

Изъ Гигіеническаго Института Императорскаго Московскаго Университета.

БИБЛИОТЕКА
Кафедры Общей Гигіены

1-го Харьковскаго Медицинскаго Института

КЪ МЕТОДИКЪ

ОПРЕДЪЛЕНІЯ

РАСТВОРЕННАГО ВЪ ВОДѢ КИСЛОРОДА.

Сравнительная оцѣнка наиболѣе употребительныхъ способовъ опредѣленія раствореннаго въ водѣ кислорода и важнѣйшихъ санитарныхъ критеріевъ загрязненія питьевыхъ водъ.

ДИССЕРТАЦІЯ

НА СТЕПЕНЬ ДОКТОРА МЕДИЦИНЫ

Г. В. ХЛОПИНА.

Москва.

Типографія Окружнаго Штаба.

1896.

Деревен
1986 г.

1762.
V63968

7 - НОЯ 2012

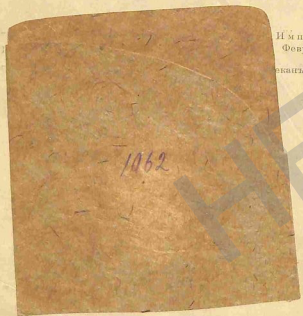
X

IV
52

09-101.0000

1950

1 - ноя 28/2



Императорского
Февраля 1896 года
ванъ П. Клева.

ОГЛАВЛЕНІЕ

	Стр.
Предисловіе	V.
I. Способы получения изъ воды растворенныхъ газовъ и объемный газометрической способъ опредѣленія раствореннаго въ водѣ кислорода	1
II. Опредѣленіе раствореннаго въ водѣ кислорода посредствомъ титрованія (способъ <i>Мора</i> , способъ <i>Шютценбергера</i> и <i>Рислера</i> , способъ <i>Винклера</i>)	27
III. Результаты собственныхъ изслѣдованій и оцѣнка, на основаніи ихъ, способъ опредѣленія раствореннаго въ водѣ кислорода: <i>Винклера</i> , <i>Шютценбергер-Рислера</i> и <i>Морг-Лева</i>	84
IV. Нѣкоторыя данныя для оцѣнки санитарнаго значенія раствореннаго въ водѣ кислорода, окисляемости воды и количества содержащихся въ ней бактерий	147

ПРЕДИСЛОВІЕ.

Предлагаемая работа состоит из двух совершенно самостоятельных частей, хотя и имѣющихъ между собой тѣсную связь.

Первая часть, составляющая центр тяжести всего труда, касается исключительно методики опредѣленія раствореннаго въ водѣ кислорода (главы I, II и III), вторая—содержитъ нѣкоторыя данныя для сравнительной оцѣнки санитарнаго значенія химическихъ и бактериологическихъ критеріевъ загрязненія воды (глава IV). Послѣднія данныя были получены нами раньше первыхъ, а именно въ 1892 году; они дали намъ, между прочимъ, возможность ознакомиться съ недостатками примѣняемыхъ въ санитарной практикѣ способовъ опредѣленія раствореннаго кислорода и убѣдиться въ необходимости подвергнуть эти способы опытной проверкѣ путемъ сравненія ихъ съ такимъ методомъ, точность котораго стояла бы вне сомнѣнія. Такая проверка была особенно своевременна по отношенію къ способу опредѣленія кислорода, предложенному *Винклеромъ*,—способу очень точному, простому и быстрому, но медленному входившему въ санитарную практику только потому, что онъ не былъ никѣмъ подвергнутъ обстоятельной проверкѣ. Самъ *Винклеръ* проверялъ точность своего способа только на опредѣленіи кислорода въ дистиллированной водѣ, а не въ водахъ для питья,

и поэтому вопрос о пригодности его для санитарных исследований оставался открытым.

Полученные нами результаты сравнения способа *Винклера* съ объемнымъ газометрическимъ методомъ *Бунзена*, нужно надѣяться, открыть ему широкое примѣненіе въ санитарной практикѣ, въ которой онъ несомнѣнно въ скоромъ времени вытѣснитъ все другіе способы опредѣленія кислорода.

Помимо указанныхъ объективныхъ причинъ, вызвавшихъ изученіе и проверку способовъ опредѣленія кислорода, мы имѣли еще и другую, личную, цѣль, а именно: познакомиться подъ опытнымъ руководствомъ съ методикой газоваго анализа и такимъ образомъ приобрести новое средство для будущихъ научныхъ исследований въ избранной нами специальности.

Настоящая работа произведена въ Гигиеническомъ Институтѣ Имп. Московскаго Университета въ теченіи 1892, 1894 и 1895 гг., по предложенію и подъ руководствомъ многоуважаемаго проф. *Федора Федоровича Эрнсмана*, которому считаю приятнымъ долгомъ выразить мою глубокую благодарность за указанія и совѣты, значительно облегчавшіе мнѣ выполнение предпринятой работы.

Газометрическія опредѣленія сдѣланы нами въ Физиологическомъ Институтѣ Императорскаго Московскаго Университета. Приношу мою искреннюю благодарность дорогому учителю, проф. *Ивану Михайловичу Сиченову*, за обученіе меня приемамъ газоваго анализа и за дѣятельную помощь въ производствѣ опытовъ, въ которой первое время мнѣ нередко приходилось нуждаться, а также и проф. *Льву Захаровичу Морозову* за ту предупредительность, съ какою онъ предоставлялъ въ мое распоряженіе все, что только требовалось для производствъ моихъ исследований.

Москва.

14 Февраля 1896 года.

Г Хлопинъ.

ГЛАВА I.

Способы получения изъ воды растворенныхъ газовъ и объемный газометрическій способъ опредѣленія раствореннаго въ водѣ кислорода.

Для опредѣленія раствореннаго въ водѣ кислорода существуетъ два главныхъ приема: или опредѣляютъ его газометрически или же прямымъ титрованіемъ въ растворѣ.

Объемный газометрическій способъ, разработанный *Бунзеномъ* и его учениками, въ примѣненіи къ опредѣленію газовъ воды вообще и кислорода въ частности въ свою очередь распадается на двѣ операціи; на выдѣленіе растворенныхъ газовъ изъ воды и на изслѣдованіе ихъ согласно правиламъ газоваго анализа. Для первой операціи—выдѣленія газовъ изъ раствора—прежде всего было примѣнено кипяченіе воды при обыкновенномъ давленіи [*Fremy* (1838 г.), *Morven* (1843 г.), *Levy* и др.].

Изъ приборовъ, основанныхъ на принципѣ кипяченія воды при обыкновенномъ давленіи, наибольшей извѣстностью въ гигиенической практикѣ пользуется приборъ *Тимана* и *Прейссе* ¹⁾, которые видоизмѣнили аппаратъ, предложенный

¹⁾ Berichte der Deutschen chemischen Gesellschaft. XII, (Juli—December) 1879. S. 1768.

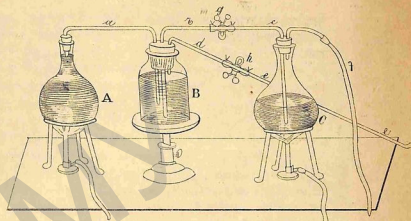
для тѣхъ же цѣлей *Рейхардтомъ*. Какъ видно изъ приложенныхъ рисунковъ (рис. 1 и 2¹⁾), оба прибора чрезвычайно похожи другъ на друга и отличаются одинъ отъ другаго лишь частностями; по этой причинѣ мы подробно опишемъ только одинъ изъ нихъ—приборъ *Тимана* и *Прейссе*.

Приборъ *Тимана* и *Прейссе* (см. рис. 2) состоитъ изъ двухъ колбъ емкостью каждая около литра, изъ которыхъ одна (*A*) назначена для изслѣдуемой воды, а другая (*B*) для 5%-наго рѣдкого натра; эти колбы системой трубокъ соединяются съ газоприемникомъ, который предварительно также наполняется 5%-нымъ рѣдкимъ натромъ. Газы выгоняются изъ воды кипяченіемъ, проходятъ черезъ слабый растворъ рѣдкого натра и надъ нимъ собираются. При этомъ щелочью задерживается вся углекислота и полученная смесь состоитъ только изъ азота и кислорода; она переводится въ эвдиометръ и изслѣдуется по общимъ правиламъ.

Передъ операциею получения газовъ изъ изслѣдуемой воды въ аппаратъ *Тимана* и *Прейссе*, освобождаютъ его отъ воздуха слѣдующимъ образомъ: колба *B* на половину наполняется предварительно прокипяченнымъ 5% рѣдкимъ натромъ, который вдуваніемъ черезъ каучуковую трубку *a* перегоняютъ изъ *B* въ газоприемникъ *C* до тѣхъ поръ, пока щелочь изъ приемника и трубки *кишгед* не вытѣснитъ весь воздухъ; тогда накладываютъ зажимы на каучуки *y* и *d*. Затѣмъ наполняютъ колбу *A* до краевъ дистиллированной водой, затыкаютъ каучуковой пробкой, въ которую вставлена стеклянная трубка *abc* такимъ образомъ, чтобы вода наполнила всю эту трубку, и соединяютъ последнюю каучукомъ съ трубкой *d*; наконецъ съ *a* снимаютъ зажимъ и соединяютъ полость колбы *A* съ газоприем-

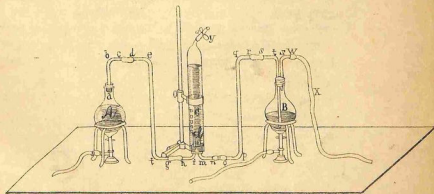
¹⁾ На рисункѣ № 1 приборъ Рейхардта изображенъ въ видоизмѣненіи Кёнига; самъ Рейхардтъ, вмѣсто колбы *C* употребляетъ шпиритогорную бутылку около литра емкости.

Рис. 1¹⁾



Аппаратъ Рейхардта.

Рис. 2¹⁾



Аппаратъ Тимана и Прейссе.

никомъ. Нагрѣвая до легкаго кипѣнія щелочъ въ *B* и кипятя сильно дистиллированную воду въ *A*, выгоняютъ изъ воды и щелочи всѣ растворенныя въ нихъ газы и черезъ трубку *y* выводятъ изъ газопріемника наружу. Когда прекращается вновь выдѣленіе газовъ, то, продолжая поддерживать кипѣніе въ колбѣ *B*, накладываютъ зажимъ на *d*, разъединяютъ колбу *A* съ аппаратомъ и опоражниваютъ ее. Въ такомъ видѣ аппаратъ готовъ для опыта.

Для опредѣленія раствореннаго въ изслѣдуемой водѣ кислорода колбу *A*, предварительно калиброванную, наполняютъ изслѣдуемой водой, затыкаютъ каучуковой пробкой, черезъ которую проходитъ трубка *abc*, при затыканіи пробкой вода наполняетъ всю трубку *abc* и ее соединяютъ съ трубкой *d*, следовательно и, съ газопріемникомъ, какъ было описано выше. Далѣе осторожнымъ нагрѣваніемъ и затѣмъ кипяченіемъ изслѣдуемой воды растворенныя въ ней газы переводятся въ приѣмникъ *C*. При этомъ нужно наблюдать чтобы газы и пары воды не занимали больше половины приѣмника *C* во избѣжаніе перехода газовъ изъ него въ колбу *B*. Черезъ 20 минутъ горьлку изъ-подъ колбы *A* убираютъ. Въслѣдствіе охлажденія содержимаго колбы *A* жидкость изъ *C* и *B* устремляется въ *A* и, если, спустя нѣсколько минутъ послѣ прекращенія нагрѣванія, подъ пробкой колбы *A* окажется значительный пузырькъ газа, то кипяченіе начинаютъ вновь и повторяютъ его до тѣхъ поръ, пока, по охлажденіи, вся колба *A* до самой пробки не наполнится жидкостью; тогда изъ приѣмника *C* газы переводятъ въ эвдиометръ, вдувая черезъ трубку *x* вѣдкій натръ изъ колбы *B* въ газопріемникъ. При описанномъ веденіи опыта, по указанію авторовъ прибора, получается лишь небольшая ошибка отъ того, что въ началѣ опыта незначительныя количества воды переходятъ изъ *A* въ приѣмникъ *C* и въ колбу *B*. Эта ошибка будетъ почти равна нулю, если

содержание приемника *C* имѣть t° около 100°C и трубка, проводящая воду изъ *A* въ *C*, оканчивается въ последнемъ достаточно высоко ¹⁾).

Для проверки описаннаго аппарата *Тиманъ* и *Прейссе* взяли дистиллированную воду, насыщенную воздухомъ. Изъ 870 кб. с. этой воды (насыщенной воздухомъ при 12°C . и 760,5 мм. давления) получено было:

18,6 кб. с. газовой смѣси
къ нимъ прибавлено Н 20 кб. с.

Итого получилось 38,6 кб. с.

Послѣ взрыва осталось. 19,7 » »

Объемъ газовъ уменьшился на 18,9 » »

Слѣдовательно, въ 870 кб. с. воды содержалось кислорода $\frac{18,9}{3} = 6,3$ кб. с., а на 1000 кб. с., воды приходится 7,24 кб. с. кислорода, насыщеннаго водяными парами и измереннаго при 18°C и 761 мм. давления; свѣдя объемъ его къ 0° и 760 мм и вычитя давление водяныхъ паровъ при 18°C ., получимъ, что 1 литръ воды при 12°C . содержалъ 6,66 кб. с. сухого кислорода. Принимая теперь во вниманіе, что вычисленное по *Вунзану* количество кислорода, которое можетъ раствориться въ литръ воды при 12°C ., равняется 6,57 кб. с., мы увидимъ, что полученное только-что приведеннымъ опытомъ число отличается отъ теоретическаго лишь на такую малую величину, которая падаетъ въ предѣлы ошибокъ метода. Основываясь на этомъ опытѣ, *Тиманъ* и *Прейссе* пришли къ заключенію, что аппаратъ ихъ вполне удовлетворяетъ своей цѣли.

Выше было сказано, что только что писанный аппаратъ *Тимана* и *Прейссе* есть видоизмѣненіе прибора *Рейхардта*.

¹⁾ Она оговорена сдѣлана въ *Tiemann-Gärtner's Handbuch der Untersuchung. u. Beurtheilung der Wässer.* 3 Aufl. 1889, S. 281 u 4 Aufl., 1891, S. 302.

Измѣненія, сдѣланныя *Тиманомъ* и *Прейссе* въ приборѣ *Рейхардта*, сводятся къ двумъ пунктамъ: 1) газы собираются надъ ѣдкимъ натромъ, а не надъ кипяченой дистиллированной водой и 2) измѣнена форма газоприемника, чѣмъ облегчается въ значительной мѣрѣ переводъ всего количества газовъ въ эвдиометръ; существеннымъ усовершенствованіемъ въ самомъ ходѣ опредѣленія является предварительное удаленіе газовъ изъ раствора ѣдкаго натра уже въ самомъ приборѣ и нагреваніе щелочи во время опыта.

Венигъ и *Крауцъ* ¹⁾, пользуясь при опредѣленіи раствореннаго въ водѣ кислорода приборомъ *Рейхардта*, указали въ немъ на двѣ причины ошибокъ. Первая причина вызывается тѣмъ, что содержимое колбы *B*—прокипяченная вода у *Рейхардта*—не кипятится во время опыта, поглощаетъ кислородъ изъ воздуха и передаетъ его въ газоприемникъ, вслѣдствіе чего результаты опредѣленія кислорода получаются выше истинныхъ. Прямымъ опытомъ *Венигъ* и *Крауцъ* доказали, что вода, даже послѣ $1\frac{1}{2}$ часоваго кипяченія, содержитъ въ 1 литрѣ нижеслѣдующія количества кислорода:

	Тотчасъ послѣ кипяченія.	Черезъ 2 часа стоянія.	Черезъ 4 часа стоянія.
Темп. воды.	100°C .	58°C .	35°C .
Кислорода.	0,13—0,14 к. с.	1,76 к. с.	2,24 кб. с.

Для устранения этого источника ошибокъ *Венигъ*, во время опыта, поддерживалъ содержимое колбы *B* на точкѣ кипѣнія. При такомъ измѣненіи въ производствѣ опыта, результаты получились значительно ниже предыдущихъ и ближе къ истинн. Разница видна изъ слѣдующаго сопоставленія. Для опыта бралась дистиллированная вода, насы-

¹⁾ Zeitschrift. für analytische Chemie XIX (1880), II, III, s. 260—268.

шенная воздухомъ при 14—15°, въ литрѣ такой воды *Ваннигъ* нашелъ:

	Кубич. сант.		Проценты.	
	N+O	O	O	N
1) Вода въ колбѣ	a) 26,34	8,58	32,58	67,42
<i>В</i> не кипятилась	b) 27,35	8,63	31,56	68,44
	c) 24,50	7,60	31,02	68,98
Въ среднемъ	26,06	8,27	32,05	68,28
2) Колба <i>В</i> кипятилась	a) 21,42	6,89	32,20	67,80
	b) 20,60	6,84	33,21	66,79
	c) 20,80	6,42	31,01	68,99
Въ среднемъ	20,94	6,72	32,13	67,86

Въ виду того, что и послѣднія числа выше теоретическихъ, высчитанныхъ на основаніи Бунзенскихъ коэффициентовъ растворимости газовъ и воздуха въ водѣ, *Кенигъ* и *Крауцъ* сдѣлали 4 опредѣленія N+O, содержащихся въ дистиллированной водѣ, насыщенной воздухомъ при 15—16° С., въ болѣе точномъ аппаратѣ *Якобсена* и *Беренса*¹⁾ и нашли въ среднемъ 22,01 вб. с. газовъ на литрѣ, т. е. опять-таки больше, чѣмъ у *Бунзена* (17,7 вб. с.) и больше, чѣмъ въ аппаратѣ *Рейхардта* (20,94 вб. с.), когда опредѣленіе въ немъ ведется, по *Кенгу*, при кипяченіи воды, надъ которой собираются газы. Въ соотвѣстствіи въ газовой смѣси, полученной въ аппаратѣ *Якобсена* и *Беренса*, *Кенигомъ* не было опредѣлено кислорода и вода насыщалась при 15—16° С., а не при 14—15°, какъ въ предыдущихъ опытахъ съ аппаратомъ *Рейхардта*, такъ что вышеприведенныя цифры не вполнѣ сравнимы между собой: въ дѣйствительности разница

¹⁾ Journale für praktische Chemie. (N. F.) XIX, 409.

между ними для аппарата *Рейхардта* въ сторону минуса еще больше указанной. На основаніи четырехъ вышеприведенныхъ опредѣленій растворенныхъ въ водѣ газовъ, *Кенигъ* и *Крауцъ* считаютъ возможнымъ сдѣлать выводъ, что «вычисленными *Бунзеномъ* коэффициентами поглощенія воздуха дистиллированной водой можно руководиться не при всѣхъ условіяхъ». Этотъ источникъ ошибокъ въ аппаратѣ *Тимана* и *Прейссе* устранить еще до появленія статьи *Кенига*.

Вторымъ источникомъ ошибокъ въ аппаратѣ *Рейхардта* а также и *Тимана* и *Прейссе*, можетъ служить очень близкое расположеніе въ газопремникѣ С конца трубки, приводящей въ приемникъ газы, отъ окончания трубки, черезъ которую притекаетъ изъ колбы *В* вода или щелочъ; вслѣдствіе этой близости пузырьки газа могутъ прямо перескочить изъ одной трубки въ другую и уходить изъ прибора наружу.

Подтверженіе сказаннаго относительно возможности постоянныхъ ошибокъ при работѣ съ аппаратомъ *Тимана* и *Прейссе*, мы находимъ въ работѣ д-ра *Книша* (*Kisch*), вышедшей также изъ лабораторіи *Кенига* и опубликованной въ 1891 году¹⁾. Д-ръ *Книшъ*, насыщая дистиллированную воду воздухомъ при различныхъ температурахъ, получилъ по *Тимань-Бунзеноу* слѣдующія количества газовъ въ литрѣ такой воды:

1) насыщ. воды.	Колпч. N+O.	Колпч. O.	²⁾ 100 вб. объема N+O при 0° и 760 мм.
14° С.	19,53	6,16	31,35
14° С.	20,25	6,28	31,0
14,5 С.	20,10	6,25	31,09
16,5 С.	19,28	6,00	31,12
17,5 С.	18,59	5,64	30,3

Хотя приведенныя данныя очень близко сходятся съ данными *Бунзена*, но д-ръ *Книшъ*, основываясь на новѣйшей

¹⁾ Zeitschrift für angewandte Chemie. 1890, s. 106.

работъ *Виклера* ¹⁾ надъ поглощеніемъ кислорода водою при разныхъ температурахъ, считаетъ ихъ ниже истинныхъ. Очень жаль, что въ работъ д-ра *Каша* не указаны подробности, касающіяся насыщенья воды воздухомъ; поэтому нельзя судить о томъ были ли имъ приняты необходимыя предосторожности, безъ которыхъ полное насыщенье воды воздухомъ становится невозможнымъ.

Резюмируя все связанное объ аппаратъ *Тимана* и *Прейссе*, нужно признать, что съ его помощью получаются результаты, согласныя съ теоретическими величинами, вычисленными по коэффициентамъ растворимости газовъ *Бунзена*. Но такъ какъ въ настоящее время, на основаніи работъ *Дитмара* ²⁾, *Виклера* ³⁾, *Тимофеева* ⁴⁾ и др., данныя *Бунзена* относительно растворимости кислорода въ водѣ слѣдуетъ признать значительно ниже истинныхъ, то и данныя, получаемыя съ помощью аппарата *Тимана* будутъ также ниже истинныхъ. Этотъ фактъ признаютъ и самими авторами въ «Handbuch der Beurteilung der Wässer» и причина его, по ихъ мнѣнію «очевидно заключается въ трудности выпнать изъ воды слѣды воздуха кипяченіемъ» ⁵⁾.

Такимъ образомъ приборъ *Тимана* *Прейссе* для теоретическихъ работъ, напримѣръ для проверки новыхъ методовъ опредѣленія кислорода газометрическимъ способомъ *Бунзена*, слѣдуетъ признать недостаточно точнымъ, но удовлетворительнымъ для практическихъ изслѣдованій. При теоретическихъ работахъ слѣдуетъ пользоваться болѣе совершенными аппаратами, которыхъ предложено нѣсколько.

¹⁾ Ber. der Deutschen Chem. Gesellsch. XXII, 2, S. 1764—1774.

²⁾ «Challenger» Report, v. 1, Pt. 1, p. 160. Взято у Roscoe and Lamt.

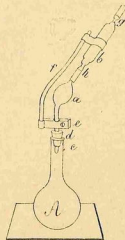
³⁾ Op. cit. Berichte d. Deutsch. Chem. Ges. XXII, s. 1.

⁴⁾ «Физико-химическія изслѣдованія». Харьковъ, 1892 г., стр. 10.

⁵⁾ 1895, s. 328.



Аппаратъ Бунзена.



Аппаратъ Яковсена
и Беренса.

Первый приборъ для получения растворенныхъ въ водѣ газовъ былъ устроенъ *Вунденомъ* и основанъ на принципѣ кипяченія воды при уменьшенномъ давленіи ¹⁾; онъ состоитъ изъ круглодонной колбы *A* (рис. 3), горло которой соединено плотно привязаннымъ каучукомъ съ шаровиднораздутаю трубкой *B*, а послѣдняя—съ болѣе длинной трубкой *C*, служащей газоприемникомъ. Въ каучуковыхъ трубкахъ, соединяющихъ колбу *A* съ первой трубкой *B* и трубку *B* съ *C*, вставлены стеклянныя палочки, играющія роль зажимовъ. На каучукъ *e* накладывается обыкновенный зажимъ. При употребленіи прибора, колба *A* наливается полно изслѣдуемой водою и соединяется съ каучуковою трубкой *a*, имѣющей внутри кранъ и наполненной предварительно прокипяченою водою, и стеклянною трубкой *B*, въ которую также налита нѣсколько воды; соединивъ далѣе съ *B* трубку *C*, запираютъ кранъ *a* и, наклоня приборъ на столю, чтобы вода попала въ раздутіе трубки *B*, кипятить въ немъ воду, пока парами ея не вытѣснится изъ прибора весь воздухъ; послѣ этого накладываютъ зажимъ на *e* и прибору даютъ охладиться. По охлажденіи открываютъ кранъ *a*; вслѣдствіе этого вода въ колбѣ *A* начнетъ кипѣть и выдѣлять растворенные газы въ образовавшуюся въ газоприемникѣ *C* пустоту. Газы окончательно изгоняются изъ воды нагреваніемъ ея не свыше 90° въ теченіе полуторыхъ часовъ; по истеченіи этого времени регулируютъ нагреваніе такъ, чтобы вода дошла какъ разъ до крана *a*, послѣ чего запираютъ его, а также кранъ *d*, находящійся между *B* и газоприемникомъ *C*, и подъ ртутью переводятъ содержимое послѣдняго въ приборъ для газоваго анализа.

Якобсенъ и *Беренсъ* ²⁾ предложили аппаратъ, очень сходный съ предыдущимъ. Этотъ приборъ (рис. 4) состоитъ изъ

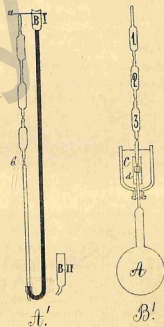
¹⁾ Die Gasometrischen Methoden. 1 u. 2 Aufl. 1857 u. 1877, S. 17—18.

²⁾ Ann. d. Chem. Pharm. 167, 12 u. 13. Рисуюнокъ на особой таблицѣ 1.

трубки *с* — газоприемника, из шарика *а* (Siedekugel), емкостью вдвое больше того объема, на который расширится вода, налитая в колбу *А*, при кипячении ее во время опыта, и колбы *А* (въ 200 куб. с.), калиброванной и назначенной для изслѣдуемой воды. Шарикъ *а* соединяется съ колбой *А* посредствомъ трубки, имѣющей у нижняго конца съ боку отверстие *с*; благодаря такому положенію отверстия, содержащее колбы *А* можетъ по желанію то соединяться, то разъединяться съ шарикомъ *а*, смотря по тому, будетъ ли отверстие *с* внутри пробки, или подъ ней. Опытъ въ описанномъ приборѣ ведется слѣдующимъ образомъ: шарикъ *а* на половину наполняется водой, а отверстие трубки *с* предварительно втягивается въ пробку; колбу *А* наполняютъ изслѣдуемой водой, затыкаютъ пробкой, которую герметически вдавливаютъ въ горло колбы, спустивши отверстие *с* подъ пробку. После этого снова втягиваютъ трубку съ отверстиемъ *с* въ пробку, образуя подъ пробкой небольшую пустоту для выдѣляющихся изъ воды газовъ, кипятятъ воду въ шарикѣ *а* почти до суха, такъ что пары воды выгоняютъ весь воздухъ изъ *а* и трубки *в*, которую въ оттянутомъ мѣстѣ *д* и запаиваютъ. Наполненные такимъ образомъ только парами воды, шарикъ *а* и газоприемникъ *в* соединяютъ съ колбой *А*, опускаютъ отверстие *с* ниже пробки, и колбу *А* нагреваютъ до кипѣнія на водяной банѣ; при этомъ вода, расширившись, наполняетъ почти всю полость шарика *а*, а растворенные въ ней газы будутъ собираться въ газоприемникѣ *в*. Спустя нѣкоторое время нагреваніе смѣняютъ охлажденіемъ; повторяютъ эти операціи 3—4 раза и, зажавши нижній конецъ трубки *в* въ мѣстѣ *д*, отнимаютъ газоприемникъ отъ остальнаго прибора и быстро погружаютъ нижнимъ концомъ въ ртуть. Анализъ газовъ производится въ самомъ газоприемникѣ.

Приборъ *Яковсена* и *Веренса* представляетъ собой почти точную копию съ Бузеновскаго, такъ какъ цѣль авторовъ

Рис. 5^н



Аппаратъ Винклера

заклучалась только въ устраненіи неудобныхъ для работы на корабль во время качки каучуковыхъ зажимовъ *Бурзена*¹⁾. Приборъ очень простъ, но не лишенъ и недостатковъ. Во первыхъ, части его соединяются съ помощью каучуковой трубки, безъ всякой заливки и даже перевязки шнуркомъ, какъ у *Бурзена*, а следовательно не вполне непроницаемы для газовъ; во вторыхъ, выдѣленіе газовъ изъ воды, какъ и въ аппаратъ *Бурзена*, не можетъ быть полнымъ, такъ какъ они выходятъ не въ пустоту, а въ ограниченное и небольшое пространство, наполненное до опыта парами воды.

По всей вѣроятности, указанные недостатки предыдущихъ аппаратовъ заставили *Винклера* построить свой приборъ.

Аппаратъ *Винклера* (рис. 5) состоитъ изъ трехъ главныхъ частей: изъ газоприемника - соединенныхъ между собой трехъ стеклянныхъ шаровъ, выдутыхъ изъ одной стеклянной трубки, каждый въ 50 куб. см.; изъ колбы для изслѣдуемой воды *A* и изъ небольшой ванны *C*.

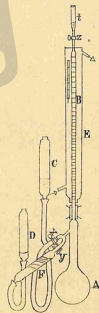
При производствѣ опыта въ аппаратъ *Винклера*, прежде всего освобождаютъ систему шаровъ (рис. 5 *A'*) отъ воздуха съ помощью ртути, налитой въ резервуаръ *B*, который соединяется съ стекляннымъ отросткомъ нижняго шара толстостѣннымъ каучукомъ. Поднимая резервуаръ *B* вверхъ (*A'* положеніе I), наполняютъ систему шаровъ ртутью до тѣхъ поръ, пока ртуть не будетъ вытекать изъ верхняго отверстія трубки *a*, и въ это время трубку *a* закрываютъ. Всегда затѣмъ опускаютъ резервуаръ со ртутью внизъ, пока ртуть въ приборъ спустится до пункта *b*; въ этомъ мѣстѣ трубку также закрываютъ. Такимъ образомъ въ газоприемникъ получаютъ пустоту, снимаютъ съ него каучукъ и разнимаютъ съ резервуаромъ со ртутью. Затѣмъ колбу *A* наполняютъ изслѣ-

¹⁾ Op. cit. s. 12.

дуемой водой, а оттянутый конец ее, съ помощью толстостеннаго каучука *d*, также наполненного водой, плотно соединить съ еще запаяннымъ нижнимъ концемъ газоприемника; когда всѣ части прибора собраны (рис. 5. В'), въ резервуаръ *c* наливается вода на столько, чтобы въ нее былъ погруженъ весь каучукъ *d*; благодаря этому, мѣсто соединенія газоприемника съ колбой будетъ совершенно изолировано отъ окружающаго воздуха. Послѣ этого уже подъ жидкостью и внутри каучука *d* обламывается нижній запаянный конецъ газоприемника и онъ такимъ образомъ соединяется съ полостью колбы *A*. Для изгнанія всѣхъ газовъ изъ воды, содержимое колбы *A* кипятится въ теченіи трехъ часовъ, при чемъ вслѣдствіе расширенія вода поднимается вверхъ по газоприемнику и наполнить почти до верху всѣ три шара, кромѣ верхней части шарика № 1, гдѣ соберутся выдѣлившіеся изъ воды газы. По окончаніи кипяченія колбу *A* охлаждають; при этомъ налитая въ нее вода уменьшается въ объемѣ и освобождаетъ постепенно шары газоприемника, начиная съ верхняго. Какъ только вода освободитъ шаръ № 1, тотчасъ же заплавляютъ трубку, соединяющую его съ шарикомъ вторымъ и отламываютъ отъ остальнаго аппарата. Также поступаютъ съ шаромъ № 2 и № 3. Такимъ образомъ въ газоприемникѣ получаютъ всѣ растворенные въ водѣ газы, переводятъ ихъ подъ ртутью въ эвдиометръ и изслѣдуютъ.

