—6400 куб. сант. плотно пригонялась резиновая пробка, въ которой дѣлалось отверстіе для стеклянки съ баритомъ. Емкость бутылки точно измѣрялась до черты, показывающей нижнюю грань пробки. Горло стеклянки съ баритомъ плотно входило въ отверстіе пробки бутылки. Для удобства вычисленія лучше брать стеклянку ровно въ 100 куб. сант. Растворъ щавелевой кислоты и барита брали, какъ предложилъ *Pettenkofer*. Титрованіе по *Нагорскому*. Показатель концъ реакціи—фенолфталеинъ.

По способу *Нагорскаго* съ большими бутылками мы получали почти одинаковыя данныя между двумя опредѣленіями, что видно изъ слѣдующей таблицы:

Способъ Нагорскаго.		Разница въ ‰ между двумя опредѣленіями.
I. На 1.600 ч. воздуха прих. CO_2	II. 0, 854	
0, 858	0, 854	0, 46%
1, 008	1, 011	0, 2%
0, 728	0, 732	0, 56%

Затѣмъ этотъ способъ далъ по отношенію къ вѣсовому способу болѣе близкія цифры, чѣмъ способъ *Pettenkofer*'а, что видно изъ таблицы.

ТАБЛИЦА № 8.

Вс. см. на 1000 ч. воздуха прих. CO ₂	Снос Pettenkofer'a.		Снос Нагорского съ бутыл. 6,000.		Средн. разн. веса двух определен	Средн. разн. веса высов. снос. и снос Нагорского
	I	II	I	II		
	Баромет оставлен въ бутылкахъ.		Баромет установлен въ бутылкахъ до утра.			
	на 2 ч.	до утра.				
1,601	1,572 — 2,46%	1,657 + 3,47%	1,628	1,609	1,26%	+1,16%
0,506	0,521 + 2,97%	0,540 + 6,77%	0,511	0,525	2,76%	+2,36%
0,583	0,606 + 3,96%	0,626 +7 0/10%	0,586	0,598	2,0%	+1,56%
0,965	0,998 + 2,33%	—	0,962	0,958	0,46%	—0,56%
1,187	1,206 + 1,66%	—	1,190	1,204	1,16%	+0,86%

Изъ этой таблицы видно, что способъ *Pettenkofer'a* послѣ полного поглощенія угольной кислоты баритомъ, даетъ + 7% при 0,583% CO₂, въ сравненіи съ вѣсовымъ способомъ. Между тѣмъ, какъ по способу *Нагорскаго* получается самый большой плюсъ по отношенію къ вѣсовому въ 2,3% при 0,506% CO₂.

Въ виду этихъ данныхъ точность способа *Нагорскаго* съ большими бутылками не подлежитъ сомнѣнію. Мало того, онъ долженъ быть признанъ какъ наиболѣе точнымъ и наиболѣе простымъ способомъ.

На основаніи всего вышеназложеннаго позволяемъ себѣ сдѣлать слѣдующіе выводы:

1) При переливаніи баритоваго раствора и титрованіи его по способу *Pettenkofer'a*, дается широкая возможность для поглощенія баритомъ CO₂ изъ окружающаго воздуха.

2) Величина ошибки въ данномъ случаѣ не постоянна: она находится въ зависности отъ содержанія CO₂ какъ въ изслѣдуемомъ воздухѣ, такъ и въ воздухѣ, въ которомъ совершается перевѣсиваніе.

3) Въ виду этого способъ *Dalton-Pettenkofer'a*, при совершенномъ поглощеніи CO₂ изслѣдуемаго воздуха баритомъ, даетъ по сравненію съ вѣсовымъ значительныя колебанія въ сторону плюса, достигающія 7% при 0,583% CO₂.

4) Близкія цифры, получаемыя некоторыми изслѣдователями

по способу *Pettenkofer'a* въ сравненіи съ вѣсовымъ, нужно объяснить тѣмъ, что баритомъ не была поглощена вся углекислота изслѣдуемаго воздуха, такъ какъ двухъ часовъ для полного поглощенія CO₂ баритомъ недостаточно. Вслѣдствіе этого тотъ плюсъ, который долженъ былъ получиться, компенсируется отчасти тѣмъ, минусомъ, который вносится неполнымъ поглощеніемъ угольной кислоты баритомъ.