Описанный аппаратъ *Вилклера* значительно точнѣе аппарата *Якобсона* и *Беренса*; онъ состоитъ весь изъ стекла, объемъ газоприемника гораздо больше (150 куб. с.) и въ немъ предварительно образуется пустота, чѣмъ облегчается выдѣленіе газовъ изъ воды. Полученные авторомъ съ помощью этого прибора результаты опредѣленія раствореннаго въ дистиллированной водѣ кислорода дали очень хорошіе результаты.

Рис. 6^{1/2}



Аппаратъ Петтерсона.

Приборъ *Виклера* можно бы признать даже съ теоретической точки зрѣнія вполне совершеннымъ, если бы пустота въ газоприемникъ во время опыта возобновлялась; при описанномъ же устройствѣ полному выдѣленію газовъ изъ воды должно мѣшать напряженіе выдѣлившихся газовъ и паровъ воды. Это напряженіе газовъ ($N+0$), если предположить что колба *A* охладится до 15° С., будетъ равняться приблизительно 78 мм ртутн. Существеннымъ практическимъ неудобствомъ прибора слѣдуетъ признать: его ломкость и то обстоятельство, что приборъ въ сущности служитъ только для одного опыта. Оттягиваніе и запаиваніе влажныхъ изнутри трубокъ представляетъ также нѣкоторые трудности и можетъ служить причиной неудачи опыта. Во всякомъ случаѣ для производства большаго числа анализовъ приборъ *Виклера* не пригоденъ и поэтому совершенно не применимъ въ санитарной практикѣ.

Годомъ позднѣе *Виклера* предложилъ свой приборъ *Петтерсонъ*¹⁾. Этотъ приборъ (рис. 6) служитъ не только для получения растворенныхъ въ водѣ газовъ, но и для ихъ изслѣдованія. Онъ состоитъ изъ колбы *A* для изслѣдуемой воды (около 500 куб. с.); шейка колбы имѣетъ сбоку U-образный отростокъ; короткий конецъ этого отростка каучукомъ соединяется съ резервуаромъ *C*, наполненнымъ водой; другой же, длинный отростокъ, съ раздутіемъ *E*, соединяется съ резервуаромъ *D*, наполненнымъ ртутью; послѣдній придатокъ имѣетъ назначеніе совершенно изолировать изслѣдуемую воду во время кипяченія отъ комнатнаго воздуха. Верхній конецъ шейки колбы *A* соединенъ герметически короткимъ каучукомъ съ измѣрительной трубкой *B*, емкостью въ 48 куб. с., оттянутой наверху въ узкую воронку *t*, отдѣленную отъ самой трубки кра-

¹⁾ Ber. der Deutsch. Chem. Gesellsch. XXII, S. 1434.

номь *S*. Измѣрительная трубка помѣщается въ болѣе широкой трубкѣ—холодильникѣ *E* съ двумя отверстиями: внизу—для притока, а сверху—для оттока воды.

При употребленіи аппарата прежде всего наполняютъ ртутью вполнѣ придатокъ *F* и закрываютъ кранъ *y*; затѣмъ наполняютъ черезъ резервуаръ *C* измѣруемой водой колбу *A* и измѣрительную трубку *B* выше крапа *S* и закрываютъ послѣдній. Послѣ этихъ операций разъединяютъ колбу *A* отъ резервуара съ водой *C* краномъ *x*, открываютъ кранъ *y* и впитываютъ воду въ теченіи 30 минутъ. Бывшіе въ растворѣ газы собираются въ измѣрительной трубкѣ; ихъ охлаждають и измѣряютъ, установивъ на одной высотѣ уровень воды въ резервуарѣ *C* и измѣрительной бюреткѣ *B*; при этомъ отмѣчаютъ t° и давленіе барометра во время опыта. Опредѣленіе кислорода производится щелочнымъ растворомъ прогаллола, который вводится въ бюретку изъ воронки *t*.

Описанный приборъ пригоденъ только для опредѣленія кислорода, но не углекислоты, такъ какъ для вытѣсненія послѣдней измѣруемую воду нельзя подкислять серной кислотой, во избѣжаніе окисленія ртути на счетъ кислорода воды, а следовательно и частичной потери кислорода. Съ помощью своего прибора *Петтерсонъ* сдѣлалъ цѣлый рядъ опредѣленій раствореннаго въ водѣ кислорода при различныхъ температурахъ и получилъ результаты согласные съ данными другихъ авторовъ, работавшихъ съ болѣе сложными и завѣдомочными приборами.

Кромѣ указанныхъ деталейныхъ недостатковъ каждаго изъ описанныхъ приборовъ для выдѣленія растворенныхъ въ водѣ газовъ съ помощью кипяченія при обыкновенномъ или нѣсколько уменьшонномъ давленіи, все они заключаютъ въ себѣ два главныхъ источника ошибокъ: во первыхъ, въ нихъ не достигается полного выдѣленія газовъ, т. е. вода, даже послѣ про-

должительнаго кипяченія, содержитъ еще кислородъ. Выше мы привели опытъ *Кенна*, доказывающій, что послѣ $1\frac{1}{2}$ часового кипяченія дистиллированная вода, имѣя $t^{\circ} 100^{\circ} C$. еще содержитъ отъ 0,13—0,14 куб. с. кислорода въ литрѣ. Позднѣе *К. Вильямъ* и проф. *Рамзай* ¹⁾, наблюдая вліяніе кипяченія на уменьшеніе раствореннаго въ водѣ кислорода, нашли, что послѣ полу-часового кипяченія вода Бристольскаго водопровода содержала еще 2,09 куб. с. кислорода въ 1 литрѣ, а послѣ часового—0,45 куб. с. Мы также сдѣлали подобное опредѣленіе кислорода въ прокипяченной дистиллированной водѣ и нашли, послѣ часового кипяченія (при $100^{\circ} C$.) въ водѣ 0,56 куб. с. кислорода въ 1 литрѣ; въ той же водѣ, охладившейся до $65^{\circ} C$, оказалось—2,34 куб. с., а при $32^{\circ} C$ —уже 3,46 куб. с. кислорода. Второй причиной ошибокъ [✓] является продолжительное кипяченіе воды при высокой температурѣ, во время котораго часть кислорода можетъ уйти на окисленіе органическихъ веществъ или способныхъ окисляться неорганическихъ соединений, всегда имѣющихся въ питьевыхъ водахъ. Послѣдній источникъ ошибокъ отнюдь нельзя игнорировать при опредѣленіи кислорода въ водахъ для питья. *Вунзенъ* принимаетъ его во вниманіе даже при работахъ надъ растворимостью газовъ въ дистиллированной водѣ и совѣтуетъ послѣднюю «тщательно очищать отъ летучихъ органическихъ веществъ, которая часть кислорода могутъ превратитъ въ углекислоту» ²⁾.

Оба указанные недостатка устранены применениемъ для полученія изъ воды растворенныхъ газовъ ртутнаго насоса. Для полученія газовъ крови, физиологи пользовались ртутнымъ насосомъ еще съ начала 60-хъ годовъ; для выдѣленія же раствореннаго кислорода изъ воды, на сколько намъ извѣстно,

¹⁾ Journal of the Chemical Society, 1886 vol. XLIX, Transactions 5751.

²⁾ R. Bunsen, Gasometrische Methoden, Aufl. 2, 1877 s. 222—223.

первый пригвоздил его *Шютценбергер* въ 1873 г. ¹⁾ (а не *Диттмарг*, какъ полагаетъ *Гоппе-Зейлер*), ²⁾ пробѣряя газометрически предложенный имъ способъ титрованія кислорода гидросърыпистымъ натромъ. Затѣмъ ртутными насосами пользовались *Диттмарг* въ 1884 г. ³⁾ *Батарина Вилльямс* и проф. *Рамзай* въ 1886 г. ⁴⁾ и въ 1889 г.—*Роско* и *Лунтъ* ⁵⁾.

Въ 1892 г. *Гоппе-Зейлер* ⁶⁾ предложилъ специальный аппаратъ для получения изъ воды растворенныхъ газовъ, представляющей собою комбинацію выкачивания ихъ съ помощью ртутнаго насоса и кипяченія.

Выкачиваніе растворенныхъ газовъ съ помощью ртутныхъ насосовъ съ одновременнымъ нагреваніемъ воды, въ которой они растворены, въ настоящее время, является наиболее совершеннымъ приемомъ: во 1-хъ, здѣсь вода отдаетъ по частямъ свои газы въ пустоту, которая замѣняется новой до тѣхъ поръ, пока выдѣленіе газовъ даже при нагреваніи совершенно прекратится; во 2-хъ, она нагревается здѣсь очень слабо, т. к. при очень низкомъ давленіи вода бурно кипитъ уже при нагреваніи только на нѣсколько градусовъ выше той температуры, которую она имѣла до изслѣдованія. Существеннымъ практическимъ неудобствомъ работы съ ртутными насосами является медленность операций выкачиванія, а также сравнительная громоздкость, сложность и дороговизна ихъ и ртуть, что дѣлаетъ ртутные насосы мало доступными не только

¹⁾ *Bullet. de la société chimique de Paris.* t. 19, 1873, 152.

²⁾ *Zeitschrift für analyt. Chemie.* 31., 1892, 367.

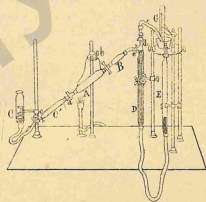
³⁾ Report of the scientific results of the Voyage of H. M. S. Challenger Physics and Chemistry Vol. 1, 1884, plate III. *Bare* y H. Seyler'a (*Zeitschrift für analyt. Chemie* 31, 1892, 367) а у *Roscoe* and *Lant.* *Journal of the Chemical society* 1889, vol. LV, Trans. p. 552.

⁴⁾ *Op. citat. въ Journ. of the Chem. society.* 1886. Trans.

⁵⁾ *Ibid.* 1889. Trans.

⁶⁾ *Op. cit.* *Zeitschrift für analyt. Chemie* 31, 1892.

Рис. 7.^и



Приборъ Гоппе-Зейлера

для отдельных лиц, но и для ~~всех~~ ^{многих} лабораторий. Для устранения последних неудобств *Гонне-Зейлер* придумал более портативный прибор, о котором мы упоминали выше и который заслуживает специального описания. Прибор *Гонне-Зейлера* (см. рис. 7) состоит из широкой трубки для исследуемой воды *A*, емкостью в 250—500 куб. см.; отпущенные концы этой трубки, соединены с помощью толстого резинового каучука (с толщиной стенок в 5—7 мм.), верхний — с трубкой *B*, нижний с *C* и *C*. Трубка *B* в свою очередь соединяется с вертикальной трубкой *D*, нижний конец которой находится в соединении с нижним концом трубки *E*; верхний конец трубки *D* оттянут в два отростка, из которых каждый снабжен хорошо притертыми краями *c* и *d*; боковой отросток соединяет трубку *D* с *B* и *A*, а верхний служит для перевода газов в эвдиометр *G*, погруженный в ртутную ванну *F*.

Все исследование в приборе *Гонне-Зейлера* распадается на три операции: 1) наполнение трубки *A* исследуемой водой, 2) освобождение прибора от воздуха и наконец 3) собственно получение из воды растворенных газов.

Для первой операции аппарат разбирают: трубку *B* разъединяют с *A*, последнюю наполняют снизу ртутью, поднимая вверх по штативу сосуд с ртутью *C*; когда ртуть наполнит всю трубку *A* и верхний каучук, закрывают зажимы *a* и *b*, опускают сосуд *C* и соединяют верхний конец трубки *A* каучуковым сифоном с сосудом с исследуемой водой. Затем открывают сначала верхний кран *b*, а вслед за ним осторожно и нижний кран *a*; ртуть из сосуда *A* при этом потечет обратно в *C*, а в замятый ее сосуд *A* наполнится исследуемой водой; после этого краны *a* и *b* вновь закрывают. Этим оканчивают опе-

НБХ
63968 1982

рацию наполнения прибора изследуемой водой и, соединив трубку *A* с трубкой *B* и остальными частями прибора, переходя къ второй операции — къ освобождению прибора отъ воздуха.

Такъ какъ верхняя часть трубки *D* содержитъ воздухъ, то прежде всего его выгоняютъ черезъ край *d* наружу по трубкѣ *e*, погруженной однимъ концомъ въ ртуть ванны *F*. то поднимая, то опуская другую вертикальную трубку *E*, также наполненную ртутью, и забираютъ край *d*. Опуская вслѣдъ затѣмъ трубку со ртутью *E* болѣе, чѣмъ на высоту барометрическаго столба, образуютъ въ трубкѣ *D* пустоту; открываютъ затѣмъ край *e* и даютъ такимъ образомъ возможность значительной части воздуха изъ *B* перейти въ пустоту трубки *D*, откуда онъ при открытой край *e* выгоняется черезъ *d* и *e* наружу; трубка *B* при этомъ отчасти наполняется ртутью, такъ какъ край *e* остается открытымъ. Операцию выкачивания повторяютъ до тѣхъ поръ, пока изъ трубокъ *B* и *D* будетъ изгнанъ весь воздухъ и обѣ онѣ совершенно наполнятся ртутью.

Наконецъ, помѣщаютъ эдиометръ въ ртутную ванну *F* надъ концемъ трубки *e* и приступаютъ къ третьей операци — изгнанию растворенныхъ въ водѣ газовъ. Прежде всего открываютъ краны *a* и *b*; при этомъ ртуть изъ трубки *B* переливается въ *A*, а вытѣсненная ею вода наполняетъ трубку *B*. Открывъ нижне краны между *A* и *C*, *C* и *C*, опустивши послѣдній сосудъ на столько, чтобы уровень ртути въ немъ былъ на 5—10 сант. ниже сосуда *C*, нагреваютъ воду въ сосудѣ *A* до кипяченія. Такъ какъ, вслѣдствіе пониженія уровня ртути въ сосудѣ *C*, давленіе въ аппаратъ становится меньше атмосфернаго, вода вышгъ легко и выдѣляетъ свои газы въ трубку *B*, вытѣсняя часть ртути обратно въ *C*. Кипяченіе воды въ сосудѣ, одна стѣнка котораго замкнута подвижнымъ столбомъ

ртути, позаимствовано *Гонне-Зейлеромъ* у *Петтерсона* (см. выше рис. и описаніе аппарата *Петтерсона*). Нагрѣваніе идетъ осторожно, не выпуская горѣлки изъ рукъ, но до полного вышгнія всей жидкости. Спустя нѣкоторое время, забираютъ край *b*, сильнымъ опусканіемъ трубки *E* образуютъ значительную пустоту въ *D* и, открывая край *e*, переводятъ выдѣлившіеся газы изъ *B* въ *D*; затѣмъ вновь забираютъ край *C* и, поднимая трубку *E*, переводятъ газы черезъ *d* и *e* въ эдиометръ. Описанную операцию кипяченія и перевода газовъ повторяютъ до тѣхъ поръ, пока совершенно не прекратится выдѣленіе газовъ изъ воды, обыкновенно отъ 6 до 10 разъ, если въ растворѣ были только кислородъ, азотъ и водородъ, и весь опять занимаетъ $\frac{1}{4}$ — $1\frac{1}{2}$ часа времени. Если же въ водѣ содержитсяъ углекислота, то и послѣ кипяченія, повтореннаго 40 разъ, все еще получаютъ пузырьки газа, такъ какъ полное выдѣленіе углекислоты, по опытамъ *Якобсена* и *Петтерсона*, возможно только при подкисленіи воды сѣрной кислотой.

Какъ видно изъ описанія, аппаратъ *Гонне-Зейлера* соединяетъ въ себѣ простоту и портативность приборовъ *Бурзена*, *Вилклера* и др. съ преимуществами ртутныхъ насосовъ. Хотя авторъ не привелъ сравнительныхъ опредѣленій раствореннаго въ водѣ кислорода, сдѣланныхъ въ его аппаратѣ и съ помощью ртутнаго насоса, но на основаніи конструкции прибора можно сказать, что онъ достигаетъ названныхъ авторомъ цѣлей т. е.: во 1-хъ, его можно наполнять изследуемой водой безъ соприкосновенія съ воздухомъ и, во 2-хъ, получать изъ воды растворенные въ ней газы чюдна. Возможно, впрочемъ, что прибору *Гонне-Зейлера* въ известной степени присущъ второй недостатокъ другихъ приборовъ, основанныхъ на кипяченіи воды при уменьшенномъ давленіи, — потеря нѣкотораго количества кислорода вслѣдъ

ствие продолжительного нагревания воды до высокой температуры, так как давление в приборѣ, благодаря малой емкости трубки *B* и незначительному понижению уровня ртути в сосудѣ *C* (всего на 5—10 сант.), не мнотитъ меньше атмосфернаго, а слѣдовательно для нагревания воды до кипѣнія требуется довольно высокая температура.

На основаніи всего вышесказаннаго, мы, при своей работѣ надъ провѣркой способа опредѣленія кислорода по *Винклеру* газометрическимъ способомъ *Бунзена*, не остановились ни на одномъ изъ описанныхъ аппаратовъ для получения растворенныхъ газовъ, а воспользовались ртутнымъ насосомъ, основаннымъ на принципѣ насоса *Гельмгольца* ¹⁾, видоизмѣненнаго въ *физиологической лабораторіи Московскаго Университета*, комбинируя операцію выкачивания газовъ въ пустоту съ одновременнымъ нагреваніемъ изслѣдуемой воды. Приборъ и способъ пользованія имъ будутъ подробно описаны нами ниже, когда пойдетъ рѣчь о провѣркѣ *Винклерова* способа опредѣленія раствореннаго въ водѣ кислорода.

Покончивъ съ описаніемъ и оцѣнкой аппаратовъ, предложенныхъ для получения изъ воды растворенныхъ газовъ, мы переходимъ далѣе къ описанію второй операціи газометрическаго опредѣленія раствореннаго въ водѣ кислорода — къ опредѣленію кислорода уже въ полученной изъ воды газовой смѣси. Отсылая за подробностями техники газоваго анализа къ классическому руководству *Бунзена* ²⁾ и болѣе новымъ руководствамъ *Гейерта* ³⁾, *Винклера* ⁴⁾, *Гемеля* ⁵⁾, мы вмѣстѣ здѣсь въ виду указать ихъ только въ общихъ чер-

¹⁾ R. Gscheidlen. Physiologische Methodik. 1876, s. 429.

²⁾ Bunsen. Gasometrische Methoden. 1877. Aufl. 2.

³⁾ Geppert. Die Gasanalyse und ihre physiologische Anwendung. 1885.

⁴⁾ Winkler. Neue Methoden für Analyse der Gase. 1884.

⁵⁾ W. Hempel. Gasanalytische Methoden. 1890. Aufl. 2.

тахъ, обращая вниманіе главнымъ образомъ на тѣ приемы, которые вызываются интересующимъ насъ частнымъ случаемъ — опредѣленіемъ кислорода въ газовой смѣси, полученной изъ воды.

Газовая смѣсь, полученная изъ воды, состоитъ главнымъ образомъ изъ углекислоты, кислорода и азота; источникомъ углекислоты является преимущественно почвенный воздухъ, а кислородъ и азотъ берутся водой изъ атмосфернаго воздуха, каждый соответственно его коэффициенту растворимости и парциальному давленію при соответствующей температурѣ. Въ извѣстныхъ частныхъ случаяхъ источникомъ раствореннаго въ водѣ кислорода, кромѣ атмосферы, являются также содержащіи хлорофиллъ водныя растенія. Въ очень грязныхъ питьевыхъ водахъ къ перечисленнымъ тремъ составнымъ частямъ могутъ присоединиться еще аммиакъ, слѣды сероводорода и углеводородовъ.

Въ виду того, что нашъ ртутный насосъ не имѣетъ shut-off для выдѣляющихся изъ воды газовъ, находящаяся въ ней углекислота выдѣляется не вполне, и количественное опредѣленіе ея въ полученной смѣси не представляло для насъ интереса; поэтому углекислота удалялась изъ газовой смѣси ѣдкимъ натромъ тотчасъ же послѣ перевода газовъ въ эвдиометръ, а оставшаяся смѣсь измѣрялась и изслѣдовалась по тѣмъ же правиламъ, какъ и воздухъ.

Анализъ газовъ эвдиометрическимъ путемъ производится при измѣняющихся объемахъ, температурѣ и давленіи или на воздухѣ (по *Бунзону*), или въ водной ваннѣ (по *Рейерту*). Въ первомъ случаѣ, объемы газовъ отсчитываются черезъ продолжительные промежутки времени, чтобы газы, собранные въ эвдиометръ, могли принять температуру окружающаго воздуха, которая и записывается вмѣстѣ съ барометрическимъ давленіемъ; во второмъ случаѣ, отсчеты можно дѣлать быстрее,

такъ какъ колебанія температуры воды въ ваннѣ, а вмѣстѣ съ тѣмъ и изслѣдуемыхъ газовъ, незначительны; этимъ очень сокращается ходъ изслѣдованія. Къ сожалѣнію, всѣ другія приспособленія для анализа газовъ по *Геттерту* чрезвычайно дороги, громоздки и сложны.

Для ускоренія хода анализа, различными авторами вмѣстѣ съ авдиометровъ были предложены приборы, въ которыхъ все изслѣдованіе ведется или при одномъ и томъ же давленіи и измѣняющихся объемахъ (*Дойеръ*), или при неизмѣнномъ объемѣ, но разныхъ давленіяхъ (*Геттель*).

Для нашихъ цѣлей мы остановились на анализѣ газовъ по *Бунсену*, такъ какъ точность этого метода не подлежитъ сомнѣнію и ею искушается вполнѣ его обстоятельство. Мы предпочли его видоизмѣненію *Геттерта* потому, что для анализа газовъ по *Бунсену* не требуется очень сложныхъ аппаратов¹⁾.

Опредѣливъ точно въ дѣяніяхъ авдиометра объемъ газовой смѣси (назовемъ его *A*), приступаютъ къ опредѣленію содержащагося въ ней кислорода. Кислородъ опредѣляется по уменьшенію объема первоначальной газовой смѣси послѣ поглощенія его или щелочнымъ растворомъ пирагаллола, фосфоромъ или хлористой вѣдью, или же, по *Бунсену*, взрывомъ съ водородомъ. Примѣненіе пирагаллола, фосфора и вѣди показано въ тѣхъ случаяхъ, гдѣ вмѣстѣ съ кислородомъ нахо-

¹⁾ Когда напечатана глава уже была написана, въ Zeitschr. für Physik. Chemie XVIII, II, 4, s. 365—371, 1895 г. появились статьи М. Шатерникова и И. Свенцова, въ которой авторы предлагаютъ простой и удобный приборъ для газового анализа, основанный на принципѣ Бунзеновскаго абсорбциометра. Аппаратъ, по приведеннымъ аналитическимъ даннымъ, даетъ очень точные результаты при чрезвычайной быстротѣ опредѣленія: весь анализъ ведется въ водной ваннѣ и, если анализируемая смѣсь газовъ состоитъ только изъ углекислоты, азота и водорода, продолжается самое болѣе 1 часъ.

дятся еще другіе горючіе газы; при употребленіи этихъ поглотителей результаты получаются менѣе точные, чѣмъ по способу взрыва въ водородомъ. Причина этого для пирагаллола и фосфора заключается въ томъ, что они при поглощеніи кислорода развиваютъ нѣкоторое количество летучихъ продуктовъ (напр. пирагаллоль—СО).

Опредѣленіе кислорода взрывомъ съ водородомъ есть наиболѣе точный приемъ опредѣленія кислорода; онъ основанъ на томъ фактѣ, что, при соединеніи водорода съ кислородомъ подъ влияніемъ электрической искры, получается вода и происходитъ соответственное уменьшеніе объема изслѣдуемой смѣси. Это уменьшеніе объема вызвано тѣмъ, что при взрывѣ изъ смѣси исчезаетъ на каждый объемъ кислорода 2 объема водорода; следовательно, зная объемъ, на который уменьшилась газовая смѣсь послѣ взрыва, и дѣя ея на 3, легко вычислить объемъ находившагося въ смѣси кислорода²⁾. Необходимый для этихъ цѣлей водородъ долженъ быть совершенно свободенъ отъ кислорода и другихъ примѣсей; поэтому его лучше всего получать или электролитическимъ путемъ, или же изъ химически чистаго цинка и сѣрной кислоты; въ последнемъ случаѣ его еще очищаютъ, пропуская черезъ нѣсколько поглотительныхъ приборовъ съ вѣдой щелочью и азотнокислымъ свинцомъ.

Въ авдиометрѣ, въ которомъ находится измѣренная изслѣдуемая газовая смѣсь *A*, и который въ верхней части имѣетъ впаиванныя платиновые проволоки, вводятъ полученный такимъ путемъ чистый водородъ съ приблизительнымъ расчетомъ, чтобы объемъ его лучше всего въ 3—4 раза (маxim. въ 10 разъ) превышалъ объемъ кислорода, находящагося въ изслѣдуемой смѣси. Для краткости обозначимъ объемъ водо-

²⁾ Bunsen. Op. cit. s. 80.

рода через *B*. Затем, после известного промежутка времени, отсчитывают объем исследуемых газов плюс водород (пусть он будет равен $A + B$), погружают эдиометр на дно ртутной ванны, зажимают каучуковой пробкой, зажимают крѣпко въ зажимѣ, надвѣвают на платиновыя ушки эдиометра концы проволоки от индукционной катушки и взрываютъ. Если взрывъ удался, устанавливают эдиометръ въ то же положеніе, которое онъ занималъ при первоначальномъ отсчетѣ, и отсчитываютъ вновь объемъ находящихся въ немъ газовъ; положимъ, что этотъ объемъ будетъ равенъ *C*. Объемъ *C*, по предыдущему, будетъ меньше, чѣмъ объемъ исследуемыхъ газовъ вмѣстѣ съ водородомъ до взрыва, т. е. меньше $(A + B)$, но онъ не долженъ быть меньше первоначальнаго объема газовой смѣси (*A*), такъ какъ въ послѣднемъ случаѣ является сомнѣніе, достаточно ли было введено водорода для превращенія всего кислорода въ воду. Разница между объемомъ газовъ до взрыва, т. е. $(A + B)$ и послѣ взрыва — *C*, дѣленная на 3, и дастъ искомый объемъ кислорода.

Если взрыва не происходитъ, то это обыкновенно зависитъ отъ двухъ причинъ: или кислорода въ смѣси абсолютно слишкомъ мало, или было введено слишкомъ много водорода и кислорода стало мало относительно. И въ томъ и въ другомъ случаѣ, для полученія взрыва, употребляется одинъ приемъ: въ эдиометръ вводится гремучій газъ, въ количествѣ 40 и не больше 60 объемовъ газовой смѣси. Гремучій газъ получается электролитически въ аппаратѣ, описанномъ у *Вунзена*¹⁾; чистота его должна быть контролирована специальнымъ опытомъ, а именно: вводить въ эдиометръ измѣренный объемъ водорода, насыщеннаго парами воды, прибавляютъ къ нему гремучаго газа и взрываютъ. Если гремучій газъ былъ

¹⁾ Оп. cit. s. 77.

чистъ, то послѣ взрыва онъ нацѣло превратится въ воду и объемъ водорода не измѣнится; если же гремучій газъ не чистъ, то послѣ взрыва получится увеличеніе объема. Такъ какъ опредѣленіе кислорода взрывомъ съ водородомъ, какъ было сказано выше, применимо только въ тѣхъ случаяхъ, когда газовая смѣсь, содержащая кислородъ, не содержитъ какихъ-либо другихъ газовъ, соединяющихся съ кислородомъ подъ вліяніемъ электрической искры, то при опредѣленіи кислорода этимъ способомъ въ газовыхъ смѣсяхъ, полученныхъ изъ загрязненныхъ питьевыхъ водъ, всегда прежде всего удостоверяются въ отсутствіи такихъ газовъ, пропуская черезъ газовую смѣсь электрической искры; если же при этомъ взрыва не происходитъ, то взрываютъ послѣ введенія гремучаго газа. При отсутствіи дѣшающихся опредѣленію газовъ, объемъ газовой смѣси послѣ взрыва не измѣнится.

Дѣленія эдиометровъ и ихъ емкость должны быть проверены калиброванными ртутью съ соблюденіемъ всѣхъ предосторожностей, указанныхъ *Вунзеномъ* и, въ случаѣ необходимости, при расчетахъ должны вводиться соответствующія поправки¹⁾. Такъ какъ въ нашихъ изслѣдованіяхъ газы получались изъ воды, то они уже при самомъ полученіи были насыщены парами воды, а послѣ введенія въ эдиометръ раствора ѣдкого натра для поглощенія углекислоты, насыщенные парами послѣдняго.

Для опредѣленія истинныхъ объемовъ газовъ въ эдиометрѣ, по *Вунзену*, необходимо имѣть слѣдующія данныя: 1) въ дѣленіяхъ эдиометра (т. е. миллиметрахъ) высоту, на которой стоитъ верхній конецъ ртутнаго столба въ эдиометрѣ; 2) уровень ртути въ ваннѣ, или то дѣленіе эдиометра, до котораго послѣдній погруженъ въ ртуть; 3) температуру газовъ и 4) стояніе барометра.

¹⁾ Punsen, op. cit. s. 33 n. folg.

Отсчеты дѣлаются въ катетометръ или подзорную трубку на расстояніи, и такъ какъ верхушка ртутнаго столба въ эвдиометръ оканчивается куполообразной, а не горизонтальной линіей, то при опредѣленіи высоты столба вводится соответствующая поправка на высоту мениска. Для приведенія наблюдаемыхъ объемовъ газовъ къ 0° и 760 мм. давленія (при отсчетѣ по верхушкѣ ртутнаго мениска) пользуются слѣдующей формулой, въ которую входятъ вышеупомянутыя величины:

$$V_1 = \frac{(V+m)(b-b_1-b_2)}{(1+0,00366 \cdot t) \cdot 760} \quad (1).$$

Въ этой формулѣ V_1 означаетъ искомый объемъ газовъ при 0° и 760 мм.; V —отсчитанный въ эвдиометръ объемъ газа; m —удвоенная поправка на менискъ, t —давленіе во время опыта, b_1 —высота ртутнаго столба въ эвдиометрѣ, b_2 —напряжение паровъ воды или ѣдкаго натра при температурѣ опыта; t° —температура, при которой измѣряются объемы газовъ; 0,00366—коэффициентъ расширенія газовъ.

Такъ какъ при нашихъ опредѣленіяхъ для поглощенія углекислоты въ эвдиометръ вводился растворъ ѣдкаго натра, то въ предыдущей формулѣ дѣлались два измѣненія: во 1-хъ, опредѣлялся находящейся надъ ртутью столбикъ ѣдкаго натра; этотъ столбикъ перечислялся по таблицѣ на соответствующій столбъ ртути (y), который и прибавлялся къ высотѣ ртутнаго столба b_1 ; во 2-хъ, объемъ газа въ эвдиометрѣ будетъ равенъ не $V+m$, а $V-a+q-n$, гдѣ a —высотъ столба ѣдкаго натра, отсчитаннаго по верхушкамъ менисковъ ртути и ѣдкаго [натра; q —поправкѣ на менискъ ртути, а n —поправкѣ на менискъ ѣдкаго натра; y —высотъ ртутнаго столбика, соответствующаго столбику ѣдкаго натра (a).

Подставляя эти величины въ предыдущую формулу (1), получимъ:

$$V_1 = \frac{(V-a+q-n)(b-(b_1+y)-b_2)}{(1+0,00366 \cdot t) \cdot 760} \quad (2).$$

Этой формулой мы и пользовались при вычисленіяхъ результатовъ нашихъ анализовъ.

ГЛАВА II.

Способы опредѣленія раствореннаго въ водѣ кислорода посредствомъ титрованія.

Въ замѣтъ очень обстоятельнаго опредѣленія кислорода объемнымъ газометрическимъ путемъ, описаннымъ въ предыдущей главѣ, предложено нѣсколько способовъ болѣе простыхъ и болѣе скорыхъ, основанныхъ на принципѣ титрованія кислорода непосредственно въ той жидкости, въ которой онъ растворенъ.

Въ настоящее время такихъ способовъ имѣется три: 1) способъ *Мора* ¹⁾ съ его видоизмѣненіями, изъ которыхъ отмѣтитъ видоизмѣненіе *Леви* ²⁾; 2) способъ *Шютценбергера* и *Рисслера* ³⁾ и, наконецъ, 3) способъ *В. Вилклера* ⁴⁾.

¹⁾ F. Mohr's Lehrbuch der Chem.-analyt. Titrimethoden. Abth. I. Aufl. 3. s. 211, 1870.

²⁾ Annuaire de l'Observatoire Municipal de Montsouris. 1885—1894.

³⁾ Annal. chim. phys. 4-me série, LXX, 351. Bullet. de la soc. chimique 1873; Comptes Rendus de l'Acad. des sciences 1877. LXXV, 879; Internation. Wissenschaft. Biblioth. Leipzig, 1876, s. 174.

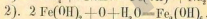
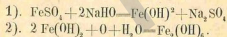
⁴⁾ Bericht d. Deutsch. Chem. Gesell. 1888, XXI, S. 2843 и 1889, s. 1764—1774.

1. Способ Моры.

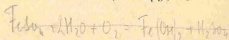
Хотя способ *Моры* в его классической форме нами не подвергался опытной проверке, но мы считаем необходимым изложить его наравне с другими, во 1-х, для того, чтобы яснее выступили те изменения, которые введены в этот способ *Левин* и другими авторами, во 2-х, чтобы привести итоги литературному материалу, касающемуся этого способа и разбросанному в периодических изданиях.

Принцип способа *Моры* для определения растворенного в воде кислорода основан на двух фактах: на очень слабой способности к окислению на счет кислорода солей закиси железа в кислой среде (особенно в присутствии свободной серной кислоты), и, наоборот, на очень сильном свойстве к кислороду закиси железа, если она выделена из закисной соли избытком щелочной, т. е. когда среда, в которой действует кислород на соли закиси железа, не кислой, а щелочной реакции.

Если определенный объем подкисленного раствора сернической закиси железа, установленного по марганцовокислому вали, прилить к определенному объему воды, содержащей в растворенном состоянии кислород, и затѣм прибавить раствора щелочной соли, получится осадок водной закиси железа. Растворяя через известный промежуток времени этот осадок в серной кислоте и вновь титруя железо хамелеоном, находят, что хамелеона идет меньше, чем до опыта т. е. часть закиси железа окислилась в окисл по уравнениям:



Необходимые реактивы. 1) Титрованный раствор щавелевой кислоты — готовится, по *Моры*, нормальный, т. е.



содержащий 63 гр. в литр; 1 куб. с. такого раствора — 0,008 гр. кислорода, или $\frac{0,008}{1,43} = 0,0056$ куб. с. кислорода при 0° и 760 мм. 2) Раствор марганцовокалиевой соли, (который устанавливается по предыдущему раствору щавелевой кислоты), приблизительно в десять раз слабее нормального. 3) Титрованный хамелеонный раствор сернической закиси железа, подкисленный серной кислотой; *Морь* употреблял такой раствор FeSO_4 , что 5 куб. с. его — 8,5 куб. с. хамелеона, указанной крепости. Титр сернической закиси железа проверяется возможно чаще.

Производство опыта. В стеклянку наливают 500 куб. с. испытуемой воды и прибавляют к ней 5 или 10 куб. с. раствора сернической закиси железа; затѣм пропускают через стеклянку сильный ток угольной кислоты, пока ею из стеклянки вытѣснится весь воздух; тогда приливают некоторое количество щелочной соли и стеклянку затыкают хорошо притертой пробкой. Ждут от 10—30 минут, пока осадок отсядет на дно и приливают разведенной серной кислоты до полного растворения осадка и просветления жидкости; последнюю затѣм снова титруют хамелеоном. В позднейших изданиях книги *Моры* «Lehrbuch der Titrir-methode» введены некоторые не существенные дополнения и изменения в описанный ход определения, а именно: вместо раствора сернической закиси железа рекомендуется прибавлять in substantia 0,5—0,7 гр. двойной сернической соли аммония и закиси железа; затѣм, для подкисливания употребляют щелочную соль и наконец дают окислиться не менее 1/2 часа¹⁾.

Расчеты. К 500 куб. с. испытуемой воды прилито 10 куб. с. FeSO_4 , которые соответствуют 17 куб. с. хамелеона; послѣ

¹⁾ Op. cit. Aufl. VI, 1889, S. 255—256.

опыта на обратное титрование сьрнокислота жьлза пошло только 8,85 кб. с. хамелеона, т. е. на 17—8,85—8,15 кб. с. марганцовокислота кали меньше, чьмь до опыта; это количество сьрнокислота закиси жьлза, соответствующее 8,15 кб. с. хамелеона, ушло на поглощение кислорода, растворенного въ 500 кб. с. изьсдуемой воды, сльдовательно на поглощение кислорода, растворенного въ литръ воды, пошло бы 16,3 куб. сант.

Полагая, что 5 кб. с. нормального раствора щавелевой кислоты = 53,8 кб. с. хамелеона, или 1 кб. с. хамелеона = 0,09293 кб. с. нормальной щавелевой кислоты, найдемъ, что 16,3 кб. с. марганцового кали равняются $16,3 \times 0,09293 = 1,5148$ кб. с. нормальной щавелевой кислоты; а такъ какъ 1 кб. с. посльдней соответствуетъ 0,008 гр. кислорода, то 1,5148 кб. с. ея будутъ равны $0,008 \times 1,5148 = 0,01212$ гр. кислорода, или $\frac{0,01212}{0,00143} = 8,475$ кб. с. при 0° и 760 мм. давления. И такъ изьсдуемая вода содержитъ въ литръ 8,475 кб. с. кислорода¹⁾.

Тиманъ и *Прейссе*²⁾, свьряя способъ *Мора* съ другими способами опредьления кислорода, указали на то, что ходъ реакцїи окисленїя закиси жьлза растворенныхъ въ водь кислородомъ, находится въ зависимости отъ времени и температуры и что всего быстрее (но не меньше $\frac{1}{2}$ часа) идетъ реакцїя при 40° С.; затьмъ, они порекомендовали употреблять 10%-ный и прокипяченный растворъ ъдкого натра и приливать его черезъ разьдательную воронку, конецъ которой во время операцїи вливанїя опускается до дна стьлянки.

Сльдующїе опыты *Тимана* и *Прейссе* показываютъ насколько велики ошибки способа *Мора*, если его примьнять

¹⁾ Mohr's Lehrbuch, d. Titrimethode 3 Aufl. 1870.

²⁾ Ber. d. Deutsch. Chem. Gesellsch.: XII, 1879. S. 1783. Tiemann's u. Gartner's Die chem. mikroskopisch—bacteriologische Untersuchung des Wassers 1880.

для опредьления кислорода въ водахъ, имьющихъ различныя температуры:

	t°	0 въ кб. с.		t°	0 въ кб. с.
Вода № 1.	8° С.	0,89.	Вода № 3	10°	3,6
она же . .	37,5°	2,00.	она же . .	37°	4,92
Вода № 2.	3°	1,12.	Въ дьйствиельности		
она же . .	37,5°	3,20.	вода № 3 содержитъ 6,00 кб. с.		

Но и при устраненїи указанного источника ошибокъ, т. е. когда окисленїе ведется не меньше $\frac{1}{2}$ часа и при нагреванїи изьсдуемой воды до 40° С., способъ *Мора*, по *Тиману* и *Прейссе* даетъ результаты значительно ниже истинныхъ, какъ видно изъ сльдующихъ сравнительныхъ данныхъ:

Вода.	По Тиманъ-Бунауену.	По Мору.
№ 1.	6,66	5,21
№ 2.	3,44	2,80
№ 4.	6,32	5,10
№ 5.	2,56	1,12
№ 6.	3,25	2,35
№ 7.	5,81	4,92

На основанїи приведенныхъ опытныхъ данныхъ *Тиманъ* и *Прейссе* пришли къ заключенїю, что «способъ *Мора*, не смотря на его простоту и легкость, нельзя рекомендовать для количественнаго опредьления раствореннаго въ водь кислорода»¹⁾ и этимъ въ значительной мьрь подорвали довьрїе къ этому способу.

Упорнымъ защитникомъ способа *Мора*, въ ньсколько видоизмьненномъ видь, являлся лабораторїя проф. *Кенна*. *Кенниъ* и *Мучль* (Mutschler) еще за два года (1877 г.) до опубликованїя работы *Тимана* и *Прейссе* заявили, что «они

¹⁾ Ber. d. Deutsch. chemisch. Ges. XII. S. 1786. 1879.

считают способ *Мора* за наиболее точный и быстрый в тех случаях, где не желают пользоваться методом *Бунзена* ¹⁾, если применять его в следующем виде: брать воды 900—800 куб. с., приливать 30 куб. с. десятиormalного раствора (39,2 гр. в литр) двойной серовислой соли аммиака и закиси железа; послѣ удаления изъ стклянки съ водой воздуха товомъ угольной кислоты или водорода, вмѣсто бѣднаго натра или кали, прибавить бѣднаго аммиака и, наконецъ, плотно заткнувши каучуковой пробкой, оставлять стоять на 1—2 часа при комнатной температурѣ, встраивая время отъ времени. По истеченіи этого времени оттыкаютъ стклянку, вливаютъ крѣпкой серной кислоты (1 часть H₂SO₄ на 1 часть воды), ждутъ пока растворится осадокъ и титруютъ марганцевокислымъ кали. Въ подтвержденіе высказаннаго мнѣнія авторы къ сожалеанію привели только три сравнительныхъ опредѣленія по *Рейхардтъ-Бунзену* и *Мору*:

По Рейхардтъ-Бунзену. По Мору.

1. Колодезная вода	4 куб. с.	3,7 куб. с.
2. Колодезная вода	4,1 „	4,6 „
3. Тоже	4,8 „	4,7 „

Значеніе приведенныхъ аналитическихъ данныхъ уменьшается однако двумя обстоятельствами: во 1-хъ), авторы въ этой же работѣ нашли по видоизмѣненному способу *Мора* въ водѣ, насыщенной воздухомъ при 17° С., одинъ разъ 15,6 куб. с., а въ другой—11,48 куб. с. кислорода, между тѣмъ какъ по *Бунзену*, при этой температурѣ и 760 мм. давленія, въ литрѣ воды при насыщеніи ея воздухомъ можетъ содержаться только 6,11 куб. с., по *Висслеру*—6,75 куб. с. кислорода. Это обстоятельство было указано *Тиманомъ* и *Прейссе* ²⁾;

¹⁾ Ber. d. Deutsch. Chem. Gesell. X. S. 2020. 1877.

²⁾ См. Op. cit. S. 1789 г.

во 2-хъ), какъ доказалъ позднѣе самъ *Кенигъ* ³⁾, аппаратъ *Рейхардта*, безъ предложеннаго *Кенигомъ* вносѣдствіи существеннаго измѣненія въ ходѣ анализа ²⁾, для количественныхъ опредѣленій растворенныхъ въ водѣ газовъ не пригоденъ, а слѣдовательно и полученная съ его помощью вышесприведенная цифра *Кенига* и *Мучлера*, служащая основой для оцѣнки способа *Мора*, также подлежатъ сомнѣнію.

Не болѣе убѣдительны позднѣйшія данныя *Кенига* и *Крауза* ³⁾, касающіяся способа *Мора* (1880 г.).

Въ 1 литрѣ воды было найдено кислорода (куб. с.):
По Рейхардтъ-Бунзену. По Мору.

1. Дистиллр. вода, насыщенная воздухомъ при 14—16° С.	6,73	10,1
2. Тоже при 14—17	8,37	8,4
3. Она же послѣ 2 ч. насыщ. воздух. просасываніемъ при 14—15° С.	8,27	8,6
4. Тоже насыщалась просасываніемъ въ теченіи 6 ч. при 15° С.	7,56	9,1
5. Тоже взболт. съ вод. при 7—8° С.	8,81	9,7
6. Дождевая вода при 7—8° С.	8,44	9,83
7. Дистил. вода, черезъ котор. долгое		

¹⁾ Zeitschrift für analyt. Chem. 1880. XIX, I, S. 276—280.

²⁾ См. ra. I.

³⁾ Op. cit. p. 276.

	По Рейхардт-Бузену.	По Морю.
время пропускания токи чист. кислор. при 14° С.	21,76	22,96
8. Тоже при 14— 15° С.	—	23,30
9. Колодез. вода при 13—15° С.	4,1	4,6
10. Она же, насы- щен. просас. возд. въ теченіи 4 часовъ	8,45	8,38
11. Колодез. вода отъ F. t° 14—15	4,85	4,23
12. Тоже отъ Kг. 14—15° С.	6,22	5,81
13. Дренажная во- да системы Абеля	8,05	9,30
14. Верхняя вода системы Винцента	8,98	10,0
15. Тоже	8,90	9,7
16. Тоже системы Абеля	9,60	9,7

Авторы, на основаніи только что приведенныхъ данныхъ, пришли къ заключенію, что по способу *Мора* получаются величины больше истинныхъ, они, слѣд., пришли какъ разъ къ противоположнымъ выводамъ, чѣмъ *Тиманъ* и *Прейссе*, между тѣмъ объясненія причинъ этого различія въ результатахъ не дали. А такъ какъ аппаратъ *Рейхардта*, съ которымъ они работали, заключаетъ еще самъ по себѣ значительную ошибку въ сторону плюса, то *Кенигъ* и *Крауцъ* относительно способа *Мора* на этотъ разъ высказываются уже совсѣмъ иначе, чѣмъ было приведено выше: они признаютъ за нимъ только относительную вѣрность; «если по способу *Мора*, пишутъ они,

въ окончательныхъ выводахъ, всегда работать совершенно одинаково, то можно получить относительно вѣрные (richtige), т. е. между собой вполне сравнимые, результаты» ¹⁾.

Для того, чтобы показать, насколько далеки отъ истины вышеприведенныя данныя, полученные по способу *Мора*, достаточно обратить вниманіе на № 1, въ которомъ цифръ *Вунзена* можно придавать значеніе, такъ какъ при работѣ устраниена ошибка въ аппаратъ *Рейхардта* ²⁾; здѣсь результаты по *Морю* превышаютъ таковыя, полученные по *Рейхардт-Бузену*, на 3,37 куб. с. кислорода въ литрѣ; они на 3,06 куб. с. больше данныхъ *Винклера* ³⁾, считая, что дистиллированная вода была насыщена при указанной *Кенигомъ* температурѣ (15°0). То же нужно сказать про данныя подъ № 2, 3, 4,—все они значительно выше теоретически возможныхъ. Остальныя же данныя, полученныя по *Морю* проверять приведенными тутъ же данными *Рейхардт-Бузена* нельзя, такъ какъ послѣднія, какъ доказали авторы, нужно считать ошибочными и далеко выше истинныхъ.

Вслѣдствіе указанной недостаточной доказательности опытовъ, *Кенигу* не удалось опровергнуть мнѣнія *Тимана* и *Прейссе* и возстановить репутацию способа *Мора*.

Однанадцать лѣтъ спустя (1891 г.), однако, вновь изъ «лабораторіи проф. *Кенига*» появляется работа д-ра *Кинша* (*Kisch*) ⁴⁾, въ которой авторъ между прочимъ свѣрилъ способъ *Мора* съ новымъ способомъ *Винклера*, и нашелъ, что оба способа даютъ очень близкіе результаты; результаты, полученныя имъ по способу *Мора*, вѣскольکو больше, чѣмъ по *Винклеру*, но различія, въ среднемъ изъ 11 опредѣлений, не превышаютъ 0,2 куб. с. на литрѣ. При этомъ д-ръ *Киншъ* работалъ въ условіяхъ, указанныхъ *Тиманомъ*, т. е. уно-

¹⁾ Op. cit. S. 270.

²⁾ Op. cit. S. 276.

³⁾ Ber. d. Deutsch. Chem. Ges. XXII, 1778. 1889.

⁴⁾ Zeitschr. für angewandte Chemie. 1891, S. 207.

треблял не фдйй аммиак, а фдйй натрь, и велъ опытъ при 40°С., но самое окисленіе продолжалъ не полчаса, а 1—2 часа, при многократномъ взбалтываніи. На основаніи своего опыта д-ръ *Книш* отмѣчаетъ, что наиболѣе сходные результаты оба способа давалъ тогда, когда опредѣленіе по *Мору* велось при комнатной температурѣ; при нагреваніи же до 40°С. и стравнѣніи въ теченіи 1—2 часовъ получались очень высокіе и неточные результаты ¹⁾. Въ виду того, что способъ *Винклера*, какъ увидимъ ниже, можно назвать очень точнымъ, вышеприведенная работа *Книша* вновь ставитъ на обсужденіе вопросъ о достоинствѣ способа *Мора*.

Сопоставляя все вышесказанное о способѣ *Мора*, мы можемъ высказать соображеніе, что причина несогласія между *Тилманомъ*, съ одной стороны, и *Кенгольмъ* и его ассистентами—съ другой, заключается по всей вѣроятности въ томъ, что при очень продолжительномъ соприкосновеніи закиси желѣза съ водой (напримѣръ, въ теченіи 1—2 часовъ) въ присутствіи фдйаго аммиака—уже при комнатной температурѣ, а въ присутствіи фдйаго натра—при нагреваніи, она не только поглощаетъ весь растворенный въ водѣ кислородъ, но начинаетъ разлагать и самую воду; наоборотъ, при болѣе короткомъ соприкосновеніи (напр. въ 1/2 часа)—даже и при нагреваніи до 40°С.—часть раствореннаго кислорода остается ею не поглощенной. Очень можетъ быть, что, употребляя фдйй натрь, а не аммиакъ, и ведя окисленіе при комнатной температурѣ въ теченіи 1—2 часовъ, какъ совѣтуетъ д-ръ *Книш*, и по способу *Мора* можно получить хорошіе результаты, если будетъ найдено средство точно опредѣлить тотъ моментъ, когда оканчивается поглощеніе раствореннаго кислорода и когда начинается уже вредное дѣйствіе закиси желѣза.

Изъ видоизмѣненій способа *Мора*, мы упомянемъ здѣсь два: видоизмѣненіе *А. Леви* и *М. С. Линоссье*, и подробнѣе

остановимся на первомъ, такъ какъ оно нашло себѣ призмѣненіе въ санитарной практикѣ не только во Франціи, но и у насъ въ Россіи и по этой причинѣ подвергнуто нами опытной проверкѣ.

Въ виду того, что способъ *Леви* обстоятельно описанъ на русскомъ языкѣ въ работѣ д-ра *М. В. Кокина* ¹⁾, мы здѣсь опишемъ его только въ главныхъ чертахъ. Опредѣленіе раствореннаго въ водѣ кислорода по *Леви* ведется въ специальной шпигеткѣ (см. рис. 8), позволяющей производить его безъ соприкосновенія съ воздухомъ; емкость шпигетки, а, слѣдовательно, и объема измѣруемой воды, равняется 100—150 куб. с.: когда шпигетка наполнена водой и конецъ ея опущенъ въ стаканчикъ съ сѣрной кислотой (содержащей 2 куб. с. кислоты, разведенной водой 1 : 1), изъ воронки *A* черезъ край *B*, при открытомъ нижнемъ край *D*, не выпуская въ шпигетку воздуха, вливаютъ 2 куб. с. 10% раствора поташа; затѣмъ промываютъ воронку прокипяченной дистиллированной водой и приливаютъ 3 куб. с. раствора соли *Мора* (31,36 гр. въ 1 литръ); наконецъ, наливаютъ въ воронку 2 куб. с. сѣрной кислоты, указанной крѣпости (1 : 1) и, при закрытомъ нижнемъ край, открываютъ верхній; при этомъ удѣльно болѣе тяжелая сѣрная кислота медленнo стекаетъ въ шпигетку и растворяетъ образовавшійся осадокъ солей желѣза. По раствореніи осадка, жидкость выливается въ стаканъ и титруется хамелеономъ по общимъ правиламъ ²⁾. Реактивы, необходимые для титрованія кислорода по *Леви*—тѣ же самыя, что и при способѣ *Мора*; поэтому приготовленіе ихъ мы не описываемъ. Въ указанныхъ условіяхъ поглощеніе кислорода солью желѣза совершается, по *Леви*, «мгновенно»: «La réaction est instantanée». Эта фраза, при описаніи способа *Леви*, повто-

¹⁾ Опять систематическихъ наблюденій надъ колебаніемъ химическаго и бактериологическаго состава воды Москвы рѣки за 1887—1888 г. 133. Диез. 1889. Москва.

²⁾ Annuaire de l'Observatoire de Montsouris. 1885—1895.

ряется въ Annuaire de Montsouris неизменно изъ года въ годъ, начиная съ 1888 г.; въ первые же четыре года (1884—1887) относительно скорости реакции указанной пить.

При расчётъ изъ объема воды вычитается объемъ реактивовъ (5 куб. с.), такъ какъ вытѣсненная ими вода стекаетъ въ стачанчикъ съ сѣрной кислотой; поэтому растворенный въ ней кислородъ не окисляетъ желѣза и такимъ образомъ ускользаетъ отъ опредѣленія. Авторъ называетъ свой способъ «простымъ, быстрымъ и точнымъ». — Въ 1895 году *Леви* прибавляетъ, что проверка его способа параллельнымъ опредѣленіемъ кислорода въ газовой смѣси, полученной изъ воды съ помощью ртутнаго насоса, еще разъ доказала его применимость для опредѣленія раствореннаго въ водѣ кислорода.

Сравнивая только что описанный способъ *Леви* съ вышеописаннымъ способомъ *Мора* находимъ, что видоизмѣненія *Леви* сводятся: во 1-хъ, къ уменьшенію объема изслѣдуемой воды (150 куб. с. вмѣсто 500 куб. с.); во 2-хъ, къ замѣнѣ ѣдкой щелочи углекислымъ калиемъ; въ 3-хъ, къ чрезвычайному сокращенію времени реакціи между солью желѣза и кислородомъ воды и, въ 4-хъ, къ устройству целесообразнаго портативнаго прибора, позволяющаго вести опредѣленіе безъ доступа атмосфернаго кислорода, не употребляя тока угольной кислоты. Какъ было нами уже указано три года тому назадъ въ предварительномъ сообщеніи ¹⁾, все перечисленные нововведенія въ способъ *Мора*, предложенныя *Леви* (за исключеніемъ только послѣдняго), состоятъ въ сущности въ томъ, что «въ неточный первоначальный методъ введены еще два источника ошибокъ и притомъ такіе, которые устранены—одинъ самимъ *Морамъ* (вліяніе времени соприсоединенія соли *Мора* съ кислородомъ воды), а другой—позднѣйшими изслѣдователями (вліяніе температуры)».

¹⁾ «Врѣчь», 1893 г. № 12

Къ сказанному слѣдуетъ добавить, что уменьшеніе объема изслѣдуемой воды также увеличиваетъ ошибки способа, а примѣненіе вмѣсто ѣдкой щелочи углекислаго калия, образующаго съ солью *Мора* осадокъ не свободной закиси, а закиснаго углекислаго желѣза, уже теоретически разсуждая, должно ослаблять и замедлять поглощеніе кислорода, потому что несомнѣнно углекисное желѣзо имѣетъ меньшую жадность къ окисленію имъ, чѣмъ свободная закись желѣза. По этой причинѣ время реакціи въ способъ *Леви* слѣдовало бы удлиннить сравнительно съ способомъ *Мора*, а не сократить, какъ это сдѣлалъ *Леви*.

Справедливость высказанныхъ соображеній была опытно доказана А. Д. Соколовымъ и мной. Въ замѣткѣ А. Д. Соколова ²⁾ «Источники ошибокъ при опредѣленіи кислорода въ водѣ по способу *Мора*, видоизмѣненному *Леви*», изложены слѣдующія данныя, показывающія, что время соприсоединенія кислорода воды съ солью закиси желѣза и температура изслѣдуемой воды во время опыта оказываютъ несомнѣнное вліяніе на результаты опредѣленія кислорода:

А) Вліяніе времени на результатъ опредѣленія кислорода по *Леви* (въ миллигр. на литръ).

Названія воды.	°Воды по С.	ВРЕМЯ ПОГЛОЩЕНІЯ.					
		1/2 мин.	1 1/2 мин.	3	5	10	20
1. Изъ рѣки Язды среди дня.	20	5,69	6,08	—	—	—	—
2. Она же вечеромъ.	20	5,23	5,62	—	—	—	—
3. Артезианская вода	12	—	4,86	4,95	5,63	—	—
4. Она же.	15	—	5,12	5,46	5,97	—	—
5. Она же.	20	—	—	—	6,91	7,25	—
6. Она же.	20	—	—	—	7,00	7,33	—
7. Она же изъ авариума.	17	—	—	—	5,20	5,20	—
8. Она же.	18	—	—	—	5,20	5,46	5,80
9. Она же.	19	—	—	—	—	5,37	5,63

²⁾ «Врѣчь», 1893 г. Отдельный оттискъ.

В) Вліяніє температури.

(Римські цифри означають часи).

Температура у, в. град.	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.	VIII.	IX.	X.
5	—	—	6,05	—	—	—	—	—	—	—
10	—	—	6,14	—	—	—	—	—	—	—
11	—	5,12	—	—	—	—	—	—	—	—
12,5	—	—	—	5,71	—	—	—	—	—	—
14	—	5,29	—	—	—	—	—	—	—	—
15	5,5	—	—	5,97	—	—	—	—	—	—
16	—	5,54	—	—	—	—	4,95	—	—	—
18	—	—	—	6,31	5,97	5,89	—	—	5,20	—
19	5,89	—	—	—	—	—	—	—	—	—
20	—	—	—	6,57	5,97	—	—	6,91	—	7,25
21,5	—	—	—	—	—	—	5,03	—	—	—
22,5	—	—	—	6,91	5,97	5,89	—	—	—	—
25	5,95	—	—	—	—	—	—	—	—	—
30	—	—	—	—	6,14	—	5,29	—	5,63	—
33	—	—	—	—	—	—	—	—	—	7,61
40	—	—	—	7,0	6,23	—	—	7,76	—	—
42	6,27	—	—	—	—	—	—	—	—	—
45	—	—	—	—	—	—	—	—	5,80	—

Изъ приведенныхъ аналитическихъ данныхъ д-ръ *Соколовъ* дѣлаетъ слѣд. выводы: 1) что «несколько секундъ (по *Леви*) при поглощеніи кислорода удовлетворится никакъ нельзя, но что поглощеніе необходимо вести не менѣе 10 или даже 20 минутъ, да и то еще нельзя быть увѣренными въ точности получаемого результата» и 2) «точность опредѣленія кислорода по способу *Мора-Леви* зависитъ и отъ температуры, при которой это опредѣленіе ведется». Кромѣ того, по его мнѣнію, результаты опредѣленія зависятъ еще и отъ органическихъ веществъ, содержащихся въ водѣ и способныхъ раскислять марганецъ на холоду.

Кромѣ цитированнаго выше заявленія *Леви* относительно проверки его способа сравнимъ съ газометрическимъ опредѣленіемъ кислорода, въ литературѣ нѣтъ ни одной работы, посвященной проверкѣ этого способа съ помощью болѣе точнаго метода, а вмѣстѣ съ тѣмъ нѣтъ и достаточныхъ основаній считать какой-либо изъ результатовъ опредѣленія кислорода, полученныхъ по способу *Леви* при различныхъ условіяхъ опыта, «ближе къ истинному», чѣмъ другой. Пополнить этотъ пробѣлъ необходимо, и мы это сдѣлаемъ въ настоящемъ трудѣ.

Въ болѣе позднихъ видоизмѣненіяхъ способа *Мора* слѣдуетъ отнести методъ *Линоссье* (M. G. Linossier), описанный въ статьѣ «Nouveau procédé de dosage de l'oxygène dissous dans l'eau»¹⁾, по сравнительно малозвѣстный и не примѣнявшийся въ титриметрической практикѣ. *Принципъ* способа — тотъ же, что у *Мора* и заключается въ слѣдующемъ: кислородъ въ щелочномъ растворѣ поглощается виннокаменнокислымъ желѣзомъ, которое прибавляется капля за каплей къ изслѣдуемой водѣ, окрашенной феносафраниномъ. Какъ только свободный кислородъ изъ воды весь исчезнетъ, первая же излишняя капля раствора виннокаменнокислаго желѣза вызоветъ обезцвѣчиваніе жидкости.

Удѣл опредѣленія. Въ полулитровый флаконъ, снабженный въ нижней части стеклянныиъ крапомъ, наливають около 400 куб. с. ртути, затѣмъ 20 куб. с. соды у. в. 36° Beaumé, 20 куб. с. 20% наго раствора Сегнетовой соли, одну или двѣ капли спиртоваго раствора феносафранина¹⁾, полно долинаютъ флаконъ водою и затыкаютъ каучуковою пробой съ двумя

¹⁾ Bulletin de la Société Chimique de Paris. 1891, série 3, t. V, p. 63—66.

¹⁾ Составъ феносафранина— $\text{C}_{20}\text{H}_{16}\text{N}_4\text{O}_4$ онъ получается изъ $[\text{C}_8\text{H}_6(\text{NH}_2)]_2 + 2 \text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$. Съ продажными сафранинами переходъ цвѣта не отстѣпляетъ.