5) Слѣдуетъ признать, что измѣненія, предложенныя *Нагорскимъ*, составляютъ улучшеніе въ способѣ *Pettenkofer'a*, устраняя въ значительной степени возможность указанной выше ошибки.

6) Самымъ точнымъ способомъ въ опредѣленіи CO₂ воздуха титрованіемъ слѣдуетъ считать способъ *Dalton-Pettenkofer — Нагорскаго* съ большими бутылками, емкостью около 6000 куб. с.

7) По этому способу получаются самыя близкія цифры какъ между двумя опредѣленіями такъ и по сравненію съ вѣсовымъ способомъ.

8) Въ тѣхъ случаяхъ, когда не требуется особенной точности, могутъ быть употребляемыя бутылки емкостью въ 2,5—3 литра для опредѣленія CO₂ воздуха по способу *Нагорскаго*, при указаніяхъ нами измѣненіяхъ.

9) Двухъ часовъ для поглощенія всей угольной кислоты изслѣдуемаго воздуха баритомъ далеко недостаточно. Оно совершается только по прошествіи 12 часовъ.

10) Измѣненія въ способѣ *Pettenkofer'a*, предложенныя *Bil'ter'омъ* и *Лебедичевымъ* несомнѣнно улучшаютъ способъ, но при способленіи очень сложны и въ слѣдствіе этого мало практичны.

Литература.

- 1) *C. Brannen*. Annalen der Physik und Chemie 24.
- 2) *Boussingault*. Annalen der Physik und Chemie 10.
- 3) *Schlagintweil*. Annalen der. Physik und Chemie 76.
- 4) *Ch. Méne Comptes rendus* 53.
- 5) *Claesson*. Ber. d. deutch. Chem. Ges. 9.
- 6) *Менделѣевъ*. Основы химіи.
- 7) *Меншуткинъ*. Аналитическая химія.
- 8) *Фаллеп*. Руководство къ гигиеническимъ способамъ измѣд. 1882 г.
- 9) *Эрисманъ*. Курсъ гигиены 1887. Вып. 1 1892.
Его-же Архивъ судебной медицины 1871 г. 4.
- 10) *Горлаевичъ*. Къ вопросу объ опредѣленіи углекислота въ возд.
Врачъ. 8, 91 г.
- 11) *John Dalton*. Mem. of the Lit and Phil. Soc. of Manchest. vol I 1802 г.
- 12) *Hadfield*. Mem. of the Lit. and Phil. soc. of Manch. 6 1830 г.
- 13) *Watson*. Journal für praktische Chemie. 6. 1835 г.
- 14) *Pettenkofer*. Ueber den Luftwechsel in Wohngebäuden Munch 1858.
Его-же. Annalen der Chemie und Pharmacie II 1862 г.
Его-же. Journ. f. pr. Chem. und Pharm. 1885 г.
Его-же. Zeitschrift für Biologie IX
- 15) *Lang und Wolffhügel*. Zeitschrift für Biologie XII.
- 16) *А. П. Добролюминъ*. Гигиена.
- 17) *Дарксъ*. Руквод. къ практической гигиенѣ 1869.
- 18) *Кирхнеръ*. Рукво. къ военной гигиенѣ 1871 г.
- 19) *Нагорскій*. Способъ Pettenkofer'a для количественнаго опредѣленія въ воздухѣ углекислота 1890 г. дис.
- 20) *Biller*. Zeitschrift für Hygiene IX 1890
- 21) *H. Saussure*, Annales de chemie et de physique 1830 44. Bibliothèque universelle 1816 f. vol. I.
- 22) *Fodor*. Hygienische Untersuch. über Luft, Boden und Wasser.

Ею-же. Deutsch. Vierteljahrsschrift für öffentliche Gesundheitspflege 1875 г.

23) *Annuaire de l'Observatoire de Montsouris* p. l'an. 1885—1891 г.

24) *Hesse*. Zeitschrift für Biologie XIII и XIV.

Ею-же. Vierteljahrsschrift für gerichtliche Medicina und öffentliches Sanitätswesen. Bd XXXI, Bd XXXIV, Bd XXXVIII.

25) *Blochmann*. Gesundheitsingenieur 1885 г. № 8; Annalen der Chemie. Bd CCXXXVII.

26) *Uffelmann*. Archiv für Hygiene Bd. VIII 88.

27) *Feldt*. Der Kohlensäuregehalt der Luft in Dorpat bestimmt in den Monaten Februar bis Mai 1887 г.

28) *Fossek* Sitzungsberichte d. Kaiserl. Akad. Wissensch. Ab. II.

29) *Reischl*. Annales de Chemie et de. Physique XXVI.

30) *Ebermayer*. Die Beschaffenheit der Waldluft und die Bedeutung der atmosph. Kohlensäure. 1885 г.

31) *Зинин* и *Ходковс.* Сравнит. опыт отонд. и вентил. казармъ по сист. Амсона и Демау Инженери. журналъ 1863 г. № 5.

32) *Heine*. Annalen der Physik und Chemie 1882 г. 16.

33) *Breiding*. Deutsche Vierteljahrsschrift für öffentliche Gesundheitspflege II 1870 г.

34) *Eilenburg*. Giftige Gase.

35) *Herter*. Zeitschrift f. physiol Chem II 1878 г.

36) *Амбасия*, Врачъ 1888 № 33 и 34.

37) *Angus Smith*. On air and rain.

38) *Hermans*. Archiv für Hygiene 1883 г. I.

39) *Lunge*. Zur frage der Ventilation 1879 г.

40) *Lunge* und *Zeckendorf* Zeitschrift I. angewandte Chemie 1888 г.

42) *Wolpert*. Gesundheitsingenieur 1883 № 7; Centralblatt für allgemeine Gesundheitspflege IV 1885 г.

Ею-же. Eine einfache Luttprüfungs-Methode auf Kohlensäur. etc 1892 г.

42) *Шидловскій Ф. Я.* Протоколъ Засѣд. Общ. Морск. врачей въ Броншт. вл. 17 1880 г. Здоровье. 1882 г. Маргъ. Ebenada XXVII.

Ею-же. Опытъ прижизненна явленна диффузи газомъ черезъ пористая тѣла къ опредѣл. влаги и углекислота въ округ. средѣ. дисс. 1886 г.

Ею-же. Приборъ указывающ. % сод. СО₂ въ возд. Мед. приб. къ Морск. Сборн. 1888 г. декабрь.

43) *Канустин*. Определение углекислота въ воздухѣ посредствомъ спиртнаго раствора фѣдкаго натра и титрования водой. 1879 г. дисс.

44) *Fuchs*. Beiträge zur Untersuchung der Luft auf ihren Kohlensäuregehalt diss. Wirzb. 1889 г.

45) *Nienstädt und Ballo*. Repertor. der analyt. Chem. Bd. VI.

46) *Mascart* Comptes rendus 94.

47) *Berlin-Sans*. Annales d'hygiène publique IX. 83 годъ.

48) *Rosenthal Sitzungsber.* d. phys. med. Societät. z. Erl. 1884.

49) *Добролюбовскій* Воздухъ карабельныхъ трюмовъ съ гигиенической точки зрѣнія дисс. 1887 г.

50) *Покровская*. Вліаніе курн. извъ на заболѣв. орган. дыхан. и зрѣнія Врачъ № 4 и 5 88 г.

51) *Таратонскій*. О вентилаци пассажирскихъ вагоновъ дисс. 1889 г.

52) *Годанскій*. О вліаніи вѣтровъ, условій на выдѣленіе углекислота извъ живыхъ помѣщеній дисс. 1888 г.