отверстиями такъ, чтобы подъ пробкой не оставалось воздуха. При этомъ содержимое флакона окрасится сафраниномъ въ розовый цвѣтъ. Черезъ одно отверстие пробки пропускается кончикъ Морковской бюретки, а черезъ другой—воронка со стекляннымъ крапомъ или трубка съ длиннооттянутымъ узкимъ нижнимъ концемъ; на верхній конецъ этой трубки надвѣвается каучукъ, просвѣтъ котораго затыкаютъ стеклянной палочкой. Въ бюретку наливаютъ растворъ виннокаменнокислаго желѣза, а воронка или трубочка служатъ для введения въ аппаратъ изслѣдуемой воды, при чемъ длинный кончикъ воронки до крана предварительно наполняется изслѣдуемой водой. Когда приборъ собранъ, при открываніи нижняго крана не должно вытекать ни капли ртути, т. е. приборъ долженъ быть герметически закупоренъ и не долженъ содержать воздуха. Удостоверившись въ этомъ, при открытій нижняго крана, осторожно приливаютъ въ флаконъ изъ бюретки растворъ виннокаменнокислаго желѣза до исчезанія розоваго окрашиванія, причѣмъ изъ нижняго крана вытекаетъ соответственный объемъ ртути ¹⁾).

Теперь аппаратъ готовъ для опредѣленія; въ него, опять таки при открытій нижняго крана, черезъ воронку съ крапомъ вводятъ 50 куб. с. изслѣдуемой воды (при чемъ содержимое флакона окрашивается снова въ розовый цвѣтъ) и, взбалтывая, титруютъ желѣзомъ до исчезанія окраски. Опредѣленіе можно повторять, но различнаго аппарата, не прибавляя ни соды, ни сегнетовой соли, ни сафранина, столько разъ, сколько позволяетъ емкость флакона или точнѣе объемъ палиты ртути. Во всякомъ случаѣ, для точности, каждое опредѣленіе нужно повторять три раза, такъ какъ первое и второе опредѣленіе даютъ иногда результаты ниже истинныхъ.

¹⁾ Аппаратъ, сходный съ описаннымъ, до Лигоссы употребляли М. Вазаръ (Vazari) для опредѣленія кислорода по Мору.

Титръ раствора желѣза долженъ быть установленъ по водѣ, содержащей определенное количество кислорода т. е. взболтанной до насыщанія съ воздухомъ. Если же дѣлать расчетъ результатовъ, какъ въ способѣ *Мора*, по количеству записи желѣза, превращенной кислородомъ воды въ окисъ, то результаты получатся значительно ниже истинныхъ. Нитраты и нитриты не мѣшаютъ опредѣленію.

Лигоссы не приводитъ сравнительныхъ опредѣленій кислорода по своему способу и по какому либо другому, точность котораго была бы вѣсь сомнѣній. Въ литературѣ мы также не нашли никакихъ указаній, позволяющихъ дать ему опытную оцѣнку. По своей простотѣ онъ во всякомъ случаѣ заслуживаетъ вниманія и обстоятельной проверки.

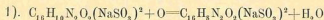
II. Способъ Шютценбергера и Рислера.

Способъ *Шютценбергера* и *Рислера* былъ выработанъ въ началѣ семидесятихъ годовъ (1872—1874) ¹⁾ и быстро вытѣснилъ изъ аналитической практики способъ *Мора*; но начиная съ 80-хъ годовъ различные авторы (*Кенигъ*, *Катарина Вальмъ* и проф. *Рахсай*, *Р. Роско* и *Ж. Луитъ*) подвергли его обстоятельнымъ проверкамъ, которыя дали противорѣчивые результаты и тѣмъ вызвали необходимость теперь вновь пересмотрѣть весь литературный матеріалъ по этому вопросу и, если возможно, опытнымъ путемъ постараться выяснитъ причины несогласныхъ результатовъ, полученныхъ прежними изслѣдователями.

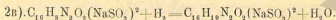
Принципъ способа *Шютценбергера* и *Рислера* предложилъ два приема для опредѣленія раствореннаго въ водѣ кислорода:

¹⁾ Comptes Rendus de l'Academ. Franc. LXXV, p. 879. Bullet. de la société chimique de Paris t. XXIII, p. 444 и 1873. t. XIX, p. 152—156; International. scientif. series 20, 108.

а) прямое титрование его с помощью гидросернистаго натра (NaHS_2O_4 или $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$), пользуясь, въ качестве индикатора, андшоовой смесью (le bleu Courrier), и в) обратное титрование. Последний приемъ основанъ на томъ, что бѣлый дисульфонидговый натръ $[\text{C}_{16}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_2(\text{NaSO}_3)_2]^2$ чрезвычайно легко окисляется раствореннымъ въ водѣ кислородомъ, переходя отчасти въ синее индиго или дисульфонидгокислый натръ $[\text{C}_{16}\text{H}_4\text{N}_2\text{O}_2(\text{NaSO}_3)_2]^2$. Реакція идетъ по уравненію:



Количество полученной т. о. окисленной дисульфосоли индиготина опредѣляется обратнымъ титрованиемъ гидросернистымъ натромъ, который ее восстанавливаетъ опять въ бѣлую соль, согласно уравненіямъ:



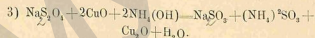
Показателемъ конца реакціи служатъ переходъ синяго цвѣта въ бѣдножелтый и обратно. Описаннымъ образомъ идетъ реакція въ присутствіи небольшихъ количествъ свободной щелочи, но она, по *Шютценбергеру*, еще быстрее происходитъ въ слабокислой средѣ, когда, въ качестве восстановителя, пользуются кислымъ гидросернистокислымъ натромъ (NaHS_2O_4)¹⁾.

На практикѣ, однако, опредѣленіе кислорода по этому способу ведется въ слабощелочномъ растврѣ, такъ какъ кислый гидросернистокислый натръ—соединеніе въ высшей степени

¹⁾ Bull. de la société chimique de Paris. XIX, 152.

не стойкое и растворы его невозможно сохранять даже въ теченіи короткаго промежутка времени.

Крѣпость раствора гидросернистаго натра устанавливается по амміачному раствору серникоислой мѣди, которую онъ восстанавливаетъ сначала въ закись, а при избыткѣ реактива въ металлическую мѣдь, превращаясь самъ въ сернистокислый натръ. Реакція восстановления окиси мѣди среднимъ гидросернистымъ натромъ выражается такимъ образомъ:

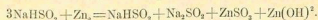


Приготовивъ изъ серникоислой мѣди растворъ определенной крѣпости, по этому уравненію легко вычислить то количество кислорода, которое опредѣленный объемъ приготовленнаго раствора будетъ отдавать на окисленіе известнаго объема гидросернистаго натра. Концемъ реакціи считается обезцвѣчиваніе голубаго раствора амміачной мѣди.

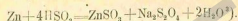
Необходимые реактивы. 1) Амміачный растворъ серникоислой мѣди. *Шютценбергеръ* и *Рислеръ* берутъ 4,46 гр. свѣжеперекристаллизованной серникоислой мѣди ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$), растворяютъ въ прокипяченной дестиллированной водѣ, прибавляютъ въ избыткѣ воднаго амміака и доливаетъ прокипяченной же водой до 1 литра; 10 куб. с. таковаго раствора соответствуютъ 0,0014336 гр. кислорода или 1 куб. с. его при 0°С и 760 мм. давления. Расчетъ наивысшя серникоислой мѣди дѣлается по уравненію (3-ему) такимъ образомъ: двѣ частицы $\text{CuSO}_4 + 5\text{H}_2\text{O}$ при раскисненіи находящейся въ нихъ окиси мѣди въ закись выдѣляютъ одинъ атомъ кислорода, т. е. 498 гр. $\text{CuSO}_4 + 5\text{H}_2\text{O}$ отдадутъ 16 гр. О, если принимать атомный вѣсъ мѣди равнымъ 63; отсюда то количество серникоислой мѣди, которое нужно растворить въ 1-мъ литрѣ воды,

чтобы 10 вб. с. раствора могли отдать 0,0014336 гр. кислорода, определяется по пропорции $16 : 498 = 0,0014336 \cdot 100 : x$; $x = 4,46$ гр.

2) Раствор гидросѣрнистаго натра. Гидросѣрнистая кислота (Acide hydrosulfureux) и ея соли (Hydrosulfites) открыты *Шютценбергом*.¹⁾ и до настоящего времени въ чистомъ видѣ не получены. *Шютценбергеръ* далъ гидросѣрнистой кислотѣ формулу H_2SO_2 , а соли: кисл.— $NaHSO_2$, а средней— Na_2SO_2 . *Бертисенъ*²⁾ же считаетъ болѣе вѣрными такія формулы: $H_2S_2O_4$, $NaHS_2O_4$ и $Na_2S_2O_4$. Соли гидросѣрнистой кислоты получаются возстановленіемъ кислаго сѣрнистокислаго натра ($NaHSO_3$) металлическимъ цинкомъ по уравненію, данному *Шютценбергеромъ*:



Получается такимъ образомъ въ растворъ смѣсь кислаго и нейтральнаго гидросѣрнистокислаго натра, а большая часть $ZnSO_3$ изъ раствора выпадаетъ. *Бертисенъ* для образованія средней соли даетъ такое уравненіе:



Въ действительности реакція значительно сложнее, такъ какъ въ крѣпкихъ растворахъ, кромѣ сѣрнистокислыхъ солей цинка и натра, по *Вальтеру* и *Гертигеру*, образуется еще основная сѣрнистокислая соль цинка, которая съ сѣрнистокислымъ натромъ даетъ двойную соль:



¹⁾ Ann. chim. phys. Série 4-me, LXX, 351.

²⁾ Ber. der Deutschen Gesellsch. XIV, 438.

³⁾ Ibid. s. 440.

⁴⁾ Op. cit. 4 Aufl. 1895, s. 314.

По *Шютценбергеру* гидросѣрнистый натръ готовится такимъ образомъ: стьянку въ 200 вб. с., съ широкимъ горлышкомъ, набиваютъ до пола сѣрученными пластинками цинка; вливаютъ туда, сколько пойдетъ, раствора кислаго сѣрнистокислаго натра ($NaHSO_3$) 10⁶ Ваанне (у. в. 1,0744), закрываютъ стьянку каучуковою пробкой съ отверстиемъ, черезъ которое прежде даютъ выйти воздуху, а затѣмъ затыкаютъ стеклянною палочкой. Черезъ 25—30 минутъ кислый гидросѣрнистокислый натръ готовъ, и, если желаютъ его употребить въ этомъ видѣ, то остается только развести его до двухъ литровъ. Для полученія средняго гидросѣрнистаго натра переливаютъ содержимое флагона въ литровую буталь, на $\frac{2}{3}$ наполненную смѣсью изъ 30 гр. сѣжегашенной извести и 600 вб. с. воды, доводятъ до одного литра, взбалтываютъ и даютъ отстояться; отстоявшаяся жидкость должна имѣть слабощелочную реакцію (а если этого нѣтъ, то добавляютъ еще извести). Затѣмъ, ее сливаютъ съ осадка сифономъ въ двухлитровую буталь, на половину наполненную водой. Полученный т. о. разведенный растворъ средняго гидросѣрнистаго натра ($Na_2S_2O_4$) устанавливается по аммиачному раствору сѣрниокислой мѣди вышеуказанной крѣпости.

3) Растворъ индиго. *Шютценбергеръ* употреблялъ растворъ индигокармина вдвое болѣе слабый, чѣмъ растворъ гидросѣрнистаго натра. «Vu son fort pouvoir colorant, on peut employer des solutions, qui valent la moitié environ de leur volume d'hydrosulfite»¹⁾.

Установка титра гидросѣрнистаго натра и индиго. Наливаютъ 20 вб. с. аммиачнаго раствора сѣрниокислой мѣди въ небольшой сосудъ, погружаютъ въ него оттянутой носикъ Моровской бюретки и, взбалтывая палочкой, быстро прибавляютъ гидро-

¹⁾ Op. cit. p. 156.

сбрынастаго натра до того момента, когда голубой цвѣтъ мѣднаго раствора превратится въ прозрачно-желтый («paraît jaune très-clair»). Для устранения влияния атмосфернаго кислорода, лучше производить титрование въ закрытой стеклянкѣ въ токъ водорода или свѣтлнпаго газа, освобожденнаго отъ кислорода просасыпаніемъ черезъ пемзу, смоченную концентрированнымъ растворомъ гидросѣристаго натра и пирогаллола. При титровании на воздухѣ, на 20 куб. с. мѣднаго раствора гидросѣристаго натра идетъ больше на 0,5 куб. с., чѣмъ при титровании въ токъ водорода, а, слѣдовательно, результаты опредѣленія кислорода будутъ ниже истинныхъ. Если на 20 куб. с. мѣднаго раствора расходуется отъ 20 до 30 куб. с. гидросѣристаго натра, то онъ считается пригоднымъ для опыта. Титръ раствора индикатора устанавливается по гидросѣристу натру, предварительно установленному по раствору аммиачной мѣди. Нѣсколько поздне, наравнѣ съ аммиачнымъ растворомъ мѣди, *Шютценбергеръ* призналъ возможнымъ устанавливать титръ гидросѣристаго натра по водѣ, насыщенной воздухомъ при опредѣленныхъ температурѣ и давленіи, т. е. содержащей известное количество кислорода, которое легко вычислить по коэффициентамъ растворимости газовъ, опредѣленныхъ *Бунзеномъ*.

Ходъ опредѣленія. а) При прямомъ титровании берутъ 1 литръ изслѣдуемой воды въ открытый сосудъ, слабо подквашиваютъ ее аммиачной синью, погружаютъ до дна конецъ бюретки съ гидросѣристымъ натромъ и титруютъ имъ, пока жидкость не обезцвѣтителъ, взбалтывая нижніе слои жидкости мѣшалкой, не трогаящей верхнихъ слоевъ. Ошибка титрования при этомъ показателѣ равняется около 0,5 куб. с. раствора гидросѣристаго натра. — Съ помощью этого способа прямого титрования опредѣлять кислородъ въ токъ водорода нельзя, такъ какъ, вслѣдствіе *диффузіи*, значительная часть его

ускользнула бы отъ опредѣленія: такъ при 9,7 куб. с. кислорода въ литръ воды, опредѣленныхъ газометрически, способъ прямого титрования гидросѣристымъ натромъ въ атмосферѣ водорода давалъ только 8,4 куб. с., хотя во время вливанія воды (100 куб. с.) токъ водорода приостанавливался.

в) Во избежаніе такихъ потерь *Шютценбергеръ* и *Рислеръ* предложили приемъ обратнаго титрования первоначально въ такомъ видѣ: 1) въ Вульфовой стеклянкѣ, наполненную водородомъ, вливался измѣренный объемъ гидросѣристаго натра въ избыткѣ; 2) изслѣдуемую воду приливали къ гидросѣристу натру, а не наоборотъ, какъ это имѣеть мѣсто въ способѣ прямого титрования и 3) оставшіяся неокисленными избытокъ гидросѣристаго натра титруютъ растворомъ индикатора до появленія синяго окрашенія¹⁾.

с) Въ послѣдствіи²⁾ только что описанный способъ обратнаго титрования *Шютценбергеръ* и *Рислеръ* еще нѣсколько видоизмѣнили и въ этой окончательной редакціи онъ и описывается позднѣйшими авторами. Эти измѣненія сводятся къ слѣдующему: въ Вульфому трехгорлую стеклянку вливаютъ 250 куб. с. прокипяченной дистиллированной воды, прибавляютъ изъ одной бюретки раствора индикатора, вытѣсняютъ воздухъ токомъ водорода и приливаютъ изъ другой бюретки растворъ гидросѣристаго натра до обезцвѣченія индиго; затѣмъ черезъ воронку въ боковомъ горлѣ Вульфовой стеклянки вливаютъ опредѣленный объемъ изслѣдуемой воды, при чемъ содержимое стеклянки снова окрасится въ синій цвѣтъ вслѣдствіе окисленія части восстановленнаго индиго въ синее индиго, которое затѣмъ вновь титруютъ гидросѣристымъ натромъ до полного обезцвѣченія. Приборъ, въ которомъ вели опредѣленіе *Шютценбергеръ* и *Рислеръ*, былъ устро-

¹⁾ Comptes Rendus de l'Academie des Sciences 75, p. 879.

²⁾ Internat. Scientif. Series. 20, 108.

ень т. о.: въ среднее горло трехгорлой Вульфовой стьянки, заткнутое каучуковой пробкой съ двумя отверстиями, вставлены концы двух Моровских бюретокъ; через отверстие въ каучуковой пробкѣ одного изъ боковыхъ горлы Вульфовой стьянки вставлена воронка съ краномъ для введенія изслѣдуемой воды (конецъ ея доходить почти до самаго дна стьянки), и ридозъ съ воронкой—трубочка для выхода водорода. Черезъ третье горло вводится водородъ. При такомъ устройствѣ прибора можно вести въ пять опредѣленій безъ доступа кислорода (см. рис. 9, на которомъ приборъ *Шютценбергера* и *Рислера* изображенъ со всѣми позднѣйшими усовершенствованіями).

Сравнительныя опредѣленія кислорода въ водѣ изъ подъ лабораторнаго крана въ Сорбоннѣ по газометрическому способу и гидросѣринистымъ натромъ, по способу прямого титрованія (а) и обратнаго (в), дали *Шютценбергеру* и *Рислеру* слѣдующіе результаты.

Въ литрѣ воды содержалось
кислорода въ куб. с.:

	I.	II.	III.
По газометрическому способу . . .	9,6;	9,6;	9,8.
По Шютценбергеру и Рислеру . . .	4,8;	4,8;	4,9.

Какъ видно, по послѣднему способу было найдено ровно въ два раза меньше, чѣмъ по первому. *Шютценбергеръ* и *Рислеръ* объяснили это обстоятельство тѣмъ, что восстановление мѣди и окисленіе гидросѣринистаго натра идетъ иначе, чѣмъ было указано выше, такъ что 10 куб. с. раствора сѣрно-кислой мѣди, съ содержаніемъ 4,46 гр. соли въ литрѣ, соотвѣтствуютъ не 1 куб. с. кислорода, а 2 куб. с. Названные изслѣдователи предположили, что реакція окисленія гидросѣринистаго натра идетъ по уравненію: $2(\text{NaHSO}_2) + \text{O} = \text{H}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$, т. е. каждая частица окиси мѣди окисляется не одну,

а двѣ частицы гидросѣринистаго натра, превращая его въ соль кислоты изъ ряда тиоиновыхъ ¹⁾).

По этой причинѣ *Шютценбергеръ* и *Рислеръ* вышеуказанные результаты опредѣленія кислорода по ихъ способу умножаютъ на два и такимъ образомъ получаютъ полное сходство съ газометрическимъ опредѣленіемъ. На этомъ же основаніи и *Жерарденъ* результаты своихъ опредѣленій кислорода въ рѣкѣ Сенъ и въ дождевой водѣ также увеличивалъ въ два раза ²⁾. Позднѣе, когда несомнѣнно выяснилось, что кислый гидросѣринистый натръ окисляется окисью мѣди не въ тиоино-вый, а въ кислый сѣринистокислый натръ, какъ и было указано въ началѣ статьи *Шютценбергеромъ* и *Рислеромъ*, изслѣдователи дали другое толкованіе только что указаннымъ фактамъ, а именно предположили, что при титрованіи кислорода гидросѣринистымъ натромъ, на холоду, на окисленіе его идетъ половина кислорода, другая же половина окисляетъ воду въ перекись водорода и такимъ образомъ отъ опредѣленія ускользаетъ. Принявши реакціями имъ однако открыты въ этихъ условіяхъ перекиси водорода не удалось; въ пользу своего предположенія они истолковали тотъ фактъ, что обезцвѣченная уже гидросульфитомъ вода при нагреваніи ея до 40° вновь синѣетъ до тѣхъ поръ, пока не будетъ прибавлено въ два раза больше гидросульфита, чѣмъ при титрованіи на холоду ³⁾.

Способъ *Шютценбергера* и *Рислера* подвергся неоднократной проверкѣ и детальной разработкѣ, такъ что создалась относительно его цѣлая литература. Для удобства обозрѣнія этой литературы мы раздѣлимъ ее на двѣ группы:

¹⁾ Die Gährungserscheinungen. Leipzig 1876, s. 126—128.

²⁾ Comptes Rendus. LXXV, p. 1713, и Bullet. de la Soc. chim. 1873, XIX, p. 208.

³⁾ Comptes Rendus. LXXVI, 440.

въ первой отнесемъ статьи тѣхъ авторовъ, которые высказались за способъ *Шютценбергера* и *Рислера*, а во второй группѣ—авторовъ—противниковъ этого способа; это дѣлание тѣмъ удобно, что оно почти совпадаетъ и съ хронологическимъ порядкомъ появления работъ.

Къ первой группѣ мы отнесемъ изслѣдованія: а) *Мора* (1873 г.) «Messung freien sauerstoffs»¹⁾; б) *Тимани* и *Прейссе*²⁾ (1877 г. и 1879 г.); одна изъ ихъ работъ: «Ueber die quantitative Bestimmung des im Wasser gelösten Sauerstoffs» (1879 г.) вошла дѣлькомъ въ 3-е издание руководства *Тимана* и *Гертнера*³⁾ и, съ нѣкоторыми дополненіями, появляется также и въ позднѣйшихъ изданіяхъ этого труда. Работѣ *Тимана* и *Прейссе* способъ *Шютценбергера* и *Рислера* обязанъ своимъ распространеніемъ въ Германіи, а черезъ нее и у насъ въ Россіи; в) изслѣдованіе *Вертинсена* «Das hydroschwefligea Natron und seine Verwendung zur quantitativen Bestimmung des Kupfers, des Indigos und anderer Farbstoffe»; д) *Вертинсена* и *Дрюса* (Drews): «Ueber die Titerstellung des Hydrosulfit mittelst Indigoearmin, und die quantitative Bestimmung des Indigos mittelst Hydrosulfit»⁴⁾, и е) *Катарини Вильямса* и профессора *В. Раззай*: The Estimation of Free Oxygen in Water⁵⁾.

Во второй группѣ мы причисляемъ дѣльный рядъ работъ, вышедшихъ изъ лабораторіи проф. *Кенига*, именно: а) *Кенигъ* и *Муллеръ*: «Ueber die Bestimmung des im Wasser gelösten freien Sauerstoffs und den Sauerstoffgehalt des Brunnenwassers»

¹⁾ Zeitschrift für analyt. Chemie. 1873, p. 138.

²⁾ Ber. der Deutschen Chem. Gesellschaft, № 13. 1877, s. 1282 u. XII, s. 1774, 1788.

³⁾ Dritte Aufl. 1889. Die chemische und mikroskopisch-bacteriologische Untersuchung des Wassers.

⁴⁾ Bericht. der Deutschen Chem. Gesellsch. XIV 2217 u. 2283.

⁵⁾ Journal of the Chem. Society. 1886. v. XLIX. Trans. 751.

(1877 г.)¹⁾; б) *Кенигъ*: «Zur quantitativen Bestimmung des im Wasser gelösten Sauerstoffs (1880)²⁾; затѣмъ в) *Кенигъ* и *Краузе*: «Ueber Bestimmung des freien im Wasser gelösten Sauerstoffs»(1880)³⁾; д) *Кенигъ*: Die Schützeberger'sche Methode der Sauerstoffsbestimmung (1891)⁴⁾; е) *Краузе*: «Zur Bestimmung des im Wasser gelösten Sauerstoffs»⁵⁾, и ф) изслѣдованіе *Роско* и *Луита* (1889): «On Schützenbergers Process for the Estimation of Dissolved Oxygen in Water»⁶⁾.

Первая группа критическихъ работъ, касающихся способа *Шютценбергера* и *Рислера*, начинается статьей *Мора*, въ которой онъ для установки титра гидросѣрнистаго натра. вмѣстѣ амміачнаго раствора сѣрнокислой мѣди, рекомендуетъ жезельно-амміачные квасцы (8,615 гр. на литръ) или подуторохлористое желѣзо, а индикаторомъ—роданістый калий. При этомъ онъ указалъ, что сѣрводородъ, сѣрнистая кислота, пентаоксиновая кислота и сѣрноватистокислый натръ не восстанавливаютъ синяго индиги и потому не мѣшаютъ восстанавливающему дѣйствию гидросѣрнистаго натра; растворъ послѣдняго *Моръ* рекомендуетъ хранить подъ слоемъ бензола.

Въ своихъ изслѣдованіяхъ, касающихся способа *Шютценбергера-Рислера*, *Тимани* и *Прейссе* подвергли проверкѣ и разработкѣ только ту его разновидность, при которой вода приливается къ избытку восстановленнаго бѣлаго индиги и окисленная на счетъ кислорода воды часть бѣлаго индиги въ синее обратнo титруется гидросѣрнистыми натромъ. Прежде всего они сдѣлали болѣе точныя указанія относительно при-

¹⁾ Bericht. der Deutschen Chem. Gesellsch. X, 2017.

²⁾ Ibid. XIII, 154.

³⁾ Zeitschrift für analyt. Chemie. 1880, XIX, 259.

⁴⁾ Zeitschrift f. angewandte Chemie. 1891. 108.

⁵⁾ Ibid. s. 105.

⁶⁾ Journal of the Chem. Society, 1889. vol. LX, Trans. p. 552.

готовления реактивов, а затѣмъ и самаго хода опредѣленія; эти указанія сводятся къ слѣдующему:

1) Аммиачный растворъ мѣди, для установки титра гидро-сѣрнистаго натра, по *Тиману* и *Преиссе*, готовится такимъ образомъ: свѣжеперекристаллизованную сѣрниокслую мѣдь просушиваютъ между фильтровальной бумагой и отвѣшиваютъ 4,469 гр.; растворяютъ навѣску въ 100 кб. с. прокипяченной дистиллированной воды, прибавляютъ въ избытокъ воднаго аммиака и разводятъ до 1 литра; 10 кб. с. такого раствора будутъ соответствовать 1 кб. с. кислорода. Разница въ навѣскѣ сѣрниокслы мѣди—4,469 гр. на литръ вмѣсто 4,46, по *Шютценбергеру*,—обуславливается другимъ атомнымъ вѣсомъ мѣди, который *Тиманъ* и *Преиссе* принимаютъ за 63,5, а *Шютценбергеръ*, какъ было указано, за 63.

2) Растворъ средняго гидро-сѣрнистаго натра ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$) авторы рекомендуютъ готовить изъ насыщеннаго раствора кислаго сѣрнистокислаго натра у. в. 1,25, взбалтывая его, въ теченіи 5—10 минутъ, съ цинковою пылью при охлажденіи; по охлажденіи разводятъ полученную такимъ образомъ смѣсь гидро-сѣрнисто-кислыхъ солей десятикратнымъ количествомъ дистиллированной воды; быстро снимаютъ съ образовавшагося осадка въ хорошо закупоривающуюся бутылку, въ которую при взбалтываніи прибавляютъ гашеной извести до тѣхъ поръ, пока жидкость не приметъ слабую, но ясно щелочную реакцію; наконецъ, отстоявшуюся жидкость быстро фильтруютъ чрезъ складчатый фильтръ въ маленькія стеклянки (около 150 кб. с.), навѣшиваютъ ихъ совершенно точно, затыкаютъ хорошо притертыми стеклянными пробками и сохраняютъ въ темномъ мѣстѣ. Растворъ гидро-сѣрнистаго натра долженъ быть такой крѣпости, чтобы 5—6 кб. с. его соответствовали 10 кб. с. сѣрниокслы мѣди или 1-му кб. с. кислорода. На непригодность болѣе слабыхъ растворовъ гидро-сѣрнистаго

натра, между прочимъ, уже въ 1876 году было указано однимъ русскимъ изслѣдователемъ—д-ромъ *Езерскимъ*¹⁾, а сохранять ихъ въ маленькихъ стеклянкахъ было рекомендовано впервые *Жерарденомъ*²⁾.

3) Для приготовления раствора индиги берется 100 граммъ. продажной индигокарминъ-пасты или соответствующее количество сухого индигокармина (продажнаго « индиготина ») и растворяютъ въ 2-хъ литрахъ воды. Въ послѣднемъ изданіи книги *Тимана* и *Гертнера*: «Handbuch der Untersuchung und Beurtheilung der Wässer» рекомендуется брать на 2 литра воды 100 граммъ « продажнаго индиготина » вмѣсто пасты³⁾. Очевидно, что здѣсь вкралась неогворенная опечатка, такъ какъ изъ 100 гр. сухого индиготина получится насыщенный растворъ, для употребленія непригодный. Растворъ индиги приблизительно долженъ быть такой концентраціи, чтобы опредѣленный объемъ его обезцвѣчивался равнымъ объемомъ гидро-сѣрнистаго натра, или былъ бы еще нѣсколько слабѣе.

Въ самомъ ходѣ опредѣленія *Тиманомъ* и *Преиссе* сдѣланы слѣдующія измѣненія: 1) титрованіе ведется при нагреваніи до 40—45°С., а не при комнатной температурѣ, чтобы избѣгать ошибки, могущей произойти вслѣдствіе образованія перекиси водорода. По этой причинѣ Вульфова стеклянка, въ которой опредѣляютъ кислородъ, ставится въ фарфоровую чашку съ водой, нагреваемую горькой, и черезъ одно изъ боковыхъ отверстій ея вставляется термометръ для измѣренія температуры содержимаго аппарата во время опыта; 2) изслѣдуемой воды берется не 50—100 кб. с., а 250 кб. с., и индиговаго раствора на это количество воды употребляется 30—40 кб. с., и 3) установка титра гидро-сѣрнистаго натра по аммиачной мѣди производится въ трехгорлой Вульфовой

¹⁾ Наимѣе употребительные способы отъѣлки загрязненія водъ. С.-Петербургъ, 1876 г. Двѣс.

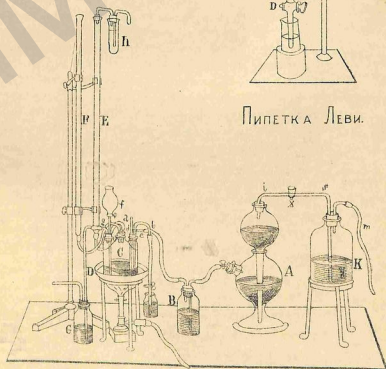
²⁾ Annales d'hygiène publ. et de médecine légale 1875. Janvier et Avril.

³⁾ 1895. Aufl. 4. S. 319.

стлянкѣ, емкостью въ 200 куб. с., при комнатной температурѣ, и также въ токѣ водорода, который получается въ аппаратѣ *Винна* и промывается ѣдкимъ калиемъ въ стлянкѣ *В* (см. рис. 9); для установки титра берется 10 или 25 куб. с. раствора $\text{CuSO}_4 + 5\text{H}_2\text{O}$ указанной выше кратности (4,469 гр. въ литрѣ), кождемъ реакціи считается обезцвѣчиваніе его.

Кодь опредѣленія кислорода по Тиману и Прейссе. Въ бюретку *Е*. (см. рис. 9) наливаютъ предварительно установленный по мѣди растворъ гидросѣрнистаго натра, который защищаютъ отъ атмосфернаго кислорода пробиркой *Д*, наполненной щелочнымъ растворомъ нитрогаллола, а бюретку *Г* наливаютъ растворомъ индигокармина; концы обѣихъ бюретокъ проходятъ черезъ пробку, которой заткнуто среднее горло Вульфовой стлянки *С*, измѣющей емкость около литра; въ Вульфову стлянку вливаютъ 250 куб. с. теплой прокипяченной дистиллированной воды; затѣмъ изъ бюретки *Г* приливаютъ 30—40 куб. с. индиговаго раствора, сильнымъ токомъ водорода выгоняютъ изъ аппарата остальные слѣды воздуха, нагреваютъ содержимое аппарата до 45°С. и осторожно приливаютъ гидросѣрнистаго натра до превращенія снлаго окрашиванія въ желтое.