53) *Петлянин*. О вредныхъ примѣскахъ къ воздуху жаровыхъ думпиковъ при централн. воздуху, отопленіи дисс. 1884 г.

54) *Толмачевскій*. Количественна опредѣленія углекислота въ воздухѣ вѣкоторыхъ жилыхъ помѣщеній въ С.-Петербургѣ и красносельскомъ лагерѣ

55) *Стефановичъ*. Исслѣдованіе килевой (трюмной) воды дисс. (три опредѣл. СО₂ воздуха надъ килевой водой).

56) *Д. Щербатовъ*. Прилож. къ общ. врачевъ въ Казани 1871.

57) *Китцеръ*. Архивъ Суд. Медии. 1867 т. I.

58) *Селивъ*. Воен. Мед. Журналъ 1872 г. 95.

59) *Kubli*. Untersuchungen über die Wohnungs—Verhältnisse der ärmeren Bevölkerungsklasse etc. дисс. 1867 г. Дерпт.

60) *Керберъ*. Протоко. засѣд. Общ. Морск. врачей въ Кронт. 1873 г. 30 апрѣля.

61) *Виреміеъ*. Вѣстн. суд. медиц. и общ. гиг. 1884 г. III и IV.

62) *Riedel* Lüftung und Heizung von Schul. 1886.

63) *Reingard*. Archiv f. Hygiene 1883 I.

64) *Tschaplowitz*. Zeitschrift für Analytische Chemie 1891 u. III.

65) *Märcker*. Die Landwirtschaftlichen Versuchs—Stationen Bd. XIV.

66) *Нонсъ*. Мед. прибавлен. къ Морск. Сборн. окт. 1892 г.

67) *Масаро*. Chem. Centralblatt Bd. II.

68) *Forsky*. Sitzungs. ber. d. Wien. Acad. mathem. phys. kl. Bd. 74.

69) *Fruchol*. Annal. agronomiques 1877 г. s. 69.

70) *Р. Кюоръ*. Archiv f. Hygiene 1890 г. Bd. XI.

71) *Strohmer*. Zeitschrift für analytische Chemie 1886 Bd. 25.

72) *Лебидицкыъ*. Новое измѣвленіе Дальтона—Петтенкофера способъ опредѣленна угольна кислотъ въ воздухѣ и результаты при помощи его получена Записки Новороссійскаго общества естествоиспытателей томъ XV вѣд. I. Zeitschrift. analytische chemie 1891 г. h. III.

73) *Розенталъ*. Лекціи по общ. и част. гигиенѣ.

74) *Скворцовъ*. Плавъ и способы санитарн. исслѣдованій.

75) *Посадскій*. Практическ. измѣваніенъ. учета углекислота въ воздухѣ при опредѣлен. ея по способу Петтенкоферъ—Наргесаго. 1886 г.

76) *Marquardsen*. Ueber einen neuen Apparat zur Bestimmung der Kohlensäure in der Zimmerluft. 1890 г.

77) *Heimann*. Der Kohlensäuregeh. der Luft in. Dorpat 1888 г.

78) *Frey* Der. Kohlensäure. der. Luft in und bei Dorpat 1889 г.

79) *Клемениъ Винклеръ*. Практич. курсъ объемнаго анализа. Руководство къ изученію титрирнаго метода перев. В. Ижевскаго. 1889 г.

80) *Fresenius*. Zeitschrift f. analyt. Chem. Bd. V.

81) *Mohr*. Lehrbuch der Titrimethode.

82) *F. Schulze* Die Ländwirtschaftlichen Versuchs—Stationen Bd. IX и Bd. XIV.

83) *Männich*. Ueber Bestimmung der Kohlensäure in der Luft und dem-
hierzu von D-r Hesse angegebenen transportablen Apparate. Deutsche mili-
tär. Zeitschrift 1880 r.

84) *M. Grehan* Les poisons de l'air.

85) *Arnould* Nouveaux Elements d'Hygiène.

86) *Gilm.* Sitzungsbericht der Wiener Academie der Wissenschaften Bd. 24.



ПОЛОЖЕНІЯ.