Далѣе, наполняютъ содержимымъ аппарата нижнюю часть воронки *Г* до крана, осторожно насысая жидкость ртомъ; вливаютъ черезъ воронку 250 куб. с. изслѣдуемой воды, отчего содержимое аппарата вновь снлѣетъ, и, наконецъ, титруютъ его гидросѣрнистымъ натромъ до перемѣны снлаго цвѣта въ желтый. При этомъ, до приливанія изслѣдуемой воды, содержимое аппарата не должно снлѣть даже и при взбалтываніи т. е. въ немъ не должно быть и слѣдовъ атмосфернаго кислорода; въ противномъ случаѣ еще приливаютъ до обезцвѣчиванія гидросѣрнистаго натра и усиливаютъ токъ водорода; затѣмъ, послѣ вливанія въ приборъ испытуемой воды,

Рис 9^н

ПИПЕТКА ЛЕВИ.

АППАРАТЪ ДЛЯ ОПРЕДѢЛЕНІЯ КИСЛОРОДА
ПО ШЮТЦЕНБЕРГЕРЬ-РИССЛЕРУ.

въ воронку вливаютъ небольшое количество прокипяченной де-
стиллированной воды, открываютъ кранъ и ею осторожно вы-
тѣсняютъ въ аппаратъ то небольшое количество изслѣдуемой
воды, которое осталось въ трубкѣ воронки ниже крана.

Вслѣдствие быстрой измѣняемости растворовъ гидросѣрни-
стаго натра, титръ его устанавливаютъ по амміачной мѣди
передъ каждымъ опредѣленіемъ кислорода и послѣдній 15--20
кб. с. его въ дѣло не употребляютъ, такъ какъ, вслѣдствие
выдѣренія кислорода, титръ гидросѣрнистаго натра въ нижней
части бюретки уже во время опыта измѣняется.

Примѣръ расчета. На обратное титрованіе снятаго индига,
образовавшагося изъ бѣлаго вслѣдствие окисленія послѣдняго
кислородомъ, раствореннымъ въ 250 кб. с. изслѣдуемой воды,
пошло 5,1 кб. с. гидросѣрнистаго натра; слѣдовательно на
цѣлый литръ пошло бы $5,1 \times 4 = 20,4$ кб. с. гидросѣрни-
стаго натра. Полагая, что 4,0 кб. с. гидросѣрнистаго натра
соответствуютъ 10 кб. с. амміачной мѣди или 1 кб. с. кисло-
рода, найдемъ, что 20,4 кб. с. гидросѣрнистаго натра будетъ
соответствовать $\frac{20,4}{4} = 5,1$ кб. с. Это количество кислорода
и содержалось въ литрѣ изслѣдуемой воды.

Для оцѣнки точности результатовъ, получаемыхъ по только-
что описанному видоизмѣненію способа *Шютценбергера*,
Тимоня и *Прейссе* свѣрили его съ объемнымъ газометрическимъ
способомъ, пользуясь для полученія изъ воды газовъ своимъ
аппаратомъ, подробно описаннымъ въ предыдущей главѣ; при
этомъ они получили слѣдующіе результаты (цифры означаютъ
куб. сант. кислорода въ литрѣ воды):

	По Тимоня- Бувану	По Шютценбергеру и Прейсеру.
№ I.	6,66	6,85
№ II.	3,44.	4,0
№ III.	3,76.	3,68.

	По Тимань- Буизену.	По Шютценбергеру и Рислеру.
№ IV.	6,32.	6,20.
№ V.	2,56.	2,70.
№ VI.	3,25.	3,80.
№ VII.	5,81.	6,25.

На основании этих данных, *Тимань* и *Прейссе* пришли къ заключенію, что способъ *Шютценбергера* и *Рислера* даетъ результаты, согласные съ газометрическими, и поэтому вполне пригоденъ для опредѣленія раствореннаго въ водѣ кислорода. Какъ было уже указано въ первой главѣ, на основаніи позднѣе появившихся изслѣдованій относительно растворимости воздуха въ водѣ, нужно допустить, что способъ *Тимань-Буизена* самъ по себѣ заключаетъ ошибку, т. е. даетъ величины ниже истинныхъ; слѣдовательно и способъ *Шютценбергера* и *Рислера* долженъ тѣмъ же недостаткомъ.

*Беритсенъ*¹⁾, изслѣдуя ближе химическій составъ гидросѣринстаго натра и применимость его для количественнаго опредѣленія раствореннаго кислорода, мѣди и ниджо, указавъ, что возстановленіе мѣди въ аммиачномъ растворѣ идетъ правильно, по теоріи, при критическихъ концентраціяхъ гидросѣринстаго натра, а именно, когда на 25 куб. с. мѣднаго раствора (5,5346 гр. $\text{CuSO}_4 + 5\text{H}_2\text{O}$ въ литрѣ) идетъ отъ 2,65 до 15,02 куб. с. гидросѣринстаго натра; затѣмъ онъ предлагалъ для распознаванія конца возстановленія мѣди прибавлять въ концѣ титрованія нѣсколько капель раствора синяго ниджовармина, который возстановляется въ бѣлый уже послѣ того, какъ вся окись мѣди перейдетъ въ закись; при этомъ переходѣ отъ синяго цвѣта въ желтовато-бѣлый даетъ возможность точно уловить конецъ реакціи. *Беритсенъ* работаетъ съ чистымъ

¹⁾ Op. cit. Bericht der Deutschen Chem. Gesellsch. XIII, s. 227—2283.

гидросѣринстымъ натромъ¹⁾, а не со смѣсью его съ другими солями, но указываетъ, что при условіяхъ, въ которыхъ ведется опредѣленіе кислорода по *Шютценбергеру*, употребленіе чистаго гидросѣринстаго натра не обязательно, такъ какъ примѣсь къ нему сѣрноватокислаго и сѣрноватистокислаго натра не мѣшаетъ титрованію мѣди, если они дѣйствуютъ на мѣдь одновременно съ гидросульфитомъ.

Широкое распространеніе способа *Шютценбергера* и *Рислера* заставило и англійскихъ химиковъ подвергнуть его тщательной проверкѣ.

К. Вилльямсъ и проф. *Рамзай*²⁾ проверили оба приема опредѣленія кислорода, предложенные *Шютценбергеромъ* и *Рислеромъ*, т. е. приемъ прямого и обратнаго титрованія.

Опыты были поставлены ими, по возможности, въ условія, указанныя самими авторами способа: титрованіе производилось при комнатной температурѣ въ токъ водорода; воды для изслѣдованія брались отъ 100 до 250 куб. с.; растворы гидросѣринстаго натра были слабѣе (7—9 куб. с.—10 куб. с. сѣрноватокислой мѣди) и хранились подъ слоемъ бензина въ бутылки, куда атмосферный воздухъ могъ имѣть доступъ, только пройдя черезъ приборъ съ широкимъ лоткомъ; аппаратъ, въ которомъ велось опредѣленіе, былъ устроенъ какъ и у *Шютценбергера*, съ той разницею, что вмѣсто Вульфовой стѣлки употреблялся широкотерный сосудъ, заткнутый «красной индійской» пробкой (безъ замазки); только растворъ

¹⁾ Поэдице въ (1881 г.) *Беритсенъ* самъ прибѣгаетъ, употреблявшійся имъ, гидросѣринстому натру «не чистымъ или только приближительно чистымъ» и предлагаетъ для получения болѣе чистаго раствора соли пользоваться для усредненія смѣсью солей, получаемыхъ при возстановленіи кислаго сѣрноватокислаго натра цинкомъ, не являющаго известнаго, а являющаго баритомъ, который осаждаютъ глянью примѣсью—соли сѣрноватой и сѣрноватистой кислотъ. Berichte der Deutsch. Chem. Ges. XIV, s. 439.

²⁾ Op. cit. Journ. of Chemical Society. 1886. vol. XLIX Transactions, 751.

индиги приготавливался слабее, чѣмъ указано *Шютценбергеромъ* и *Рислеромъ*, чтобы сдѣлать ясное перемѣну цвѣтовъ, т. е. 20 кб. с. индига равнялось 10 кб. с. гидросѣрнистаго натра.

Приведемъ результаты опытовъ и ихъ постановку:

По способу прямого титрования опредѣленіе велось такимъ образомъ: въ аппаратъ, наполненный водородомъ, вливалось 100 кб. с. изслѣдуемой воды и 5 кб. с. индиговаго раствора; затѣмъ самое титрованіе производилось двоюко: или гидросѣрнистый натръ прибавляли только до перваго измѣненія синяго цвѣта въ желтый [это первая постановка (а)], или же, когда синій цвѣтъ уже исчезъ, ждали нѣкоторое время, причѣмъ содержимое аппарата вновь синѣло и для обезцвѣчивания его приливали еще нѣкоторое количество гидросѣрнистаго натра; затѣмъ еще оставляли стоять нѣкоторое время при взбалтываніи, и какъ только появлялось синее окрашиваніе, прибавляли для обезцвѣчивания гидросѣрнистаго натра до тѣхъ поръ, пока и при стояніи прекратится обратный переходъ желтаго цвѣта въ синій [это вторая постановка (б)].

И въ томъ и въ другомъ случаѣ при расчетѣ изъ всего израсходованнаго количества гидросѣрнистаго натра вычиталась та часть его, которая пошла на обезцвѣчиваніе 5 кб. с. индиговаго раствора, прибавленнаго вмѣсто индикатора (замѣвъ индиговой синьки *Шютценбергера*).

Результаты прямого титрованія.

Для опыта бралась вода изъ Бристольскаго водопровода, избыточная съ воздухомъ (цифры означаютъ кб. с. кислорода въ литрѣ воды).

Взято воды для опыта:	а) Первая постановка.			
	I.	II.	III.	IV.
100 кб. с.	3.124	3.331	3.619	3.112
	б) Вторая постановка.			
250 кб. с.	5.371	5.570	5.480	—

Слѣдовательно, титрованіе до перваго обезцвѣчиванія индикатора (первая постановка) даетъ результаты почти вдвое меньше, чѣмъ титрованіе до прочнаго измѣненія синяго цвѣта въ желтый (вторая постановка).

Результаты обратнаго титрованія.

При опредѣленіи кислорода по способу обратнаго титрованія, *Б. Виллямеъ* и проф. *Рамзай* брали 100 кб. с. воды и «значительное количество индиговаго раствора» (сколько? не указываютъ). Въ той же водѣ по этому способу найдено кислорода въ литрѣ воды изъ 6 опредѣленій отъ 5,229 до 5,564 кб. с. Газометрическое опредѣленіе кислорода въ газовой смѣси подученной изъ этой же воды кипяченіемъ, дало 5,402 кб. с. кислорода въ литрѣ (средняя изъ 4 опредѣленій).

Конецъ излагаемой работы посвященъ опытной проверкѣ предположенія *Шютценбергера* и *Рислера*, что часть раствореннаго кислорода при титрованіи гидросѣрнистымъ натромъ идетъ на окисленіе воды въ перекись водорода и т. о. ускользаетъ отъ опредѣленія. Оказалось, что растворы перекиси водорода только отчасти восстанавливаются гидросѣрнистымъ натромъ и чѣмъ они слабѣе, тѣмъ хуже. Слѣдовательно гипотеза *Шютценбергера* не противорѣчитъ опыту.

Подводя итоги своему изслѣдованію, *Катарина Виллямеъ* и проф. *Рамзай* формулируютъ ихъ такимъ образомъ: «We would state that we are confident that the process of estimating oxygen, recommended by Schützenberger is fairly accurate and rapid; and that both methods described by him give identical results, when the reactions are allowed to reach their final stage. The second is the more rapid, and is consequently preferable». (Мы съ увѣренностью можемъ заявить, что способъ опредѣленія кислорода, предложенный *Шютцен-*

бергером, очень точен и быстро ведет к цели; что оба описанные им метода дают тождественные результаты, если только реакции доводится до конца. При этом второй способ быстрее первого, а потому и предпочтительнее».

Таким образом только что цитированные авторы выяснили причину тех низких результатов, которые, как было указано выше, были получены *Шютценбергером* и *Герардсом* по их способу ¹⁾; причина эта заключалась, по *В. Вильямсу* и *Рамзану*, просто в том, что титрование не доводилось до конца. При устранении этого обстоятельства, оба способа дают хорошие результаты, хотя по способу прямого титрования получаются все-таки еще точныя данныя влѣдствие трудности определить моментъ конца реакціи.

Покончивъ съ первой группой работъ, давшихъ результаты благоприятныя для способа *Шютценбергера* и *Раслера* мы переходимъ ко второй группѣ изслѣдованій, въ которыхъ указанный способъ подвергается рѣзкой критикѣ.

Кенигъ и *Муллеръ* ²⁾, послѣ перваго же заявленія *Тимана* о пригодности способа *Шютценбергера* и *Раслера*, высказали противъ него два выраженія: 1) Непрочность растворовъ какъ кислаго такъ и средняго гидросѣрнистаго натра. Для доказательства этого они привели слѣдующіе опыты: на восстановленіе 10 кб. с. жѣлѣзныхъ красцовъ кислаго гидросѣрнистаго натра пошло 6,2 кб. с., черезъ сутки—7,5 кб. с., еще черезъ сутки—8,3 кб. с. На восстановленіе 10 кб. с. раствора амміачной жѣди средняго гидросѣрнистаго натра израсходовано 9,0 кб. с., черезъ 13 дней уже 9,95 кб. с.; следовательно, второй растворъ, какъ это еще

¹⁾ Op. cit. Bull. de la Société Chem. XIX, p. 154 et 208.

²⁾ Op. cit. Ber. der Deutschen Chem. Gesell. 1877 X, s. 2017.

было указано *Шютценбергером*, значительно прочнее кислаго гидросѣрнистаго натра; и 2) отсутствие удобнаго и точнаго способа для установки гидросѣрнистаго натра. Амміачный растворъ сѣрнистой жѣди авторы считаютъ для этой цели непригоднымъ, такъ какъ, при восстановленіи сѣрнистой жѣди гидросульфитомъ, она отдаетъ только половину того кислорода, который требуется теоріей. Другая же половина идетъ на окисленіе воды въ перекись водорода или аналогичное ему соединеніе. Тѣ же невѣрные результаты, по ихъ отзыву, даетъ предложенная *Морозъ* ¹⁾ установка титра гидросѣрнистаго натра по жѣлѣзнымъ квасцамъ. По этому авторы отдають предпочтеніе установкѣ титра по водѣ, содержащей известное количество кислорода; послѣднее они вычисляютъ по таблицамъ *Бунзена*, если известны температура воды и давленіе во время насыщениа ея воздухомъ. Этотъ приемъ раньше ихъ также былъ рекомендованъ *Шютценбергеромъ*.

При такой установкѣ *Кенигъ* и *Муллеръ*, какъ видно изъ нижеприведенныхъ цифръ, нашли полное согласіе между способами *Бунзена*, *Мора* и *Шютценбергера*:

	По Бунзену.	По Мору.	По Шютценб. и Раслеру.
1. Вода, насыщенная воздухомъ при 17°C.	—	13,60 кб. с.	13,60 кб. с.
2. Т о ж е	—	11,48 кб. с.	11,48 кб. с.
3. Холодная вода	—	8,47 кб. с.	8,48 кб. с.
4. Т о ж е	—	10,29 кб. с.	9,39 кб. с.
5. —	4,4	3,7 кб. с.	3,7 кб. с.
6. —	4,1	4,6 кб. с.	4,6 кб. с.
7. —	4,8	4,7 кб. с.	5,0 кб. с.
8. Вода, насыщенная чистымъ O при 17°C	—	17,42 кб. с.	20,47 кб. с.
9. Т о ж е	—	23,98 кб. с.	30,03 кб. с.

¹⁾ Op. cit. Zeitschrift für analyt. Chemie, 1873, s. 138.

Приведенныя цифры однако далеко безупречны въ аналитическомъ отношеніи: цифры подъ №№ 1 и 2, какъ было уже нами указано раньше, когда шла рѣчь о способѣ *Мора*, ошибочны; а, слѣдовательно, невѣрны и соответствующія, вполнѣ сходныя съ ними данныя, полученныя по *Шютценбергеру*. Прибавимъ къ сказанному, что и данныя №№ 2 и 3 слишкомъ высоки для колодезной воды, если сопоставить ихъ съ данными авторовъ, приведенными въ той же статьѣ¹⁾; наконецъ, цифры, полученныя авторами по *Вунзену*, также не вполнѣ надежны, такъ какъ получены съ помощью аппарата *Рейхардта*, который, какъ было выяснено нѣсколько позднѣе самимъ *Кенигомъ*, даетъ значительныя ошибки въ сторону плюса. Что же касается указанія на нестойкость растворовъ гидросульфидныхъ солей, то на это обстоятельство обращаетъ вниманіе и *Шютценбергеръ*.

Въ слѣдующей, болѣе обстоятельной статьѣ²⁾, которая служитъ отвѣтомъ на изложенную выше основную работу *Тимана* и *Прейссе*, *Кенигъ* и *Крауцъ* проверили способъ *Шютценбергера*, пользуясь всѣми указаніями, данными относительно его *Тиманомъ* и *Прейссе*, какъ по отношенію къ способу приготовленія реактивовъ, ихъ концентраціи, такъ и относительно способа установки титровъ и веденія самого опредѣленія. По этимъ опытамъ оказалось, что способъ *Шютценбергера* и *Рислера* даже и въ видоизмѣненіи *Тимана* и *Прейссе*, даетъ величины, почти въ половину меньшія, чѣмъ способъ *Мора*, и значительно меньше тѣхъ, которыя получаются по *Вунзену-Рейхардту*. Напримѣръ, въ литрѣ воды изслѣдователями было найдено кислорода въ куб. с.:

№№	Названіе источниковъ.	По Вунзену.	По Морю.	По Шютценб. и Рислеру.
I.	Дистиллированная вода, взболтанная съ воздухомъ при 14—16°C.	6,73	10,1.	5,15

¹⁾ S. 2021.

²⁾ Zeitschr. f. analyt. Chemie XIX, s. 270.

	По Вунзену.	По Морю.	По Шютценб. и Рислеру.
6. Она же, насыщенная при 7—8°C.	8,44	9,83	5,80
9. Колодезная вода	4,10	4,60	3,30
10. Она же, насыщенная воздухомъ при 13—15°C.	8,45	8,38	4,98
XIII. Дренажная вода.	8,05	9,30	6,80
XIV. То же	8,98	10,00	7,00

На основаніи всѣхъ полученныхъ ими, отчасти приведенныхъ здѣсь, аналитическихъ данныхъ, *Кенигъ* и *Крауцъ* приходятъ въ заключенію, что способъ *Шютценбергера* даетъ только относительно вѣрные результаты; однако они считаютъ возможнымъ рекомендовать его въ тѣхъ случаяхъ, когда въ короткій промежутокъ времени требуется сдѣлать много опредѣленій кислорода. Между прочимъ, какъ и въ предыдущей статьѣ, они рекомендуютъ устанавливать титръ гидросульфиднаго натра по водѣ съ опредѣленнымъ содержаніемъ кислорода, пользуясь при расчетахъ данными *Вунзена*, а не по сѣрнистой водѣ или желѣзнымъ квасцамъ¹⁾. Для объясненія полученныхъ ими слишкомъ низкихъ результатовъ опредѣленія кислорода по *Шютценбергеру*, *Кенигъ* и *Крауцъ* прибѣгаютъ къ упомянутой нами уже не разъ гипотезѣ образованія во время титрованія мѣди перекиси водорода¹⁾.

Въ изложенной работѣ *Кенигъ* и *Крауцъ* въ двухъ пунктахъ отступили отъ указаній *Тимана*: въ 1-хъ, они пользовались болѣе слабыми растворами гидросульфиднаго натра, его употребляли растворъ $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ такой же крѣпости, что 10—15 куб. с. тогда какъ равнялись 20 куб. с. раствора аммиачной мѣди, по *Тиману*, если на 20 куб. с. аммиачной мѣди

¹⁾ Приведенные выводы изъ этой работы были напечатаны *Кенигомъ* также въ Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft (XII, S. 154) въ формѣ предпринятого сообщенія.

идет раствора гидрохлористого натрия больше 12 куб. с., то он считается для определения непригодным; во 2-х, хранили раствор гидрохлористого натрия не в маленьких ступинках, а под слоем бензола в большой бутылке, в которую пипетка доступ только воздух, лишенный кислорода.

В то же время авторы сдѣляли усовершенствование въ составъ аппарата для определения кислорода, вставивъ въ одно изъ боковыхъ горлъ Вудловой ступинки сифонъ, позволяющій, не разнимая прибора и не прекращая тока водорода, выливать содержимое аппарата и замѣнять его новымъ; этимъ дается возможность безъ перерыва вести нѣсколько определений одно за другимъ, тогда какъ въ аппаратъ Шютценбергера-Тимана можно было сдѣлать подрядъ всего два определения. Это приспособление дало возможность Кенни къ лучшему измѣнить и самый ходъ определения: онъ предложилъ въ началѣ опыта наполнить аппаратъ сполна прокипяченной водой и черезъ сифонъ вытѣснить ее токомъ водорода, пока останется въ аппаратѣ воды около 250 куб. с.

Оба эти нововведенія были приняты Тиманомъ и Прейссе и включены въ описание способа Шютценбергера въ ихъ монографіи объ изслѣдованіи воды. Въ этой книгѣ Тиманъ, указывая на вложенныя работы Кенни и его ассистентовъ, старается объяснить разницу между своими данными и данными Кенни несоблюдениемъ Кенномъ всѣхъ предосторожностей, рекомендуемыхъ авторами способа.

Какъ мы видѣли, уклоненія, допущенныя Кенномъ, были на столько незначительны, что объяснять ими полученную громадную и постоянную разницу между результатами определений по Шютценбергеру и другими способами было бы натяжкой. Самъ Кенни энергически протестуетъ противъ обвиненія въ нечистотѣ работы въ специальной статьѣ ¹⁾ и

¹⁾ Zeitschr. für angewandte Chemie. 1891, s. 108.

объясняетъ полученныя имъ по способу Шютценбергера низкіе результаты плохимъ качествомъ употреблявшейся имъ индигокарминъ-пасты. Для подтвержденія своей мысли онъ сдѣлалъ два раствора—одинъ изъ старой, оставшейся у него отъ прежнихъ изслѣдованій и хранившейся «нѣсколько лѣтъ» индигокарминъ-пасты, а другой—изъ свѣжаго препарата, и получилъ слѣдующіе результаты (цифры означаютъ куб. с. кислорода въ литрѣ воды):

	Температура воды.	Новый растворъ индиг.	Старый растворъ индиг.	По Вильеру.
1. Колодезная вода	15,5	3,5	3,1	3,4
2. Она же, изболтанная съ воздухомъ.	20,0	6,0	5,3	6,4
3. Водопроводная вода.	16,5	5,4	4,8	5,5
4. Она же, изболтанная съ воздухомъ.	20,0	5,9	5,3	6,3

Кромѣ того, Кенни отмѣчаетъ, что при употребленіи индигого раствора, приготовленнаго изъ стараго индигокармина, при первомъ определении получаются результаты меньшіе, а при слѣдующихъ определенияхъ въ томъ же аппаратѣ—большіе и почти такіе же, какъ и съ растворомъ изъ свѣжаго индиго; очевидно, пишетъ онъ, причина этого явленія заключается въ томъ, что результаты определения кислорода по Шютценбергеру зависятъ отъ количества индигого раствора или точнѣе—отъ содержанія въ индигокарминѣ дисульфидонитратовой соли: если ея недостаточно, то часть кислорода уносится токомъ водорода; впрочемъ, влияние послѣдней причины отчасти ослабляется увеличеніемъ массы воды въ аппаратѣ. Надо предполагать, что при своихъ прежнихъ опытахъ Кенни не употреблялъ старой индигокарминъ-пасты, находившейся въ лабораторіи «нѣсколько лѣтъ» и, вѣроятно, совершенно высохшей; между тѣмъ онъ тогда полу-

часть по способу *Шютценбергера*, еще значительно худшие результаты, чем только что приведенные, полученные со старыми препаратами; тем не менее однако, объяснение его заключается несомненно долю истины и на качество пиддго слѣдует обращать вниманіе.

Авторъ послѣдней работы, вышедшей изъ лабораторіи проф. *Кинга*, его ассистентъ д-ръ *Кинг* ¹⁾, относительно метода *Шютценбергера* и *Рислера* пришелъ къ другимъ выводамъ, чѣмъ *Кинг*: въ его рукахъ этотъ способъ далъ въ среднемъ, результаты очень удовлетворительные, весьма близкіе къ результатамъ, получаемымъ по способу *Вилклера*; въ среднемъ изъ 15 опредѣленій по *Шютценбергеру*, д-ръ *Кинг* получилъ 5,44 кб. с., а по *Вилклеру* 5,57 кб. с. кислорода въ литръ изслѣдованныхъ водъ. Что же касается отдѣльных опредѣленій, то они и у д-ра *Кинга* давали очень значительныя колебанія въ обѣ стороны. Къ сожалѣнію, авторъ не даетъ аналитическихъ подробностей примѣненія способа *Шютценбергера*, которая дали бы возможность выяснить причину этихъ, отчасти несомнѣнныхъ, результатовъ.

Такимъ образомъ отзывъ *Тизмана* и *Прейсса* о способѣ *Шютценбергера* и *Рислера*, высказанный въ 1879 году, въ 1891 году до известной степени подтвердился изслѣдованіемъ д-ра *Кинга*, вышедшимъ изъ той лабораторіи, которая въ теченіи четырнадцати лѣтъ оспаривала справедливость данныхъ *Тизмана*.

Намъ остается еще упомянуть содержаніе одной работы двухъ извѣстныхъ англійскихъ химиковъ — *Р. Роско* и *В. Дунга*, появившейся въ 1889 году ²⁾, т. е. нѣсколько раньше изслѣдованія д-ра *Кинга*.

¹⁾ Op. cit. Zeitschrift für analyt. Chem. 1891. 8. 107.

²⁾ Journal of the Chem. Society. 1889, vol. XV, Trans. p. 552.

Роско и *Дунг* сдѣлали тщательно по *Шютценбергеру* и *Рислеру* 15 опредѣленій кислорода въ водѣ Лондонскаго водопровода и нашли, что содержаніе кислорода въ этой водѣ колеблется отъ 4,55 до 6,50 кб. с. въ литрѣ, равняясь въ среднемъ 5,57, такъ что колебанія въ ту и другую сторону доходили до 35%. При этомъ авторы замѣтили, что при быстромъ титрованіи результаты получались болѣе высокіе чѣмъ при титрованіи медленною, но каплями.

Причиной такой разницы въ результатахъ *Роско* и *Дунга* считаютъ диффузію раствореннаго въ водѣ кислорода въ атмосферу водорода. Экспериментальнымъ путемъ названные изслѣдователи доказали, что на размырѣ диффузіи кислорода, кромѣ вліянія того промежутка времени, которое протекаетъ отъ момента соприкосновенія раствореннаго въ водѣ кислорода съ водородомъ до наступленія равновѣсія по закону *Дальтона*, вліяютъ еще: 1) величина поверхности воды, соприкасающейся съ атмосферой водорода, а, слѣдовательно, ширина сосуда, въ которомъ ведется опредѣленіе кислорода, и частота встряхиванія въ немъ жидкости; 2) объемъ водородной атмосферы и 3) объемъ воды (относительно послѣдняго опыта въ литрѣ). Диффузіей авторы объясняютъ и вторичное появленіе синей окраски жидкости послѣ окончанія титрованія гидросульфиднымъ натромъ, такъ какъ, по ихъ мнѣнію, взаимодействие между кислородомъ и гидросульфиднымъ натромъ распадается на три фазы: а) часть кислорода окисляетъ восстановленное пиддго, б) другая часть прямо соединяется съ гидросульфиднымъ натромъ и с) остатокъ диффундируетъ въ водородную атмосферу.

Во избѣжаніе потери кислорода диффузіей *Роско* и *Дунг* предлагали свое видоизмѣненіе аппарата для опредѣленія кислорода, и измѣненія въ самогъ ходѣ опредѣленія. Въбѣто большой Вульфовой стклянки, они употребляли высокую

банку в 200 куб. с.; в каучуковой пробке, которой закрывалась эта банка, было просверлено шесть отверстий, куда были вставлены концы трех бюреток (две для реактивов и одна для испытуемой воды) и две трубки (одна для притока, другая для отвода водорода), шестое же отверстие было назначено для вытеснения содержимого аппарата. Определение ведется в токе водорода, который во все время опытов циркулирует над жидкостями в бутылках, в которых хранятся растворы иодида и гидросульфидата натрия, а также и в бюретках с этими растворами; при этом бюретки соединяются с бутылками посредством стеклянных сплюнов. Водород для освобождения от примесей кислорода пропускается через раствор йодного калия и сосуд с битым стеклом, смоченным щелочным раствором проглазола.

Самое определение по *Роско* и *Луниг* производится таким образом: в описанный прибор вливается 20 куб. с. воды и 3 куб. с. иодида; в течение 3-х минут пропускается ток водорода, который вытесняется из прибора снова весь воздух; прибавляют также гидросульфидата натрия ровно столько, сколько его нужно для обезбавивания жидкости, и вслѣд за тѣм приливают еще определенный объем гидросульфидата натрия (10 куб. с.); наконец вливают из бюретки, носик которой оттянут в канюлированную трубку и оканчивается над жидкостью у дна сосуда, 50—100 куб. с. воды и послѣвшую смесь обезбавивают гидросульфидатом натрия. При малом содержании в испытуемой водѣ кислорода, вторичное прибавление *иодид* можно опустить, так какъ для связывания всего кислорода, находящагося во взятомъ объемѣ воды, достаточно 3 куб. с. раствора восстановленнаго иодида.

Изучая установку титра гидросульфидата натрия по сернистой иѣднѣ и водѣ, насыщенной воздухомъ, авторы отдають

предпочтѣніе послѣднему приему. При этомъ они, не считая иодида вѣрными данными *Бунзена* относительно растворимости атмосфернаго кислорода въ водѣ, сдѣлали нѣсколько газометрическихъ опредѣленій кислорода въ дистиллированную водѣ, насыщенной избалтываемымъ съ воздухомъ при извѣстныхъ, но различныхъ температурахъ. При этомъ *Роско* и *Луниг* получали растворенные газы изъ воды кипяченіемъ въ пустотѣ очень совершеннаго ртутнаго насоса. Результаты получились слѣдующіе (цифры означаютъ куб. с. кислорода въ 1 литрѣ воды):

	По Роско и Луниг.	По Диттмару
При 10°C. средн. изъ 5 опред.	7,87	8,0
» 15° » » 2 »	7,09	7,20
» 20° » » 4 »	6,44	6,53
» 25° » » 2 »	5,91	5,91

Какъ видно, цифры авторовъ сходны съ цифрами *Диттмара*, но значительно выше *Бунзеновскихъ*.

Что же касается установки по иѣднѣ, то она, по иѣдню *Роско* и *Луниг*, даетъ неопостоянные результаты и ниже истинныхъ, а именно ими было найдено кислорода въ куб. с. въ 1 литрѣ воды:

	По Штоценбергеру и Ринстеру при установкѣ по CaSO.	По Бунзену.
1. Вода при 10°C.	5,71—5,67	7,77
2. » » 15°C.	5,02—5,08	5,97
3. » » 20°C.	4,62—4,65	6,28

Главная причина этого явленія, по иѣдню *Роско* и *Луниг*, заключается въ щелочности иѣднаго раствора, а отчасти и въ побочныхъ реакціяхъ, которыя имѣютъ мѣсто при восстановленіи иѣднаго купороса гидросульфидатомъ натрия. Вліяніе щелочности и кислотности на результаты титрования *Роско* и *Луниг* доказали слѣдующими опытами:

На титрование кислорода въ 100 кб. с чистой (нейтральной реакціи) воды пошло 28,6 кб. с гидросѣрнистаго натра; когда къ той же водѣ была прибавлена $\frac{1}{1000}$ часть сѣрной кислоты, на титрование было израсходовано 17,3 кб. с гидросѣрнистаго натра; когда же прибавили къ водѣ $\frac{1}{1000}$ часть амміака, то пошло 35,8 кб. с гипосульфита. Слѣдательно, при щелочной реакціи среды расходуется гидросѣрнистаго натра больше, а при кислой—меньше истиннаго. Титръ употреблявшихся авторами растворов гидросѣрнистаго натра былъ такой: 19,76 кб. с. его равнялись 10 кб. с. CuSO_4 или 1 кб. с. кислорода.

Роско и *Дунтъ*, определяя кислородъ въ водѣ лондонскаго водопровода и р. Темзы по ихъ видоизмѣненію способа *Шютценбергера* и *Рислера* и, параллельно, газометрическимъ путемъ, получили слѣдующіе результаты (цифры означаютъ кб. с. въ литрѣ):

ОПЫТЫ.	Вода изъ водопровода.		Вода рѣки Темзы.		Вода рѣки Темзы противъ стока.	
	По Роско и Дунтъ.	По Бунзену.	По Роско и Дунтъ.	По Бунзену.	По Роско и Дунтъ.	По Бунзену.
1.	5,52	5,13	8,95	8,37	3,01	2,51
2.	6,13	5,91	8,98	8,00	0,99	0,59
3.	5,64	5,38	5,87	5,24	0,34	0,13
4.	6,41	6,31	6,13	6,00	1,65	1,06
5.	6,24	5,80	—	—	5,18	4,36
6.	—	—	—	—	5,94	4,68

Въ общемъ, способъ *Шютценбергера* и *Рислера*, въ видоизмѣненіи *Роско* и *Дунтъ*, даетъ, сравнительно съ газометрическимъ, нѣсколько большіе результаты (на 0,28—0,63 кб. с. кислорода въ литрѣ) и, чѣмъ вода бѣдѣе кислородомъ, тѣмъ эта разниця становится относительно значительнѣе.

Переходя къ оцѣнкѣ только что изложенныхъ факторовъ, мы должны прежде всего обратить вниманіе на то, что какъ влияние диффузіи на результаты титрованія, такъ и предложенный авторами способъ ея устраненія—принять въ аппаратъ, до введенія исследуемой воды, избытокъ гидросѣрнистаго натра—были уже указаны самимъ *Шютценбергеромъ* и *Рислеромъ*¹⁾. Затѣмъ въ статьѣ *Роско* и *Дунтъ* нѣтъ подробныхъ указаній, по какому именно видоизмѣненію способа *Шютценбергера* и *Рислера* они работали и получили неудовлетворительные результаты, такъ что трудно рѣшить, не были ли ими опущены какія-нибудь условія, соблюденіе которыхъ обязательно. Что одно изъ такихъ условій несомнѣнно было опущено авторами, это видно изъ текста статьи, а именно: растворы гидросѣрнистаго натра употреблялись ими слишкомъ слабыя (19,76—10 CuSO_4), почти въ два раза слабѣе тѣхъ, которые рекомендовалъ *Шютценбергеръ*, и болѣе чѣмъ вътрое—сравнительно съ требованіями *Тимана* и *Прейссе*; изслѣдованіе послѣднихъ, очевидно, осталось *Роско* и *Дунтъ* не извѣстнымъ.—По той же причинѣ указанія *Роско* и *Дунтъ* на то, что щелочность раствора оказываетъ рѣзкое влияние на результаты титрованія гидросѣрными натромъ, также обобщать нельзя, такъ какъ она относится къ слишкомъ разведеннымъ растворамъ; эти указанія слѣдуетъ подвергнуть специальной проверкѣ на растворахъ той крѣпости, которая указана *Тиманомъ* и *Прейссе*.—Наконецъ, *Тиманъ*, высказывается противъ тѣхъ видоизмѣненій въ аппаратѣ *Шютценбергера* и *Рислера* для опредѣленія кислорода, которые предложены *Роско* и *Дунтъ* потому, что, благодаря имъ, простой первоначальный приборъ превратился въ сложную систему стѣянокъ и трубокъ, вслѣдствіе чего сдѣлалась не-

¹⁾ Op. cit. Bullet. de la Société Chimique de Paris, t. XIX, p. 153.

пригодным для употребления в более простых лабораториях»¹⁾.

Подводя итог всей литературы, касающейся способа *Шютценбергера*, можно сказать, что этот способ, в его первоначальной редакции, подвержен случайностям, но, приλαμβаемый в форм обратного титрования, разработанного *Тиманом* и *Прейссе*, может давать не только удовлетворительные результаты, но и абсолютные удовлетворительные результаты, если строго соблюдать все предосторожности, указанные авторами способа и позднейшими исследователями; при чем большинство авторов получали по этому способу лучшие результаты, если титр гидросульфидного натра устанавливался не по аммиачному раствору урбид или по железным квасцам, а по дистиллированной воде, содержащей определенные количества кислорода.

Главнейшие и наиболее вероятные причины разногласий между отдельными исследователями можно свести к следующим: 1) в недостаточно тщательному предохранению кислорода от потери диффузией под влиянием тока водорода, вытравливания жидкостью, количества ее и т. д., 2) в различии в качестве гидрокарбина и в количествах его растворов, и наконец 3) самое важное — к различию концентрации гидросульфидного натра.

III. Способ Л. В. Вилклера.

Неудобства и недостатки вышеописанных способов определения растворенного в воде кислорода побудили *Вилклера*, по предложению проф. *Тана* (*Taan*), выработать для тех же целей новый способ определения, который был им опубликован в 1888²⁾ и развит в 1889³⁾ году.

¹⁾ Tiemann-Gärtner's Handbuch, 5-e Aufl. 1895, s. 330.

²⁾ Bericht. der Deutsch. Chem. Gesell. 1888, XXI, s. 2843.

³⁾ Ibid. 1889, XXII, s. 1764.

Принцип способа. Растворенный в определенном объеме воды кислород в присутствии йодной щелочи окисляется закисью марганца в окись; прибавив йодистого калия, последнюю растворять в соляной кислоте, при чем выделяется эквивалентное кислороду количество йода; йод титруется сфриватовистым натром и по нему точно высчитывается бывшее в растворе количество кислорода.

Реакция распадается на следующие фазы:

- 1) $2\text{MnCl}_2 + 4\text{NaIO} = 4\text{NaCl} + 2\text{Mn}(\text{OH})_2$.
- 2) $2\text{Mn}(\text{OH})_2 + \text{O} = 2\text{Mn}(\text{OH})_3$.
- 3) $2\text{Mn}(\text{OH})_3 + 6\text{HCl} = 2\text{MnCl}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$.
- 4) $2\text{MnCl}_2 + 2\text{KJ} = 2\text{MnCl}_2 + 2\text{KCl} + 2\text{J}$.

Необходимые реактивы. 1) Раствор хлористого марганца ($\text{MnCl}_2 + 4\text{H}_2\text{O}$), содержащий 40 или 80 грамм соли в 100 куб. с. воды. Хлористый марганец не должен содержать железа и, при подкислении, из йодистого калия не должен выделять йод.

2) Смесь из йодного натра и йодистого калия: 32 или около 48 гр. йодного натра и 10 гр. йодистого калия растворять в 100 куб. с. воды. Так как продажный йодид натра не редко содержит азотисто-кислый натр, то для указанного раствора йодид натра следует готовить из кристаллизованного углекислого натра и йодной извести в серебряной посуде.

3) Концентрированная соляная кислота.

4) $\frac{1}{100}$ -нормальный раствор сфриватовистого натра, т. е. содержащий 2,48 гр. в литре; 1 куб. с. такого раствора будет соответствовать 0,055825 куб. с. кислорода при 0° и 760 мм. давления.

5) Чистый йод и 10%-ный раствор йодистого калия.

6) 1%-ный крахмальный клейстер.

Ходь определения. Для определения кислорода, растворенного в водах для питья, *Виккерс* рекомендовать два приема а) один для водь, не содержащих азотнокислых солей и б) другой для водь загрязненных, которая содержать азотнокислыя соли в значительномъ количествѣ.

а. Ходь определения кислорода вь водахъ, не содержащихъ азотнокислыхъ солей.

Вь калиброванную вьсомъ стьянку съ хорошо притертой стьяльной пробкой, емкостью около 300 куб. с., наливають изслѣдуемую воду на столько полно, чтобы, послѣ затыканія, подь пробкой не было ни одного пузырька воздуха: ототкнуть пробку, изъ шпатель съ длинными носиками, погружая концы ихъ почти до дна стьянки, вливають 1 куб. с. смѣси ѣдлага натра съ йодистымъ калиемъ и 1 куб. с. раствора хлористаго марганца; затыкають вновь стьянку, взбалтываютъ и оставляють вь покое, пока образовавшійся осадокъ охлещ и закисн марганца осидетъ на дно и жидкость надь осадкомъ просѣветься; послѣ этого приливають 3 куб. с. крѣпкой соляной кислоты, и, затыкнувъ стьянку, ждутъ пока осадокъ совершенно растворится; наконецъ, переливають жидкость вь стаканъ, приливають крахмального клейстера и титруютъ водь сьриаватитокислымъ натромъ. По количеству израсходаннаго сьриаватитокислага натра, по приведенной ниже формулѣ, вычисляется соответствующее количество кислорода. Вь водахъ съ значительнымъ содержаниемъ углекислоты слѣдуетъ увеличить количество реактивовъ; образующійся при этомъ углекислый марганецъ реакци не мѣшаетъ; для колодезной воды обыкновенно достаточно вдвое большее, сравнительно съ указаннымъ, количество реактивовъ. Ошибка, происходящая отъ присутствія раствореннаго вь реактивахъ кислорода, такъ мала, что ею можно пренебречь.

в. Ходь определения кислорода вь загрязненныхъ водахъ, содержащихъ азотнокислыя соли.

Присутствіе вь водѣ солей азотистой кислоты мѣшаетъ определению кислорода по вышеописанному способу, и, чтобы устранить ихъ вредное влияние, необходимо предварительно окислить азотнокислыя соли вь азотнокислѣ. Это достигается измѣненіемъ въ порядкѣ приливанія реактивовъ къ изслѣдуемой водѣ, а именно: прежде всего приливають 1 куб. с. ѣдлага натра безъ йодистаго калия, затѣмъ 6 куб. с. соляной кислоты и, по раствореніи осадка, 1 куб. с. 10%-наго раствора KI. При этомъ азотистая кислота превращается вь азотную на счетъ раствореннаго вь водѣ кислорода и кислорода полученнаго меньше истиннаго. Кромѣ азотистой кислоты, часть кислорода также идетъ на окисленіе и органическихъ веществъ.

Для определения этого недочета кислорода, или для поправки на азотистую кислоту и сильно восстанавливающія органическія вещества, *Виккерс* предпочтительнѣе прибавить къ изслѣдуемому объему изслѣдуемой воды въ избыткѣ раствора хлората марганца и определять, спустя нѣкоторое время, то количество дѣятельнаго хлора, которое уйдетъ на окисленіе вышеуказанныхъ примѣсей. *Виккерс* утверждаетъ, что окисленіе азотистой кислоты хлорнымъ марганцемъ происходитъ вь определенныхъ количественныхъ отношеніяхъ, такъ что этотъ принципъ приложимъ для количественныхъ определений азотистой кислоты. Необходимый для поправки на азотистую кислоту растворъ хлората марганца ($MnCl_2$) приготавливается такимъ образомъ: къ полулитру дистиллированной воды приливають около 1 куб. с. раствора ѣдлага натра, содержащаго 32 гр. $NaHO$ вь 100 куб. с. воды, затѣмъ 5--10 капель раствора хлористаго марганца (40 гр. вь 100 куб. с. воды), взбалтываютъ и при

бавляют столько кристальной соляной кислоты, сколько нужно для растворения получившагося осадка закиси и окиси марганца. Для более легкого растворения этого осадка, в кислую уже видность всыпают несколько грамм хлористого марганца in substantia. Затем отбрасывают этого раствора хлорного марганца по 100 куб. с. в двѣ стѣянки и вѣ одной порціи прибавляют 100 куб. с. дистиллированной, а в другой— 100 куб. с. изслѣдуемой воды; спустя 2—3 минуты, прибавляют вѣ обѣимъ порціямъ нѣкоторое количество йодистаго калия и титруютъ выдѣлившійся йодъ $\frac{1}{100}$ -нормальнымъ растворомъ сѣрноватистонатровой соли. По указаннымъ выше припискамъ, вѣ порціи съ изслѣдуемой водой йода выдѣлится меньше, чѣмъ вѣ первой порціи съ дистиллированной водой, и разница вѣ объемахъ сѣрноватистонатровой соли, потраченной на титрование выдѣлишагося йода вѣ обѣихъ порціяхъ, указываетъ величину поправки на 100 куб. с. воды; перечисливъ эту поправку на объемъ взятой для изслѣдованія воды, прибавляютъ ее вѣ объемъ сѣрноватистонатровой соли, израсходованной при опредѣленіи кислорода до поправки. Указанная поправка на азотистую кислоту вводится только вѣ тѣхъ случаяхъ, если вѣ 1000 куб. с. изслѣдуемой воды содержится болѣе 0,1 mgr. азотистой кислоты.

Вычисленіе результатовъ опредѣленія. Для вычисленія количества кислорода, вѣ куб. сант., содержащагося вѣ 1000 куб. с. воды, пользуются слѣдующей формулой:

$$A = \frac{0,055825 \cdot n \cdot 1000}{V}$$

Вѣ приведенной формулѣ А означаетъ искомый объемъ кислорода, n—количество $\frac{1}{100}$ -нормальнаго раствора сѣрноватистонатровой соли вѣ куб. сант.; 0,055825 означаетъ то количество куб. с. кислорода, которому соответствуетъ 1 куб. с. $\frac{1}{100}$ -нор-

мальнаго раствора сѣрноватистонатровой соли; V—объемъ взятой для изслѣдованія воды или объемъ стѣянки, вѣ которой велось опредѣленіе кислорода.

Предлагая свой методъ опредѣленія кислорода, *Винклеръ* привелъ опытные данныя, доказывающія, во 1-хъ, что по его способу, при параллельныхъ опредѣленіяхъ вѣ одной и той же водѣ, получаются результаты почти тождественные между собой; во 2-хъ, что на результаты опредѣленія не вліяетъ количество употребляемыхъ реактивовъ; вѣ 3-хъ, что присутствіе вѣ водѣ азотистой кислоты и органическихъ веществъ препятствуетъ опредѣленію, и вѣ 4-хъ, что способъ этотъ даетъ почти такіе же результаты, какъ и газометрической т. е. очень точный.

Приведемъ нѣкоторыя относящіяся сюда аналитическія данныя. Вѣ 12 опредѣленіяхъ кислорода вѣ дистиллированной водѣ, насыщенной воздухомъ при 16,83° С. (6 опредѣленій) и при 16,90° С. (тоже 6 опредѣленій) количества кислорода колебались, вѣ 1-хъ шести опредѣленіяхъ, между 6,829 и 6,857 куб. с. вѣ литрѣ воды, а во вторыхъ шести опредѣленіяхъ—между 6,813 и 6,858 куб. с.; отъ среднихъ отдѣльныхъ опредѣленія отклонялись всего на $\pm 0,014 - 0,022$ куб. с. (или отъ 0,20 до 0,33%) на литрѣ.—Еще лучшіе результаты дали 5 параллельныхъ опредѣленій кислорода вѣ водопроводной водѣ, несмотря на то, что при опытахъ употреблялось различное количество реактивовъ: они колебались между 4,212 и 4,233 куб. с., а максимальныя отклоненія отдѣльныхъ наблюденій отъ средней равнялись $\pm 0,006$ куб. с. (или 0,14%) вѣ литрѣ воды.

Для выясненія вреднаго вліянія на опредѣленіе присутствія азотистой кислоты и органическихъ веществъ, *Винклеръ* насытилъ дистиллированную воду воздухомъ, взялъ изъ нея двѣ порціи, опредѣлить вѣ нихъ кислородъ, какъ онъ опредѣляется

въ чистыхъ водахъ и нашелъ что въ 1000 куб. с. воды находится въ среднемъ 6,140 куб. с. кислорода. Затѣмъ онъ прибавилъ къ двумъ литрамъ этой воды 20 куб. с. раствора азотнокислаго калия, содержащаго 0,002 гр. N_2O_5 , и 5 куб. с. бѣлаго раствора, и также опредѣлить кислородъ безъ поправки на азотистую кислоту и бѣлокъ, а затѣмъ для каждаго опыта опредѣлить и величину поправки: въ среднемъ, безъ поправки получилось только 5,554 куб. с., а съ поправкой — 6,12 куб. с. кислорода, т. е. почти то же самое количество, которое было найдено до прибавления къ водѣ азотистой кислоты и бѣлка (6,14 куб. с.).

Точность своего метода *Винклеръ* проверить на дистиллированной и насыщенной воздухомъ водѣ сравнительными опредѣленіями кислорода по газометрическому способу *Бунзену*; при этомъ, для выдѣленія газовъ изъ воды, онъ пользовался построеннымъ имъ аппаратомъ, подробное описание котораго дано нами въ предыдущей главѣ (рис. 5). Всѣхъ опредѣленій, по *Бунзену*, было сдѣлано 4; изъ нихъ сравнимыхъ съ данными, полученными по *Винклеру*, слѣдующія три:

Въ 1000 куб. с. воды найдено куб. с. кислорода при 0° и 760 мм. давления:

Температура воды, при которой вода насыщена была воздухомъ.	По Бунзену.		По Винклеру.	
	Кислорода изъ 1000 куб. с. воды.	%, содержащее кислородъ въ газовой смѣси.	Кислорода изъ 1000 куб. с. воды.	%, содержащее кислородъ въ газовой смѣси.
24,10°C. . . .	5,993	33,81	5,962	33,98
23,85°C. . . .	5,933	33,35 ^{*)}	5,975	33,59
24,05°C. . . .	5,895	33,74	5,962	34,12
Среднія	5,920	33,63	5,976	33,89

^{*)} Зѣлесъ у автора параллельно ошибкѣ имѣло 33,35%, напечатано 33,67%.

И тотъ и другой способъ, на сколько можно судить по приведеннымъ немногимъ опредѣленіямъ, даютъ почти тождественные результаты, при чемъ по способу *Винклера* получаются чуть-чуть большія величины, чѣмъ по *Бунзену*: въ среднемъ, на 0,052 куб. с. или 0,26%, въ max. — на 0,08 куб. с., или на 0,39%.

Подобныхъ сравнительныхъ опредѣленій кислорода въ питьевыхъ водахъ *Винклеромъ* сдѣлано не было; не было также ни одного сравнительнаго опредѣленія кислорода по его способу и газометрическому въ дистиллированной водѣ, въ которой была бы прибавлена азотистая кислота; наконецъ, авторомъ осталось не изучено вліяніе на результаты опредѣленія кислорода температуры изъымаемой воды, которая, какъ было сказано въ своемъ мѣстѣ, несомнѣнно играетъ роль при опредѣленіи кислорода по способу *Мора*, сходному, по основному принципу, со способомъ *Винклера*.

Способъ *Винклера* до послѣдняго времени не былъ подвергнутъ обстоятельной проверкѣ другими изслѣдователями. Въ литературѣ имѣется только двѣ работы, содержащія нѣкоторыя данныя для оцѣнки этого способа: одна принадлежитъ д-ру *Покровской* и озаглавлена: «Кислородъ растворенный въ водѣ»¹⁾, другая уже неоднократно цитированная нами — д-ру *Кинну*²⁾.

Г-жа *Покровская* сравнила способъ *Винклера* со способомъ *Шютценбергеръ-Рислера* и получила слѣдующіе результаты, рассчитанные на литръ воды (цифры означаютъ куб. с.):

	По Шютценбергеръ и Рислеру.	По Винклеру.	По Винклеру. + или —
1. Дистиллир. вода	6,248	6,707 (средн. изъ 4-хъ опр.).	+0,459

¹⁾ «Врачъ», 1880, № 1, стр. 4.

²⁾ Zeitschr. für angewandte Chemie, 1891, 8, 105.

	По Шютценберг- и Риссеру.	По Винклеру.	По Винклеру + или -
2. Тоже	6,195 (средн. на 2-х опр.)	6,870	+0,675
3. Тоже	6,511	6,770 (средн. на 2-х опр.)	+0,260
4. Тоже	5,50	5,40	-0,100
5. Невск. вода	4,631	5,625	+0,994
6. Анат. пруд.	1,274	0,872	-0,402

Приведенныя цифры г-жа *Покровская* находят «очень близкими» и поэтому рекомендует способ *Винклера* для опредѣленія кислорода въ санитарной практикѣ. Однако уже при первомъ взглядѣ на цифры г-жи *Покровской* ихъ называть «близкими» никакъ нельзя, такъ какъ опредѣленія очень близко сошлись только одинъ разъ (опытъ № 4); въ четырехъ опытахъ (№№ 1, 2, 3 и 5) по способу *Винклера* получилось больше, чѣмъ по *Шютценбергеру* и *Риссеру* минимумъ на +0,26, а максимумъ на +0,99 куб. с., и въ одномъ случаѣ меньше на -0,40 куб. с. кислорода въ литрѣ воды, т. е. разница колебалась въ предѣлахъ отъ -6% до +14,8%.

Если при этомъ еще припомнить, что способъ *Шютценбергер* и *Риссера*, съ которымъ г-жа *Покровская* сравнивала новый способъ, самъ нуждается въ проверкѣ, то нельзя не придти къ заключенію, что на основаніи данныхъ г-жи *Покровской* относительно точности способа *Винклера* судить нельзя.

Д-ръ *Кингъ* имѣлъ въ виду обстоятельную проверку способа *Винклера* съ помощью газометрическаго способа *Тиманъ-Бурзена*.

Вотъ полученные изъ результатовъ опредѣленія кислорода въ 1-мъ литрѣ воды въ куб. с.:

	По Буизель- Тиману.	По Винклеру.	
1. Водопроводная вода	14,2	3,19	3,36
2. Тоже	14,2	4,15	4,67
3. Водопроводная вода, взболтанная съ воз- духомъ	14,5	5,81	6,83
4. Тоже	14,5	5,85	6,74
5. Тоже	15,0	5,94	6,90
6. Тоже	16,5	6,04	6,90
7. Дистиллированная вода, взболтанная съ воздухомъ	14,0	6,16	7,03
8. Тоже	14,0	6,28	7,22
9. Тоже	14,5	6,25	7,15
10. Тоже	16,5	6,00	6,79
11. Тоже	17,5	5,64	6,74
Среднія	—	5,57	6,39

Такимъ образомъ, въ среднемъ, по способу *Винклера*, д-ръ *Кингъ* получилъ больше, чѣмъ по *Бурзель-Тиману* на 0,82 куб. с. кислорода въ литрѣ воды, а въ опытѣ № 11 эта разница дошла даже до 1,1 куб. с. Переведенная на проценты, средняя ошибка въ 0,82 куб. с. кислорода на литрѣ будетъ равняться болѣе 12,8%.

Такая громадная разница заставила г-ра *Кинга* сравнить его данныя, относящіяся къ дистиллированной водѣ, насыщенной воздухомъ, съ теоретическими вычисленіями, сдѣланными на основаніи коэффициентовъ растворимости воздуха въ водѣ; основываясь на этомъ сравненіи, онъ призналъ данныя, полученныя имъ по *Бурзель-Тиману*, невѣрными, а *Винк-*

ровски—справедливыми. Мы уже знаем, что при определении растворенных в водѣ газовъ съ помощью аппарата *Тимана* и *Фрейсе* результаты получаются ниже истинныхъ, т. е. выборъ *Винклера* этого способа для проверки неизвѣстнаго способа нельзя считать удачнымъ. Хотя д-ръ *Книш* въ концѣ своей статьи рекомендуетъ способъ *Винклера* преимущественно передъ всѣми другими, какъ «практичный, скорый и точный», но точность способа въ его работѣ осталась опытно недоказанной. Не смотря на указанное отсутствие проверки способа *Винклера*, описание его уже вошло въ руководства и вытѣснило совершенно способъ *Мора* ¹⁾.

Удобство, быстрота и крайняя простота способа *Винклера*, который несомнѣнно сдѣлаютъ его популярнымъ, заставили насъ, по предложенію проф. *Ф. Ф. Эрисмана*, подвергнуть его особенно тщательной проверкѣ, результаты которой, вмѣстѣ съ другими опытными данными, будутъ изложены въ слѣдующей главѣ.

ГЛАВА III.

Результаты собственныхъ изслѣдованій и оцѣнка, на основаніи ихъ, способовъ опредѣленія раствореннаго въ водѣ кислорода: *Винклера*, *Шютценбергеръ-Рислера* и *Моръ-Леви*.

А. Проверка способа Л. В. Винклера сравненіемъ его съ газометрическимъ.

При опытной проверкѣ трехъ способовъ опредѣленія кислорода въ водѣ—*Винклера*, *Шютценбергеръ-Рислера*

¹⁾ Tiemann-Gärtner's Handbuch der Untersuchung u. Beurtheilung der Wässer. 1895. S. 308.

и *Леви*—намъ было невозможно проверять ихъ всѣ одновременно, такъ какъ при этомъ пришлось бы разомъ вести четыре опредѣленія: три по проверяемымъ способамъ, да еще четвертое по тому способу, который былъ выбранъ нами, какъ критерій для проверки. По этой причинѣ мы были вынуждены взять изъ трехъ способовъ тотъ, который на основаніи теоретическихъ соображеній и литературныхъ данныхъ казался наиболее надежнымъ, сверить его съ основнымъ способомъ и, если онъ окажется действительно хорошимъ, то остальные два способа уже сравнить съ нимъ; если же онъ не выдержитъ критики, то—каждый способъ въ отдельности сверить съ газометрическимъ.

Мы остановили свой выборъ на способѣ *Винклера* и подвергли его тщательной проверкѣ сравнительными одновременными опредѣленіями кислорода объемнымъ газометрическимъ путемъ. При этомъ, на основаніи высказанныхъ въ первой главѣ соображеній, мы, для газометрическаго опредѣленія кислорода въ интересахъ точности не нашли возможнымъ воспользоваться какимъ либо изъ описанныхъ нами приборовъ, упрощающихъ и ускоряющихъ ходъ газового анализа, но не лишенныхъ ошибокъ, а применили для получения изъ воды растворенныхъ газовъ выдѣлываніе ихъ съ помощью ртутнаго насоса *Гельмгольца*, целесообразно измѣненнаго въ физиологической лабораторіи Московскаго университета, и облегчали выдѣленіе газовъ въ пустоту одновременнымъ осторожнымъ натрѣваніемъ изслѣдуемой воды. Въ полученной такимъ образомъ газовой смѣси мы опредѣляли кислородъ по классическому способу *Вунзена*, который до настоящаго времени считается наиболее точнымъ. Этотъ способъ отличается большой обстоятельностью т. е. требуетъ большой внимательности, навыка и много времени; поэтому при его примененіи число опредѣленій по необходимости приходится ставить на второй планъ, а на первый—выдвигать только внимательное и точное выполненіе ихъ.

Не смотря на осторожность въ выборъ контрольного метода, мы поставили свои опыты такимъ образомъ, чтобы полученныя нами аналитическія данныя можно было проверить также теоретически на основаніи коэффициентовъ растворимости воздуха въ водѣ. Для послѣднихъ дѣлей способъ *Винклера* проверялся газометрическимъ сначала на дистиллированной водѣ, насыщенной воздухомъ при точно опредѣленной температурѣ и давленіи, а затѣмъ уже—на опредѣленіи кислорода въ водахъ для штыя.

Методика и условія опытовъ. При опредѣленіи кислорода по *Вунзена* нами соблюдались слѣдующія условія и предосторожности:

1) Эвдиометры, въ которыхъ собиралась и изслѣдовалась газовая смѣсь, полученная изъ воды, имѣли диаметръ отъ 15—18 мм., длину 460 мм. и дѣления въ одинъ миллиметръ. Такъ какъ результаты опытовъ намъ нужно было выражать не въ относительныхъ цифрахъ, т. е. не въ дѣленіяхъ эвдиометра, а въ объемахъ, то всѣ эвдиометры были прокальброваны нами, по указаніямъ *Вунзена*, ртутью изъ маленькой пробирки съ ручкой, объемъ которой точно опредѣлялся по вѣсу содержащейся въ ней ртути. При этомъ истинный объемъ ртути въ пробиркѣ, а слѣдовательно емкость каждаго дѣления каллиброванного ею эвдиометра, опредѣлялась по формулѣ:

$$C = \frac{g \times (1 + 0,0001815 \cdot t^{\circ})}{13,596 \cdot V}$$

Въ этой формулѣ C означаетъ искомый объемъ одного дѣления эвдиометра въ куб. с., g —вѣсъ ртути въ пробиркѣ; 0,0001815—коэффициентъ расширенія ртути; t° —температуру ртути во время каллибровки; 13,596—удѣльный вѣсъ ртути при 0° , и V —число дѣлений, которое занимаетъ въ эвдиометрѣ объемъ ртути, соответствующій вѣсу g . Напримѣръ,

при нашихъ опытахъ $g=115,05$ граммъ; $t^{\circ}=21^{\circ}C$, а V для одного изъ эвдиометровъ съ поправкой на меніскъ—59,14 дѣлений; подставляя эти величины въ предыдущую формулу, получимъ, что C , или одно дѣление эвдиометра, равняется 0,1438 куб. сантиметра.

Отсчеты объемовъ въ эвдиометрахъ, защищаемыхъ ртутью при каллибровкѣ, и отсчеты газовъ во время опыта производились по верхушкѣ менісковъ и всегда на значительномъ разстояніи, въ подзорную трубу. Принималось также во вниманіе, что, при каллиброваніи, эвдиометры ставились верхомъ внизъ, и что при переводѣ ихъ въ обратное положеніе, т. е. въ то, которое они занимаютъ при анализѣ, меніскъ ртути будетъ имѣть также обратную форму, отчего объемъ измѣряемыхъ въ эвдиометрѣ газовъ увеличится на двойную высоту меніска.

Высота меніска ртути опредѣлялась нами для каждаго эвдиометра отдѣльно, съ помощью слабого раствора сулемы, отъ котораго поверхность ртути въ эвдиометрѣ дѣлается плоской; полученныя такимъ образомъ величины сравнивались съ данными *Вунзена* и *Гестерта*; что же касается меніска раствора бѣлаго патра, то высота его бралась прямо изъ таблицъ *Вунзена*. Поправки на меніски вводились какъ при каллибровкѣ, такъ и при вычисленіи результатовъ анализа.