1) Наиболее точнымъ способомъ, при опредѣленія углекислоты воздуха титрованіемъ, нужно признать способъ *Dalton-Pettenkofer-Паворскаго*.

2) Измѣреніе влажности въ крестьянской избѣ въ осенніе мѣсяцы даетъ меньшій процентъ, чѣмъ въ зимніе; въ концѣ же зимы и началѣ весны, въ присутствіи молодыхъ животныхъ въ избѣ, воздухъ совершенно насыщенъ водяными парами.

3) Вредъ отъ присутствія животныхъ въ крестьянской избѣ—громадный. Крестьяне сами сознаютъ это. Земству слѣдовало бы придти на помощь и въ этомъ отношеніи.

4) Поголовный *добровольный* осмотръ сельскаго населенія съ цѣлью опредѣленія распространенія сифилиса возможенъ и всегда встрѣчается со стороны крестьянъ одобрительно. Онъ является самымъ вѣрнымъ критеріумомъ распространенія сифилиса въ данной мѣстности.

5) Креозотъ при леченіи чахотки, особенно въ повышенныхъ и возрастающихъ дозахъ, даетъ относительно хорошіе результаты: уменьшеніе бациллъ въ мокротѣ, улучшение аппетита и прибавленіе въ вѣсѣ тѣла. Чѣмъ

больше переносится такимъ больнымъ креозота, тѣмъ эффектнѣе его дѣйствіе.

6) Гипсовые съемные корсеты по своей простотѣ и легкости могутъ быть съ большою пользою примѣняемы въ земской практикѣ (крестьянской), гдѣ очень часто преимущественно среди дѣтей встрѣчаются искривленія позвоночника. Особенно дѣйствительны они при кифозахъ.



Curriculum vitae.

Иннокентій Михайловичъ Субботинъ, сынъ чиновника, православнаго вѣроисповѣданія, родился въ городѣ Кяхтѣ Забайкальской Области въ 1855 году. Среднее образованіе получилъ въ Иркутской классической гимназій, въ которой и окончилъ курсъ въ 1875 году. Въ этомъ же году поступилъ въ Императорскую Медико-Хирургическую Академію. Пробывъ здѣсь три съ половиною года, перешелъ въ Императорскій Московскій Университетъ, гдѣ и окончилъ курсъ медицинскихъ наукъ въ 1882 году со степенью лекаря и получилъ званіе уѣзднаго врача. Въ 1878 году, будучи студентомъ Медико-Хирургической Академіи, былъ командированъ военнымъ министерствомъ на театръ военныхъ дѣйствій въ Санъ-Стефано въ 74 военно-временный госпиталь на четыре мѣсяца въ качествѣ помощника врача. Съ ноября 1883 года состоитъ земскимъ врачомъ Рязанскаго уѣзда. Въ 1888 году сдалъ экзаменъ на доктора медицины въ Императорской Военно-Медицинской Академіи. Имѣетъ слѣдующія печатныя работы:

1) О леченіи перемежающейся лихорадки мышьякомъ и фарадизаціей селезенки. (Протоколы X съѣзда врачей Рязанской губерніи 1883 г.).

2) Замятка о гипсовых съемных корсетах въ земской практикѣ. (Медицинское Обозрѣніе № 12 1890 г.).

3) Два случая полного отсутствія матки. (Медицинское Обозрѣніе № 1 1889 г.).

4) Рефератъ по секціи акушерства и женскихъ болѣзней IV всероссійскаго съѣзда врачей въ память Н. И. Пирогова. (Врачъ 1891 г. №№ 4, 6, 7).

5) Къ вопросу о санитарномъ состояніи крестьянскихъ избъ въ Рязанскомъ уѣздѣ. (Врачъ № 45, 46 1891 г.).

6) Настоящая работа: «Къ вопросу о количественномъ опредѣленіи углекислоты въ воздухѣ» представлена имъ на соисканіе степени доктора медицины.

БИБЛИОТЕКА
Кафедры Общей Гигиены
1-о Харьковского Медицинскаго Института