Кромѣ того, въ тѣхъ случаяхъ, когда эвдиометры были не вводѣ цилиндричны, т. е. когда одинъ и тотъ же объемъ приливаемой ртути на разныхъ высотахъ эвдиометра соответствовалъ не одинакому числу его дѣлений, составлялись таблицы поправокъ, которыя и принимались во вниманіе при отсчетѣ высоты столбовъ ртути въ эвдиометрѣ во время анализа¹⁾.

2) Изслѣдуемая вода наливалась въ круглодонныя колбы изъ «Resistenzglas» емкостью отъ 600 до 900 куб. с.; шейки

¹⁾ См. Bunsen. Op. cit. s. 35.

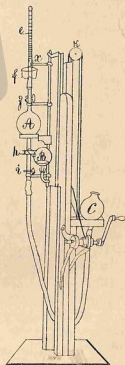
у колбь были укорочены и на них надѣты толстоствѣнные каучуки длиной около 12 см и съ толщиной стѣнокъ въ 6 мм. Чтобы сдѣлать каучуки абсолютно непроницаемыми для газовъ, они проваривались, по способу проф. *И. М. Сьменовъ*¹⁾, въ теченіи нѣсколькихъ часовъ въ расплавленномъ салѣ при 100°С. и затѣмъ тщательно протирались и промывались теплой водой. На шейку колбы каучуки надѣвались чрезвычайно туго и кромѣ того, крѣпко приназывались шпуромъ и заливались замазкой изъ воска и канфиоли, употребляемой для этихъ цѣлей проф. *И. М. Сьменовымъ*. На каучукахъ, въ определенныхъ мѣстахъ, дѣлались мѣтки, на которыя накладывались большіе *Бунзеновскіе* зажимы. Емкость колбь опредѣлялась взвѣшиваніемъ: сначала ихъ взвѣшивали вмѣстѣ съ зажимами пустыми, а затѣмъ — наполненными до мѣтокъ на каучукахъ водой; разница въ вѣсѣ, выраженная въ граммахъ, указывала прямо объемъ колбь въ куб. сантиметрахъ.

3) Термометры, которыми измѣрялась температура нагрѣваемой воды и комнатнаго воздуха во время опыта, были проверены по нормальному.

4) Ртутный насосъ, которымъ мы пользовались для высачиванія газовъ, состоитъ изъ слѣдующихъ главныхъ частей (см. рис. 10): 1) изъ шара *A*, емкостью около полуторахъ литровъ, съ тремя отростками, и 2) изъ резервуара для ртути *C*, который длиннымъ, толстоствѣннымъ каучукомъ, проходящимъ въ разрѣзъ деревянной стойки аппарата, соединяется съ концомъ нижняго вертикальнаго отростка шара *A*; каучукъ крѣпко привязанъ къ трубкамъ, на которыя онъ надѣтъ, и концы его залиты замазкой.

Изъ отростковъ, идущихъ отъ шара *A*, верхній вертикальный отростокъ имѣетъ стеклянный, хорошо притертый,

Рис. 10^в



Видоизмѣненный ртутный насосъ Гельмгольца.

¹⁾ Beiträge zur Pneumatologie des Blutes. Цитируе по В. Gscheidleny Physiologische Methodik., 1876, s. 453.

край g и оканчивается трубочкой с малым отверстием; на этот конец сверху плотно надета стеклянная чашка f таким образом, что конец вертикального отростка на несколько миллиметров выступает внутрь ее; в эту чашку наливается ртуть, в ртуть погружается эвдиометр e , устанавливается как раз над концом вертикального отростка и укрывается в этом положении зажимом; второй, нижний, вертикальный отросток также снабжен стеклянным краем i ; от него, выше этого края, отходит еще третий, короткий, боковой отросток, идущий несколько наклонно книзу; на боковой отросток надвигается каучук колбы B , содержащей исследуемую воду (на рисунке этот отросток невидим, потому что на него надета каучук).

Резервуар для ртути C на струпе, перекинутой вверх через блок, а внизу прикрепленной одним концом к металлическому валу с ручкой, а другим — к деревянной подставке сосуда C , может вместе со своей подставкой двигаться вверх и вниз по главной стойке аппарата; при самом высоком положении сосуда C уровень ртути к нему находится выше конца верхнего отростка; этим дается возможность, при открытых стеклянных краях i и g , наполнить ртутью шар A со всеми отростками, при чем избыток ртути будет стечь в чашку f через верхний отросток; опуская же сосуд C книзу больше чем на высоту барометрического столба, при закрытом верхнем крае g и открытом нижнем i , можно из левой части прибора перевести всю ртуть обратно в сосуд C и поместить в шар A сначала разреженное пространство, а после нескольких повторений указанной операции — и абсолютную пустоту. Механизм из зубчатого колеса и защелки дает возможность установить сосуд C на какой угодно высоте. Кроме того, у аппарата есть приспособление, благодаря которому вся левая

часть прибора может быть наклонена на бок приблизительно под углом в 45° градусов. Как видно из описания насоса, он имеет только то сходство с насосом *Гельмгольца*, что шар *A* соединен с резервуаром для ртути каучуком; в деталях же устройства как стеклянных частей, так и стойки, на которой они удержаны, он не похож ни на один из известных ртутных насосов.

Все операции, необходимые для получения и анализа газов из исследуемой воды с помощью описанного насоса производится в следующем порядке: колба *B* наполняется исследуемой водой с помощью сифона; затѣм на отмеченном мѣстѣ каучуковой трубки, служащей продолженіем шейки колбы, накладывается зажим и колба поворачивается нѣсколько раз дномъ вверх, чтобы удостовериться, что въ ней нѣтъ пузырьковъ воздуха; затѣм она кладется, какъ изображено на рисункѣ, бокомъ на подставку и соединяется, упомянутой каучукой трубкой, съ короткимъ боковымъ отросткомъ ртутнаго насоса; при этомъ каучукъ крѣпко привязывается къ отростку шпуркомъ и заливается замазкой. Открывъ оба стеклянныхъ крана, но при закрытомъ зажимѣ *k* на каучукѣ колбы *B*, поднимаютъ резервуаръ со ртутью осторожно вверх до тѣхъ поръ, пока черезъ верхнее отверстие въ чашку не будетъ вытекать ртуть; послѣ этого верхній край *g* закрываютъ и опускаютъ сосудъ со ртутью до тѣхъ поръ, пока ртуть не спустится изъ *A* подъ нижній край *i*; какъ только это достигнуто, снова поднимаютъ сосудъ *C* изъ котораго ртуть вновь течетъ въ лѣвую половину прибора и сожметъ оставшійся въ ней воздухъ въ верхней части шара *A* подъ краномъ *g*; открывая послѣдній, легко прогоняютъ воздухъ наружу. Послѣ того вновь закрываютъ верхній край, опускаютъ сосудъ *C* до тѣхъ поръ, пока ртуть не освободитъ шаръ *A* и его отростки, затѣмъ опять поднимаютъ его при за-

крытомъ верхнемъ кранѣ и т. д. Операция повторяется до тѣхъ поръ, пока изъ лѣвой половины прибора не будетъ выкачанъ весь воздухъ т. е. пока ртуть, при поднятій сосуда *C* вверхъ, при закрытомъ верхнемъ кранѣ, не станетъ наполнять шаръ *A* до самаго крана *g*; какъ только удастся этого достигнуть, пошная сосудъ *C*, опускаютъ ртуть въ *A* нѣсколько ниже бокового отростка и закрываютъ нижній край *i*.

При предыдущихъ операціяхъ полость насоса была все время отдѣлена отъ полости колбы *B* зажимомъ *k*; теперь же зажимъ съ каучука снимается и растворенные въ водѣ газы съ силой устремляются въ пустую полость шара *A*, отъ чего вода бурно кипитъ при обыкновенной температурѣ. Въ это время наполненный ртутью эвдиометръ устанавливается надъ верхнимъ отверстиемъ насоса въ чашку *В* на половину наполненную ртутью, какъ это изображено на рисункѣ (рис. 10). Какъ только вода перестаетъ кипѣть, на каучукъ снова накладываютъ зажимъ, поднимаютъ сосудъ съ ртутью приблизительно до уровня шара *A* и открываютъ нижній край; при этомъ ртуть изъ *C* переходитъ въ шаръ *A*, въ которомъ выдѣленные изъ воды газы имѣютъ напряженіе меньше атмосфернаго; когда сосудъ *C* поднятъ до высшей точки, то сообрашійся въ верхней части шара *A* газы сжимаютъ столбомъ ртути больше атмосфернаго до малаго объема и тогда, открывши верхній край, переводятъ ихъ въ эвдиометръ. Эта операція кипяченія воды въ пустотѣ и переводъ въ эвдиометръ выдѣлившихся газовъ повторяется нѣсколько разъ, пока выдѣленіе газовъ изъ исследуемой воды, даже и при нагреваніи ея до бурнаго кипѣнія, совершенно прекратится. Когда газы все переведены въ эвдиометръ, тогда отнюдь не вынимая нижняго конца эвдиометра изъ ртути, приподнимаютъ его на столько, чтобы подъ него можно было поднести небольшую фарфоровую чашечку; погрузивши конецъ эвдиометра въ эту чашечку со ртутью, перенести его въ ртутную ванну.

Этой операцией, требующей большого внимания, оканчивают получение из воды растворенных газов и переходят уже к их исследованию. Последнее начинают с того, что при наклонном положении эвдиометра удаляют высасываемым через эластический катетер воду, если она во время выкачивания газов попала в эвдиометр, а затем, при помощи специальной шпигетки с изогнутым концом, вводят в него предварительно проширенный 7%-ный раствор йода натрия в количестве 1—1½ куб. с., встряхивают неоднократно эвдиометр, чтобы облегчить поглощение угольной кислоты и, наконец, устанавливают его по отсчету вертикально, укрывают в зажим и оставляют в покое до следующего дня. Вблизи эвдиометра повешены и термометр. На другой день в эвдиометр извлекают объем газов, оставшихся после поглощения угольной кислоты, т. е. кислорода и азота. Для этого отсчитывают по верхнимкам менiskus высоту стояния йода натрия, ртути и то деление эвдиометра, до которого он погружен в ртутную ванну; отбрасывается также температура и давление. Для удобства отсчета мы все эвдиометры погружали в ванну до одного и того же деления, которое обозначалось верхним краем узкой полоски из черной глянцевой бумаги, наклеенной кругом эвдиометра. Для того, чтобы получить более ясные контуры менiskus, на эвдиометры надвигались подвижные рефлекторы из такой же бумаги. По окончании отсчета, эвдиометр ставился опять в наклонное положение и в него вводился предварительно испытанный на чистоту водород в таком количестве, чтобы объем его, по предварительно сделанному расчету, не превышал больше, чем в 3—4 раза, объема кислорода, находящегося в нашей газовой смеси. Так как мы одновременно определяли кислород по *Винклеру*, то подобный расчет можно было сделать даже и в тех случаях, когда

исследовались загрязненные воды, в которых содержание кислорода далеко уклоняется от теоретического. После введения водорода, установив эвдиометр в том же вертикальном положении, как и для первого отсчета, оставляют его стоять сутки и вновь отсчитывают объем газовой смеси вместе с водородом. Записав результаты, погружают эвдиометр до дна ванны, плотно нажимают на подложенную под него каучуковую пробку и укрывают его в этом положении зажимом; затем соединяют ушки эвдиометра с проволоками от индукционной катушки и взрывают. После взрыва отсчет газов производится опять на другой день и этим заканчивается анализ. Если же взрыва не произошло, то вводится гремучая смесь, взрывается и окончательный отсчет отбрасывается еще на сутки. В тех случаях, когда требовалось испытание полученной газовой смеси на присутствие в ней горючих газов, гремучая смесь вводилась после первого отсчета газов и весь анализ удлинялся на один сутки.

Расчеты результатов газового анализа. Расчеты наших газометрических определений производились по следующей формуле ¹⁾:

$$V_1 = \frac{(V - a + g - n)(b - (b_1 + y) - b_2)}{(1 + 0,000936t) \cdot 760}$$

Примѣръ. При определении кислорода в 612,7 куб. с. дистиллированной воды, насыщенной воздухом при 18° С. и 750 мм. давления, получены нами следующие величины:

Нижний отсчет ртути Z = 425 мм.
Верхний отсчет ртути в эвдиометре по верхнимкам мениска b = 156,00
Высота столбика NaHO a = 21

¹⁾ См. I главу, формулу № 2. (стр. 27).

(у нас эти величины равняются для $N+O=18,15$, а для $O=6,058$ кб. с.); f —напряжению водяного пара при t° насыщения воды (въ нашем приборѣ $f=15,357$ при $t^\circ 18^\circ C$ и $B=750$ мм.). Подставляя эти численные величины въ приведенную формулу, для нашего случая получимъ:

$$1) \text{ Для } N+O \quad C = 18,15 \frac{760-15,357}{750-15,357} = 18,40 \text{ кб. с.}$$

$$2) \text{ Для } O: \quad C = 6,058 \frac{760-15,357}{750-15,357} = 6,145 \text{ кб. с.}$$

Такимъ образомъ наша вода содержала 18,40 кб. с. кислорода и азота и 6,145 кб. с. кислорода въ литрѣ. На основаніи этихъ данныхъ, по пропорціи $x : 6,145 = 100 : 18,4$, легко вычисляется процентное содержаніе кислорода въ исследуемой газовой смѣси; здѣсь x будетъ равенъ 33,4%.

Послѣдней формулой мы пользовались только для окончательнаго перечисленія опредѣленій кислорода въ дистиллированной водѣ.

5). Углекислота поглощалась 7%-нымъ растворомъ ѣдкаго натра, который вводился въ эвдиометръ приблизительно въ одинаковыхъ количествахъ; при вычисленіи результатовъ анализомъ принималась во вниманіе напряженіе паровъ его при температурѣ опыта (по таблицамъ *Реню*), а высота столба ѣдкой щелочи по таблицамъ переводилась на столбъ ртути и прибавлялась къ высотѣ ртутнаго столба въ эвдиометрѣ. Кислородъ всегда опредѣлялся взрывомъ съ водородомъ. Послѣдній получался изъ чистаго зереннаго цинка и разведенной сѣрной кислоты (1:6) въ Киповскомъ приборѣ, который имѣлъ приспособленіе для постепеннаго приливанія кислоты и вмѣстѣ для увеличенія давленія въ приборѣ, по замѣтнованію нами у проф. *И. М. Свѣчкова* (оно изображено на рис. 9 и будетъ описано въ другомъ мѣстѣ). Благодаря

этому простому приспособленію, можно получать равномерный и сильный токъ водорода въ теченіи нѣсколькихъ часовъ. Такъ какъ на чистый цинкъ сѣрная кислота дѣйствуетъ очень слабо, то необходимо прибавлять къ ней нѣсколько капель крѣпкаго раствора хлорной платины. По выходѣ изъ Киповскаго аппарата, водородъ промывался въ трехъ банкахъ: двѣ крайнихъ наполнялись концентрированнымъ растворомъ ѣдкаго кали, средняя—концентрированнымъ растворомъ азотно-кислаго свинца. Пробки банокъ и всѣ каучуковыя соединенія въ приборѣ были залиты замазкой. Передъ тѣмъ какъ ввести водородъ въ эвдиометръ, чистота его испытывалась сначала зажиганіемъ въ моментъ выхода его изъ воды, а въ концѣ—зажиганіемъ на воздухѣ.

6. Въ тѣхъ случаяхъ, когда не происходило взрыва съ водородомъ, или когда нужно было испытать, не содержится ли въ газовой смѣси, полученной изъ воды, горючихъ газовъ, намъ приходилось готовить гремучую смѣсь. Она получалась въ приборѣ *Вурмана* электролитически, изъ воды слегка подкисленной слабой сѣрной кислотой. Чистота гремучаго газа контролировалась отдѣльными опытами; приведемъ для примѣра два изъ нихъ: одинъ былъ произведенъ, *М. Н. Шатерниковымъ* и мной, въ новомъ аппаратѣ для газоваго анализа, предложенномъ *М. Шатерниковымъ* и проф. *И. М. Свѣчковымъ*¹⁾, другой—въ обыкновенномъ эвдиометрѣ:

Опытъ I.

Введено въ приборъ
водорода 3,3655 кб. с. при $0^\circ C$. и 760 мм.
давленія.

Введено гремучаго газа 9,3680 кб. с.
Послѣ взрыва осталось 3,3840
Разница равняется $+0,0185$ кб. с.

Опыт II.

Введено водорода . . .	69,64 mm. или	10,010 кб. с.
Гремучаго газа . . .	34,21	4,920
Послѣ взрыва . . .	69,50	9,994
Разница равняется . . .	-0,14	-0,016 кб. с.

Гремучаго газа, во избежаніе окисленія азота, вводилось, по *Бунзену*, не болѣе 30—40% всей изслѣдуемой газовой смѣси, т. е. кислорода и азота.

7. Такъ какъ весь анализъ газовъ нами велся на воздухѣ, то отчеты ихъ объемовъ въ эвдиометрахъ производились не раньше, какъ черезъ сутки послѣ каждой манипуляціи съ ними, чтобы дать возможность газамъ принять температуру окружающей среды. Температура комнаты, въ которой производились анализы, колебалась, въ теченіи всего опыта (т. е. 3—4 сутокъ), не болѣе, какъ на 1—1,5°С.

Что касается примѣненія способа *Винклера*, то нами соблюдались всѣ условія, указанныя авторомъ: изслѣдуемая вода наливалась въ стѣянки съ притертыми пробками, емкостью около 300 кб. с., калиброванные вѣсомъ; бюретки, изъ которыхъ производилось титрованіе, имѣли дѣленія въ $\frac{1}{20}$ кб. с. и были нами прокалиброваны; реактивы готовились той же концентрации, которая была выше указана при описаніи способа *Винклера*, при чемъ кристиче растворы хлористаго марганца (80 гр. въ 100 кб. с. воды) и фѣдкаго натра (48 гр. въ 100 кб. с. воды) употреблялись только при опредѣленіи кислорода въ очень жесткихъ водахъ. Фѣдкій натръ приготовлялся нами изъ углекислаго натра и свѣжегашенной окиси кальція. Контрольные опыты показали, что при обыкновенныхъ изслѣдованіяхъ можно употреблять продажный фѣдкій натръ Шеринга (alcoholo depuratum), не содержащій азоти-

сто-кислыхъ солей.—Хлористый марганецъ каждый разъ испытывался на примѣсь желѣза и считается годнымъ, если содержать только слѣды его.—СърноватистонаТРОВАЯ СОЛЬ предварительно перекристаллизовывалась и 2,48 гр. ея растворялась въ литрѣ провинченской воды; титръ ея устанавливался не по іоду, а по раствору двуххромокислаго кали, по *Криссмеръ-Фольгардту*¹⁾. Для этого тщательно перекристаллизованнаго и просушеннаго въ шкафу при 120° С., до постояннаго вѣса, двуххромокислаго кали отвѣшивалось 3,874 гр., которые затѣмъ растворялись въ литрѣ воды. Для установки титра сърноватистокислаго натра рекомендуется отвѣривать въ маленькую стѣянку съ притертой пробкой: 20 кб. с. двуххромокислаго кали, 10 кб. с. 10% іодистаго кали и 5 кб. с. кристиче соляной кислоты; при этомъ выдѣлится 0,2 гр. свободного іода, который и титруется по общимъ правиламъ съ крахмальнымъ клейстеромъ до перемены синеголубого цвѣта въ бѣднозеленый. Мы брали въ 5 разъ меньшія количества, а именно: 4 кб. с. $K_2Cr_2O_7$, 2 кб. с. KI и 1 кб. с. HCl .

Этотъ способъ установки титра значительно удобнѣе, чѣмъ установка по іоду, такъ какъ растворъ двуххромокислаго кали очень проченъ и можетъ храниться нѣсколько мѣсяцевъ, а іодъ нужно отвѣшивать для каждаго титрованія; это удобно было особенно цѣнно для насъ, такъ какъ мы проводили титръ передъ каждымъ опытомъ. Описаннымъ способомъ пользуются даже при химическихъ работахъ теоретическаго характера, потому что онъ, помимо удобства, даетъ болѣе вѣрные результаты²⁾, чѣмъ іодъ, который получить въ чистомъ видѣ чрезвычайно трудно. Сравнительныя опре-

¹⁾ Berichte, d. Deutsch. Chem. Gesellsch. XVII, s. 642 и Liebig's Annalen, 198, s. 310.

²⁾ А. А. Яковлевъ. Распределеніе вещества между двумя растворами при примѣненіи къ изученію алкалоидовъ химической статистики. Москва 1896 г., стр. 14.

дления титра по тому и другому способу всегда давали намь при установкѣ по йоду титръ нѣсколько болѣе крѣпкій, хотя разница была очень не велика: напр. 1 кб. с. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ установленный по йоду, соответствовалъ 0,06934 кб. с., а установленный по двухромокислому кали—0,0689 кб. с. кислорода при 0° и 760 мм. давления. Затѣмъ, такъ какъ приготовить точно $\frac{1}{100}$ -нормальный растворъ удается не часто, то считаемъ не лишнимъ привести формулу для вычисления, какому объему кислорода соответствуетъ 1 кб. с. неизвѣстнаго раствора сѣрноватостангановой соли:

1 кб. с. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 = \frac{0,04 \cdot 16,699}{253,7 \cdot n}$ кб. с. кислорода; здѣсь 0,04 обозначаетъ въ граммахъ вѣсъ J, который былъ взятъ для установки титра; 16—атомный вѣсъ кислорода; 699—объемъ въ кб. с., который займетъ 1 гр. кислорода при 0° и 760 мм. давления; 253,7—двойному атому вѣсу J, такъ какъ 2J эквивалентны одному атому кислорода; наконецъ n—объему въ кб. с. раствора $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, который пошелъ на титрование 0,04 гр. йода. При n=30 кб. с. получимъ:

$$\begin{array}{r} \log 0,04 = \bar{2}.60206 \\ \log 16 = 1.20412 \\ \log 699 = 2.84448 \end{array} \qquad \begin{array}{r} \log 253,7 = 2.40432 \\ \log 30(n) = 1.47712 \end{array}$$

$$\begin{array}{r} \hline 2.65066 \\ 3.88144 \\ \hline 2.76922 = 0,05878 \text{к. с. } 0. \end{array} \qquad \text{1 в.с. } \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 = 0,05878 \text{к. с. } 0.$$

Наконецъ, количество реактивовъ, которые употреблялись длякаждаго опредѣленія, въ опытахъ съ дистиллированной водой всегда равнялось, по *Винклеру*, 5 кб. с. (т. е. 1 кб. с. смѣси $\text{NaHO} + \text{KJ}$, 1 кб. с. MnCl_2 и 2 кб. с. HCl); при изслѣдованіи же питьевыхъ, жесткихъ, водъ оно увеличивалось иногда до 25—30 кб. с.; въ послѣднихъ случаяхъ реактивы освобождались отъ раствореннаго въ нихъ кислорода кипя-

ченіемъ и объемъ ихъ вычитался изъ объема взятой для изслѣдованія воды.

8) Для поправки на азотистую кислоту мы готовили растворъ хлорнаго марганца тоно по *Винклеру*: брали около 500 кб. с. воды, 1 кб. с. 33% NaHO , 5—6 капель 40% раствора хлористаго марганца; затѣмъ прибавляли соляной кислоты и для лучшаго растворенія осадка еще около 1 гр. хлористаго марганца. Оказалось, что приготовить совершенно прозрачный растворъ хлористаго марганца по этому рецепту удается далеко не всегда, а только въ тѣхъ случаяхъ, когда соляная кислота приливалась тотчасъ же послѣ образованія осадка водныхъ окисловъ марганца. При приготовленіи болѣе концентрированныхъ растворовъ хлорнаго марганца, образовавшійся осадокъ окисловъ марганца нацѣло не растворяется и приходится его отфильтровывать черезъ стеклянную вату или асбестовый фильтръ, такъ какъ бумажный фильтръ разрушаетъ образовавшійся хлорный марганецъ.

Расчеты результатовъ опредѣленія кислорода по *Винклеру*. Результаты опредѣленій кислорода по *Винклеру* вычислялись нами по указанной выше формулѣ: $A = \frac{a \cdot n \cdot 1000}{V}$, въ которой A есть искомый объемъ кислорода въ кб. с.; a—число кб. с. кислорода, соответствующее 1 кб. с. раствора $\text{N}_2\text{S}_2\text{O}_3$; n—означаетъ число кб. с. $\text{N}_2\text{S}_2\text{O}_3$, израсходованное на титрование J, и V—объему взятой для изслѣдованія воды. Въ тѣхъ случаяхъ, когда въ изслѣдуемой водѣ приходилось приливать много реактивовъ, освобожденныхъ отъ растворенныхъ въ нихъ газовъ кипяченіемъ, мы изъ объема изслѣдуемой воды (V) вычитали объемъ послѣднихъ.

1. Опыты съ дистиллированной водой.

Дистиллированная вода, которая употреблялась нами для опытовъ, всегда была съвѣшенерганичная, не содержала органическихъ веществъ и аммиака; она насыщалась воздухомъ

двумя способами: а) пропусканием через нее, с помощью водяного нагревателя тока воздуха, освобожденного от углекислоты и аммиака просасыванием через сбражную кислоту и щелочь. Операция насыщения продолжалась обыкновенно целую ночь и оканчивалась за 1—2 часа до взятия пробы для опыта, при чем отбывалась температура воды и барометрическое давление, и б) взбалтыванием с комнатным воздухом в течении нескольких часов; в этом случае воздух уже не мог быть освобожден от примесей.

Всех определений кислорода в дистиллированной воде сделано 10; при этом в каждой пробе определение кислорода по Винклеру производилось два раза; в таблицу приводятся только средние из двух определений.

ТАБЛИЦА I.

Определение кислорода в дистиллированной воде, насыщенной воздухом, по Винклеру и Бузену (цифры означают куб. сант. кислорода, при 0° и 760 мм. давления в 1000 куб. с. воды).

№ опыта.	Темпер. и давлен. во время насыщения воды воздухом.		Объем газов в к. с. по Бузену.		Процент. содерж. кислор. в газовой смеси.	Ошибки способа Винклер.
	по С.	Баром.	Сумма во-здуха и кислорода	Объем кислорода		
	а). Во да насы щалась просасы ванием воздуха.					
1	18,2	748,3	18,92	6,292	6,26	33,26 33,09 —0,17
2	18,5	744,7	18,73	6,249	6,25	33,36 33,36 0
3	18,8	760,2	18,58	6,248	6,30	33,64 33,87 +0,23
4	21,4	749,0	18,24	6,029	6,00	33,55 33,33 —0,22
5	21,6	751,4	17,98	5,910	5,98	33,25 33,69 +0,44
	б). Во да насы щалась взбалты ванием сь воздухом.					
6	18	747,7	18,15	6,058	6,065	33,95 34,01 +0,06
7	18,5	748,4	18,63	6,189	6,270	33,22 33,65 +0,43
8	18,6	755,6	18,91	6,205	6,230	33,00 33,14 +0,14
9	—	—	19,74	6,603	6,617	33,45 33,50 +0,05
10	18,8	759,8	18,57	6,249	6,270	33,64 33,76 +0,12

Как видно из приведенной таблицы, дистиллированная вода насыщалась при разных давлениях; чтобы иметь вполне сравнимые величины, мы должны все объемы газов свести к нормальному давлению по приведенной уже выше формуле: $C = A \frac{760-t}{p-t}$; тогда предыдущая таблица примет следующий вид:

ТАБЛИЦА II.

(Цифры означают кб. с. газов при 0° и 760 мм. в. в 1000 кб. с. воды).

№ №	Температ. при насыщении воды.	Объем газов в кб. с. по Бузену.		Объем кислорода по Винклеру.	Объем кислорода в газовой смеси.		Ошибки способа Винклер.
		Сумма воздуха и кислорода.	Объем воздуха.		По Бузену.	По Винклеру.	
	а). Вода на сыщалась просасы ванием сь воздухом.						
1	18,2	19,22	6,396	6,363	33,28	33,10	—0,18
2	18,5	19,12	6,380	6,381	33,36	33,36	0
3	18,8	18,57	6,248	7,298	33,65	33,91	+0,26
4	21,4	18,51	6,029	6,090	33,06	32,90	—0,16
5	21,6	18,45	5,980	5,990	32,87	32,88	+0,01
	б). Вода на сыщалась взбалты ванием сь воздухом.						
6	18,0	18,45	6,166	6,167	33,41	33,41	0
7	18,5	18,88	6,292	6,369	33,33	33,73	+0,40
8	18,6	19,02	6,242	6,230	34,82	32,89	+0,07
9	—	19,74	6,603	6,617	33,45	33,50	+0,05
10	18,8	18,87	6,249	6,271	33,64	33,79	+0,15
Средняя из 10 опы.	19,16°	18,85	6,259	6,273	33,19	33,29	+0,10%

Таким образом при насыщении дистиллированной воды воздухом при температурах от 18 до 21,6° С., в среднем из 10 определений, получено нами изъ литра воды:

	x+0	0
по газометрич. способу.	18,854 кб. с.	6,259 кб. с.
по <i>Винклера</i> .	—	6,278

Разница в результатах определения по тому и другому способу равняется, в среднем, всего 0,1%, или больше чем вдвое меньше той, которую найдет самъ *Винклер* при повъркѣ своего способа (+ 0,26%); она такъ ничтожна, что смѣло можетъ быть приравнена къ нулю. Что же касается отдѣльныхъ определений, то у *насъ* они колебались почти въ тѣхъ же предѣлахъ, какъ и у *Винклера*: максимумъ въ сторону плюса на 0,4%, а въ сторону минуса на 0,18; у *Винклера* максимальное колебаніе было + 0,39%. То обстоятельство, что у *насъ* были укюпленія въ отрицательную сторону (2 случая), не имѣть вліянія на обѣихъ способахъ, такъ какъ эти колебанія были на столько малы, что падали въ предѣлы ошибокъ методовъ: они зависѣли отъ разницы во второмъ десятичномъ знакъ абсолютныхъ чиселъ.

На основаніи повърки способа *Винклера* на опредѣленіи кислорода въ дистиллированную водѣ безъ всякаго колебанія слѣдуетъ его признавать замѣчательно точнымъ и пригоднымъ не только для практическихъ, но и для теоретическихъ изслѣдованій.

Хотя наше изслѣдованіе преслѣдовало только практическую цѣль—повърку способа *Винклера* обѣдчимымъ газометрическимъ,—но, въ виду согласія полученныхъ результатовъ, и въ виду принятыхъ нами при работѣ предосторожностей, мы позволяемъ себѣ привести абсолютныя цифры изъ 5 опытовъ съ дистиллированной водой, вполнѣ насыщенной просасываніемъ воздуха, лишеннаго углекислоты и амміака, вычислить

по нимъ коэффициенты растворимости въ водѣ чистаго кислорода и сравнить ихъ съ подобными же данными *Бунзена*, *Винклера* и другихъ изслѣдователей.

Прежде всего сопоставимъ наши данныя, касающіяся общаго содержанія кислорода и азота въ литрѣ дистиллированной воды при температурахъ нашихъ опытовъ, съ такими же данными *Бунзена* (цифры означаютъ кб. с. въ литрѣ воды):

Температура насыщѣнія воды воздухомъ.	Общее количество О и N Наши цифры		Цифры Бунзена.
18,2°	19,22	17,32	для 18°
18,5	19,12	—	—
18,8	18,57	17,17	для 19°
21,4	18,51	17,04	для 20°
21,6	18,45	—	—

Отсюда мы видимъ, что наши величины больше Бунзеновскихъ приблизительно на 7—10 %.—Далѣе мы сопоставимъ наши данныя, касающіяся содержанія въ литрѣ воды одного кислорода, съ аналогичными данными *Бунзена* и *Винклера* ¹⁾.

ТАБЛИЦА III.

№№	Температура насыщѣнія воды воздухомъ.	Числ. Бунзена.	Количество кислорода въ кб. с.		
			Наше опредѣленіе.	по Бунзену	по Винклеру.
1.	18,2	6,05 ²⁾	6,396	6,363	6,618
2.	18,5	—	6,380	6,381	—
3.	18,8	5,59 ³⁾	6,248	6,298	6,482 ²⁾
4.	21,4	5,98 ⁴⁾	6,029	6,090	6,233 ⁴⁾
5.	21,6	—	5,980	5,990	6,114 ⁴⁾

¹⁾ Op. cit. Ber. d. Deutsch. Chem. Gesell. 1880 XXII, s. 1764.

²⁾ при 18°С

³⁾ при 19°

⁴⁾ при 20°

⁵⁾ при 18°С.

⁶⁾ при 19°

⁷⁾ при 21°

⁸⁾ при 22°

Какъ общее количество кислорода и азота, такъ и количество одного кислорода въ литръ воды, по нашимъ определениямъ, значительно выше числа *Бунзена*, но меньше соответствующихъ чиселъ *Викклера*.

Что же касается относительнаго содержания кислорода въ полученной изъ воды газовой смеси (N+O), то для этихъ пяти опытовъ (см. таблица II, а) нами найдено: для температуръ отъ 18,2 до 18,8°C въ среднемъ изъ трехъ опытовъ 33,43% по газометрическому способу, и 33,46% кислорода—по *Викклеру*; для температуръ же отъ 21,4—21,6°, въ среднемъ изъ двухъ определений, было найдено 32,97% по газометрическому способу и 32,89% кислорода по *Викклеру*. Между прочимъ изъ сравненія этихъ данныхъ видно, что съ повышеніемъ температуры, при которой насыщалась вода, относительное содержаніе кислорода въ газовой смеси уменьшается; фактъ, который находится въ противорѣчій съ указаніями *Бунзена*, но установленъ позднѣйшими изслѣдованіями *Викклера*, *Петтersonа* и другихъ. По *Бунзену* относительное содержаніе кислорода въ газовыхъ смесяхъ, которыя онъ получалъ изъ дистиллированной воды, насыщенной воздухомъ при различныхъ температурахъ, не измѣняется и равняется 34,91%, какъ при 1°C, такъ и при 23°¹⁾. *Реншо* нашелъ значительно меньше кислорода въ воздухѣ, полученномъ изъ воды, а именно всего 32%. *Кенно* и *Крауль*, работавшіе съ приборомъ *Якобсенга—Беренса*, при 15—16°C нашли 32,17%²⁾. По *Викклеру*³⁾ процентъ раствореннаго въ водѣ кислорода уменьшается съ повышеніемъ температуры воды очень рѣзко:

¹⁾ Op. cit. s. 223—224.

²⁾ Op. cit. Zeitschr. f. anal. Chem. XIX, S. I. 264.

³⁾ Op. cit. Ber. d. Deutsch. Chem. Gesellsch. 1888, XXI, 284.

при 0°	онъ равенъ	35,1%	кислорода
10°	»	»	34,8%
20°	»	»	34,3%
25°	»	»	33,7%

Петтersonъ и *Зондесъ*¹⁾ также констатировали зависимость относительнаго содержания раствореннаго въ водѣ кислорода отъ температуры, но далеко не такую рѣзкую, какъ *Викклеръ*; они нашли:

при 0°	33,8%	кислорода
» 9,18	»	33,66%
» 14,1	»	33,24%

Приведенныя данныя *Бунзена*, *Викклера* и *Петтersonа* получены съ помощью описан. въ первой главѣ аппаратовъ, построенныхъ авторами для полученія растворенныхъ въ водѣ газовъ. Какъ видно изъ этихъ сопоставленій, полученныя нами цифры процентнаго содержанія кислорода въ водѣ, насыщенной воздухомъ при 18,2—21,6° C, меньше цифръ *Бунзена* и *Викклера* и больше цифръ *Петтersonа* и *Зондеса*.

Наконецъ, по найденнымъ нами абсолютнымъ количествамъ кислорода, мы вычислили коэффициентъ растворимости въ водѣ чистаго кислорода для температуръ нашихъ опытовъ. Для такихъ перечисленій мы воспользовались формулой, основанной на законѣ *Дальтона*, которую примѣнять въ своей работѣ надъ растворимостью кислорода въ водѣ *Викклеръ*²⁾, а именно:

$$X = \frac{A}{209,6}$$

Здѣсь X обозначаетъ коэффициентъ растворимости чистаго кислорода; A—найденнымъ опытомъ объемъ раствореннаго

¹⁾ Ber. d. Deutsch. Chem. Gesellsch. 1889, XXII, s. 1439.

²⁾ Ibid. S. 1772.

кислорода въ литрѣ воды; 209,6—парціальное давленіе кислорода, считая его содержаніе въ атмосферѣ въ 20,96%. Напримѣръ, для нашего опыта 3-го, въ которомъ А будетъ равняться для газометрическаго способа 6,248 кб. с., а для способа *Винклера* 6,298 кб. с., коэффициентъ растворимости выразится такимъ образомъ:

$$X = \frac{6,28 \text{ или } 6,29}{209,6} = \begin{matrix} 0,02982 & \text{для газометрическаго} \\ 0,03006 & \text{для способа } \textit{Винклера}. \end{matrix}$$

Сопоставляемъ вычисленные такимъ образомъ коэффициенты растворимости кислорода съ соответствующими данными *Бунзена* и *Винклера*:

ТАБЛИЦА IV.

Коэффициенты растворимости кислорода.

№ п.	Температ. насыщ. воздухом.	Числа Бунзена.	Наши опредѣленія по Бунзену.	Числа по Винклеру.	Числа Винклера.
1.	18,2	0,02884 ¹⁾	0,03052	0,03036	0,03155 ⁴⁾
2.	18,5		0,03044	0,03044	
п.	18,8	0,02858 ²⁾	0,02981	0,03006	0,03093 ³⁾
4.	21,4	0,02838 ³⁾	0,02876	0,02906	0,02974 ⁴⁾
5.	21,6		0,02862	0,02863	0,02917 ⁵⁾

Такимъ образомъ наши коэффициенты растворимости, какъ и абсолютныя числа, занимаютъ по величинѣ среднее мѣсто между соответствующими данными *Бунзена* и *Винклера*; они больше первыхъ и меньше вторыхъ (на 2—3%).

¹⁾ при 18° С.

²⁾ при 19°.

³⁾ при 20°.

⁴⁾ при 18° С.

⁵⁾ при 19°.

⁶⁾ при 21°.

⁷⁾ при 23°.

Въ виду того, что въ справедливости коэффициентовъ растворимости *Бунзена* уже давно начали высказываться сомнѣнія, подтверждающія какъ вычислениями (*Наккари* и *Пагліани* ¹⁾), такъ и опытомъ (*И. М. Соченовъ* ²⁾), *Диттмаръ*, *Роско* и *Дунтъ* ³⁾), *Л. Винклеръ* ⁴⁾), *Тиммофеевъ* и др.), наши данныя не являются неожиданными. Изъ цитированныхъ авторовъ только *Л. Винклеръ*, *Петтерсонъ* и *Тиммофеевъ* занимались специально проверкой Бунзеновскихъ коэффициентовъ растворимости въ водѣ кислорода. *Л. Винклеръ* применилъ для этихъ цѣлей свой новый способъ и указаннымъ выше путемъ получилъ ихъ вычисленіемъ по вышеприведенной формулѣ изъ абсолютныхъ количествъ кислорода.

Цифры *Винклера* выше *Бунзеновскихъ* на 10—18% и опредѣлены въ предѣлахъ температуръ отъ 0° до 30° С. Если по даннымъ *Петтерсона* вычислить коэффициенты растворимости въ водѣ кислорода, то они какъ и абсолютныя цифры содержанія кислорода, займутъ, подобно нашимъ, среднее мѣсто между данными *Бунзена* и *Винклера*. Изъ позднѣйшихъ изслѣдователей данной *Винклера* абсорбциометрическимъ способомъ проверилъ *В. Тиммофеевъ* (по всего только для t° 6,4° и 12,6°) и получилъ совершенно точдественныя съ ними результаты ⁵⁾.

Въ настоящее время цифры *Винклера* стали на столько популярными, что вошли въ нѣкоторые иностранныя руко-

¹⁾ Nuovo Simento (3), 7 стр. 80, 1880 г. Цитируемъ по брошюрѣ Тиммофеева стр. 11.

²⁾ Мехурар. С. П. А. Н. 42, № 6, стр. 7, 1875 г.

³⁾ Op. cit. Journ. of the Chem. Society, 1889, vol. IV, Trans. p. 552.

⁴⁾ Op. cit. Ber. d. Deutsch. Chem. Gesell. 1889, XXII, 1773.

⁵⁾ Тиммофеевъ. Физико-химическія изслѣдованія. Вып. I. Харьковъ, 1892 г. стр. 19.

водства для санитарных исследований¹⁾, и заменили собою Бузеновские; по этой причине мы считаем не лишним привести их здесь вместе с данными *Бузена*.

1 литр воды при 760 мм. давления при насыщении его атмосферным воздухом растворяет следующую количества кислорода при 0° и 760 мм., в куб. сантиметр.:

Температ. насыщения воды по С.	По Буз-зону.	По Ви-нклеру.	Температ. насыщения воды.	По Буз-зону.	По Ви-нклеру.
0.	8,63	10,187	16.	6,18	6,891
1.	8,34	9,910	17.	6,11	6,750
2.	8,19	9,643	18.	6,05	6,614
3.	7,98	9,387	19.	5,99	6,482
4.	7,80	9,142	20.	5,95	6,356
5.	7,60	8,907	21.		6,233
6.	7,43	8,682	22.		6,114
7.	7,26	8,467	23.		5,999
8.	7,10	8,260	24.		5,886
9.	6,95	8,063	25.		5,776
10.	6,81	7,873	26.		5,669
11.	6,69	7,692	27.		5,564
12.	6,57	7,518	28.		5,460
13.	6,46	7,352	29.		5,357
14.	6,36	7,192	30.		5,255
15.	6,26	7,038			

На основании всего сказанного, возможно прийти к заключению, что данные *Бузена* относительно растворимости в воде атмосферного кислорода несомненно ниже истинных и что пользоваться ими для теоретических расчетов в настоящее время нельзя. На сколько верны приведенные выше цифры *Винклера* пока сказать не можем.

¹⁾ Tiemann's-Gärtner's Handbuch zur Untersuch. des Wasser's Aufl. 4, 1895. S. 326.

тельностью нельзя, так как позднейших поверочных исследований еще нет, а имеющиеся уже в литературе данные других авторов, как мы видели, не вполне с ними сходны; во всяком случае цифры *Винклера* ближе к истине, чем данные *Бузена*.

II. Опыты с различными сортами питьевых вод.

Не смотря на превосходные результаты, которые дала проверка способа *Винклера* при определении кислорода в дистиллированной воде, мы сочли необходимым специальными опытами испытать его применимость для определения кислорода в питьевых водах. До настоящего времени таких сравнительных исследований сделано не было, если не считать двух довольно неудачных попыток, о которых нами было упомянуто в своем месте. Всех определений кислорода в питьевых водах нами было сделано 12; в том числе 5 определений в речной воде.

- 4 » в водѣ простых колодезь,
- 2 » в водѣ артезианскаго колодца,
- 1 » в прудовой водѣ.

Мы намеренно выбрали представителей различного типа питьевых вод и различной степени чистоты, чтобы лучше выяснить, применим ли способ *Винклера* в определению кислорода во всех питьевых водах, или же только в некоторых из них.

Для ближайшей характеристики образцов вод, которые мы брали для опытов, ниже приводим их химический состав и физические свойства.

ТАБЛИЦА V.

Химический состав питьевых вод, в которых мы определяли кислород (цифры означают граммы в литре воды; углекислота выражена в кб. с.):

Составная часть	Наши анализы.					Анализ Григорьева.	Анализ Д. Рафа. Б. Коцня.
	Простой колодезь № 1 на Угличском дворе.	Простой колодезь № 2 на Угличском дворе.	Угличский Зоолог. сад.	Артезианский колодезь. Угличск. Зоол. Угличск.	Митищенский колодезь.		
1. Сухого остатка при 110°	2,6800	1,4800	1,8800	0,3500	0,1470	0,2400	
2. Его же после прокаливания	1,6980	1,1800	1,3940	0,2520	—	—	
3. В нем летучих веществ	0,3830	0,3060	0,4920	0,0880	0,0205	—	
4. Окисл азота	0,3992	0,3732	0,3712	0,0624	0,0544	0,0916	
5. Окисл азота	0,1408	0,0970	0,1037	0,0487	0,0100	0,0234	
6. Серной кислоты	0,4594	0,3209	0,1227	0,0338	0,0054	—	
7. Угловой кислоты всей	0,3464	0,2945	0,3523	0,1308	—	0,1480	
8. Подушечной	0,1631	0,1375	0,1576	0,0381	0,0061	0,0020	
9. Свободной	0,0292	0,0193	0,0371	0,0246	—	0,0280	
10. Бромной кислоты	0,0712	0,0479	0,0678	0,0106	0,0120	—	
11. Хлора	0,1070	0,0620	0,1160	0,0060	0,0012	0,0004	
12. Азотистой к-ты	—	—	—	—	—	—	
13. Азотной к-ты	0,0080	0,0218	0,1680	—	—	—	
14. Аммиака	0,0200	0,0010	0,0050	—	—	0,00015	
15. Кислорода, входящего в состав орг. веществ	0,0185	0,0148	0,0216	0,0011	0,0018	0,0062	
16. Окисл натрия	0,3641	0,1400	0,2772	0,0292	0,0052	—	
17. Окисл калия	1,0747	0,0760	0,1029	0,0196	0,0019	—	
18. Окисл железа и алюминия	0,0649	0,0763	0,0163	0,0000	0,0010	—	

ПРИМЪЧАНІИ. Вода простого колодезя на Угличском дворе № 1 окрашена в желтоватый цветъ, мутна слабощелочной реакціи. Вода колодезя № 2—прозрачна, чуть чуть желтовата. Вода изъ пруда Москов. Зоолог. сада мутна зеленоватого цвета, слабощелочной реакціи; зеленая окраска зависитъ отъ присутствія зеленыхъ водорослей. Вода ключа артезианскаго колодезя и Митищенская по физическимъ свойствамъ безупречна. Въ последней водѣ присутствіе азотистой кислоты въ анализѣ Григорьева должно быть случайнымъ, такъ какъ обыкновенно она нѣтъ, какъ показали повторные анализы: Митищенской воды, произведенные въ Гигиенической Лабораторіи Импер. Москов. Университета. Вода Москвы в. окрашена въ фиолетовый цветъ, нейтральной реакціи; дается при стоніи осадокъ.

Какъ видно изъ приведенныхъ данныхъ, три изъ изслѣдованныхъ водъ—изъ обоихъ простыхъ колодезевъ и изъ пруда,—какъ по физическимъ свойствамъ, такъ и по химическому составу, являются представителями рѣзко-загрязненныхъ почвенныхъ водъ; двѣ пробы—воду ключа артезианскаго колодезя и воду Митищенскаго источника, наоборотъ, нужно отнести къ разряду очень чистыхъ питьевыхъ водъ; и, наконецъ, вода р. Москвы, взятая въ чертѣ города не далеко отъ фабричнаго сусука, по своей чистотѣ, занимаетъ среднее мѣсто между двумя предыдущими группами. Нужно замѣтить, что мы брали воду изъ р. Москвы нѣсколько выше того мѣста, гдѣ была взята проба д-мъ Коцнымъ, а именно у Дорогомиловскаго моста на средній рѣбѣ и пробы ея по физическимъ свойствамъ были лучше.

Результаты сравнительныхъ опредѣленій кислорода въ этихъ водахъ мы въ нижериведенной таблицѣ разобьемъ на три естественныя группы, положивъ въ основу дѣленія относительную загрязненность изслѣдованныхъ водъ.

ТАБЛИЦА VI.

Произведенныя нами опредѣленія кислорода въ питьевыхъ водахъ по Винклеру и Буизену (цифры означаютъ куб. сант. кислорода, при 0° и 760 мм. давленія, въ 1000 куб. с. воды).

Название источника, откуда бралась вода для изслѣдованія	° температура воды при анализѣ	Объемъ газопыль въ куб. с. по Буизену.		Объемъ кислорода по Винклеру		Процентное содержаніе кислорода въ газопыли		Окончат. цифра Венгера изъ 10 ¹⁰	
		Сумма окисловъ азота.	Объемъ окисловъ азота.	Объемъ кислорода	По Буизену	По Винклеру			
а. Воды очень загрязненныя.									
1. Колодезь № 1.	12°	20,87	1,127	1,131	5,40	5,42	+0,02		
2. То же	10°	18,69	1,332	1,332	7,13	7,13	0		
3. То же	8°	19,80	1,354	1,368	6,84	6,91	+0,07		
4. Колодезь № 2.	11,5°	21,40	0,995	1,090	4,65	5,05	+0,40		
5. Прудъ Москов. Зоологич. сада.	10,5°	27,90	9,980	9,815	35,8	35,2	-0,60		

	в. Во	ды	средня	го	загр	знен	ин.	
6. Изъ Москвы р. у Дорогомля моста	26°	16,63	5,170	5,285	31,05	31,71	+0,66	
7. Она же посѣв суточи, стояни въ лаборатори.	16°	18,29	5,371	5,461	29,09	29,86	+0,77	
8. Изъ Москвы р. у Дорогомля моста	15,5°	20,07	6,034	6,040	30,06	30,13	+0,07	
9. Кавнич. артез. колодезь	10,3°	23,33	5,039	5,061	21,60	21,69	+0,09	
10. Опъ же	16°	20,02	6,183	6,163	30,48	30,48	0	
11. Мытищен. вода.	12°	22,72	7,297	7,297	31,71	32,10	+0,39	
12. Она же	15°	21,01	6,965	7,027	33,1	33,42	+0,31	
Средняя изъ 12 опытовъ.	—	20,898	4,723	4,751	22,12	22,26	+0,14	

Какъ видно изъ приведенной таблицы, опредѣленіе кислорода по Винклеру и въ питьевыхъ водахъ, въ среднемъ, дало превосходные результаты, почти такіе же, какъ и при опредѣленіи его въ дистиллированной водѣ. Здѣсь ошибка равняется +0,14, а въ дистиллированной водѣ +0,10%. Ни разниа въ химическомъ составѣ изслѣдованныхъ водъ, ни различіе въ содержаніи въ нихъ кислорода, которое колебалось въ широкихъ предѣлахъ — отъ 0,995 до 9,980 кб. с. въ литрѣ воды, — повидимому, не оказываютъ никакого вліянія на результаты опредѣленія по этому способу. Правда, если разобрать отдѣльные опыты, то величины, полученные по *Винклеру*, сравнительно съ газометрическими, колеблются здѣсь въ болѣе широкихъ предѣлахъ, чѣмъ въ дистилл. водѣ, а именно въ сторону плюса максимумъ на 0,77% и въ сторону минуса — на 0,6% (1 опытъ), что составить, въ суммѣ, колебанія въ 1,33%. Хотя ошибку въ 1,33% нельзя считать очень большой, но въ дѣйствительности она еще значительно меньше, такъ какъ отклоненіе въ сторону минуса въ 0,6% наблюдалось только одинъ разъ и то въ

водѣ чрезвычайно загрязненной, содержащей азотистую кислоту въ такихъ количествахъ, которыя требовали введенія специальной поправки (опытъ 5); въ обычныхъ водахъ для питья присутствіе азотистой кислоты, въ количествѣ 1-го миллиграмма на литрѣ, встрѣчается не часто.

Въ виду того, что способъ *Винклера* не былъ изученъ въ подробностяхъ, мы постарались выяснитъ нѣкоторыя условія, которыя такъ или иначе могутъ оказывать вліяніе на результаты опредѣленія кислорода въ водахъ естественныхъ источниковъ, напр. вліяніе температуры и нѣкотор. другихъ.

Вліяніе температуры и времени. Какъ видно изъ вышеприведенной таблицы (№ VI), колебанія температуры воды отъ 8 до 26°C. не оказываютъ никакого вліянія на результаты опредѣленія кислорода по способу *Винклера*. Но такъ какъ при этихъ опытахъ опредѣленіе по *Винклеру* велось при одной и той же комнатной температурѣ и разниа въ температурахъ воды могла сглаживаться вслѣдствіе нагреванія во время опыта, мы поставили нѣсколько специальныхъ опытовъ при которыхъ это условіе было исключено и весь опытъ велся при той температурѣ, которую имѣла изслѣдуемая вода. При этомъ получались слѣд. результаты (цифры означаютъ кб. с. кислорода въ литрѣ воды):

Т а б л и ц а VII.

Вліяніе температуры воды во время опыта.

Названіе пробъ.	Температура.					
	3,5°	6°	7°	20°	32,5°	65°
1. Дистиллир. вода	—	2,80	—	—	—	2,34
2. то же	—	—	3,74	—	3,64	—
3. то же	—	—	4,38	4,30	—	—
4. то же	5,96	—	—	5,94	—	—
5. изъ р. Москвы	4,64	—	—	4,63	—	—

Эти опыты также показывают, что температура воды в тех пределах, в которых она колеблется в естественных условиях, не оказывает влияния на результаты определения кислорода по Винклеру.

Что же касается влияния продолжительности соприкосновения реактивов с исследуемой водой, то оказалось, что для поглощения всего растворенного кислорода достаточно того промежутка времени, которое необходимо для оседания образующегося при реакции осадка и просветления остальной жидкости, т. е. $\frac{1}{2}$ — $\frac{3}{4}$ часа; дальнейшее удлинение его не изменяет результатов, если стьянки с исследуемой водой герметически закупорены и ставятся в темное место; если же очень спешить и не давать жидкости просветляться, легко получить результаты ниже истинных. В своей теоретической работе относительно растворимости кислорода в воде Винклер время окисления удлинял до 24 часов, по истечении которых приливала кислоту и титровал; при этом, во избежание ошибки от видения атмосферного кислорода, опыты пробки с горлом стьянок погружал в стаканчики с водой.

Влияние присутствия в воде азотистокислых солей. Винклер утверждает ¹⁾, что окисление азотистой кислоты хлорным марганцем идет в определенных количественных отношениях и что этим способом можно определять азотистую кислоту количественно, но в подтверждение своей мысли опытных данных не приводит. Так как на этом принципе основан данный им способ исключать вредное влияние азотисто-кислых солей на результаты определения кислорода в питьевых водах, то мы сделали несколько количественных определений азотистой кислоты хлорным марган-

¹⁾ Op. cit. Ber. d. Deutsch. Chem. Gesell. 1888, s. 252.

цем. Для опыта мы приготовили раствор азотисто-калевой соли определенного содержания; для этого продажный азотистокислый калий для очищения переводили в красное кристаллизующуюся азотисто-серебряную соль; затем мы брали навеску этой соли с расчетом иметь в 1 кб. с. раствора 0,1 mgr. ангидрида азотистой кислоты, растворяли в горячей воде и осаждали серебро хлористым натром. При опыте крепость этого раствора для большей уверенности еще определялась титрованием марганцевокислым кали, установленным по шапелевой кислоте.

О п ы т ь I.

	Стьянка А.	Стьянка В.
Взято раствора $MnCl_2$	100 кб. с.	100 кб. с.
дистилл. воды	50 безъ N_2O_3	50 кб. с. съ N_2O_3
На титрование J пошло	$Na_2S_2O_3$ 2,8	1,8
При повт. опыта истрачено	$Na_2S_2O_3$ 2,7	1,7

Таким образом разница между А и В (т. е. на 50 кб. с. воды) равняется 1 кб. с., а на литр — 20 кб. с. раствора $Na_2S_2O_3$; но так как 1 кб. с. $Na_2S_2O_3$ соответствовать 0,0582 кб. с. кислорода, то 20 кб. с. будут соответствовать 1,164 кб. с. кислор., или 3,95 милл. N_2O_3 в литр исследованной воды. В действительности в нашей воде содержалось 5 миллитр. азотистого ангидрида, т. е. по способу Винклера найдено на 21% меньше истинного.

О п ы т ь II.

	Стьянка А.	Стьянка В.
Было взято раствора $MnCl_2$	100 кб. с.	100 кб. с.
дистилл. воды	100 безъ N_2O_3	100 с N_2O
На титрование J пошло	$Na_2S_2O_3$ 1,3	0,6

В этом случае, при 100 кб. с. воды в пробѣ съ N_2O_3 , на выдѣлившійся J пошло на 0,7 кб. с. раствора

$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ меньше, чѣмъ въ пробѣ безъ азотистой кислоты; стало быть для 1000 куб. с. воды разница будетъ равна 7 куб. с. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$. Такъ какъ каждый куб. сантиметръ раствора сѣрноватисто-кислаго натра въ этомъ случаѣ соответствовалъ также 0,0582 куб. с. кислорода, то 7 куб. с. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ соответствуютъ 0,4074 куб. с. кислорода или 1,38 мгр. азотистаго ангидрида въ литрѣ воды. Въ дѣйствительности къ водѣ было прибавлено 3,53 мгр. N_2O_3 на литръ, такъ что по *Винклеру* получилось азотистой кислоты меньше истиннаго на 35,4%.

Насколько можно судить по приведеннымъ опытамъ, поправка на азотистую кислоту, предложенная *Винклеромъ*, должна давать числа меньше истинныхъ, а вмѣстѣ съ этимъ и въ водѣ, содержащей нитриты, по способу *Винклера* получится нѣсколько меньше кислорода. Этотъ выводъ подтвержденъ нами съ помощью прямыхъ опытовъ; два изъ нихъ съ дистиллированной водой, къ которой было прибавлено азотистокислаго калия, для иллюстраціи, приводимъ здѣсь:

ТАБЛИЦА VIII.

Въ литрѣ воды найдено куб. сант. кислорода:	Опытъ I. Опытъ II.	
	Въ водѣ безъ нитритовъ (въ среднемъ изъ 3 опредѣленій) . . .	6,208
Въ той же водѣ послѣ прибавленія нитритовъ найдено безъ поправки	5,846	5,405
На окисленіе нитритовъ пошло	0,362	0,404
Величина поправки (среднее изъ 2 опредѣленій)	0,175	0,223

Слѣдовательно, съ поправкой на азотистую кислоту получились цифры меньше истинныхъ почти на 0,2 куб. с. въ

1 литрѣ воды. Опредѣленіе кислорода въ водѣ Зоологическаго сада (см. табл. VI оп. 5), также подтверждаетъ сказанное.

На основаніи приведенныхъ фактовъ примѣненіе хлорнаго марганца для количественнаго опредѣленія азотистой кислоты, вмѣсто способа *Мора-Классена*, врядъ ли возможно.

Чтобы покончить съ водами, содержащими азотистокислыя соли, намъ остается еще добавить, что не только въ водахъ, содержащихъ въ литрѣ больше 0,1 мгр. азотистаго ангидрида, какъ рекомендуетъ *Винклеръ*, но и въ тѣхъ водахъ, въ которыхъ имѣются только слѣды нитритовъ, необходимо вести опредѣленіе по измѣненному способу т. е. принимать къ изслѣдуемой водѣ іодистый калий послѣ всѣхъ реактивовъ. Въ противномъ случаѣ при титрованіи іода сѣрноватистонатровою солью, послѣ перваго обезцвѣчиванія крахмала, жидкость быстро вновь синѣетъ; если ее обезцвѣтитъ новою порціей $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, она опять принимаетъ синюю окраску и т. д.; словомъ, очевидно, здѣсь образуется соединеніе, жадно поглощающее кислородъ изъ воздуха, можетъ быть, также окисъ азота, которая дѣлаетъ негоднымъ титрованіе азотистой кислоты по способу *Мора-Классена*.

Справедливость сказаннаго мы подтвердили многократными опытами. Для примѣра приведемъ одинъ изъ нихъ съ дистиллированной водой: мы брали по три равныхъ порціи одной и той же дистиллированной воды: одну порцію безъ нитритовъ и въ ней опредѣляли кислородъ; другія двѣ порціи той же воды брались послѣ прибавленія ничтожныхъ количествъ нитритовъ; при чемъ въ свою очередь, къ одной изъ нихъ реактивы приливались въ измѣненномъ порядкѣ (№ 2), а къ другой—въ обыкновенномъ (№ 3) т. е. въ стѣянку № 2 іодистый калий прибавлялся послѣ прибавленія соляной кисло-

Къ третьей порціи этой воды
было приято $5(\text{NaHO} + \text{KJ}) +$
 $3\text{MnCl}_2 + 6\text{HCl}$; получилось . . . 1,131 кб. с. въ 1 литрѣ.
По Буизену найдено . . . 1,127 >

Тотъ фактъ, что подобнаго рода ошибки намъ ни разу не пришлось наблюдать въ опытахъ съ дистиллированной водой, а только при опредѣленіи кислорода въ питьевыхъ и при томъ жесткихъ водахъ, естественно вызвалъ предположеніе, что въ такихъ водахъ способъ *Винклера* даетъ результаты ниже истинныхъ вслѣдствіе превращенія приливаемой ѣдкой щелочи и хлористаго марганца въ углекислый натръ и углекислый марганецъ, и что послѣдній раствореннымъ въ водѣ кислородомъ окисляется дурно.

Для подтвержденія высказаннаго соображенія мы сдѣлали, по *Винклеру*, два параллельныхъ опредѣленія кислорода въ дистиллированной водѣ. Къ 1 порціи прибавили реактивовъ въ обычныхъ количествахъ: 1 кб. с. $(\text{NaHO} + \text{KJ}) + 1$ кб. с. $\text{MnCl}_2 + 3\text{HCl}$ и получили кислорода: 6,18 к. с. на литрѣ.

Къ второй порціи было приято столько же реактивовъ, но 1 кб. NaHO замѣненъ 3 кб. с. 10%-наго раствора K_2CO_3 и получено кислорода . . . 1,06 >

Изъ этого опыта слѣдуетъ, что углекислый марганецъ окисляется растворимымъ въ водѣ кислородомъ дурно и предположенное выше гипотетическое объясненіе причины ошибокъ пріобрѣтаетъ большую вѣроятность.

Приведенныя выше данныя относительно химическаго состава прудовой и колодезныхъ водъ (таблица V), въ которыхъ намъ приходилось опредѣлять кислородъ, даютъ полное право утверждать, что при опредѣленія въ нихъ кислорода по *Винклеру* подобное превращеніе ѣдкой щелочи и хлористаго

стаго марганца въ углекислыя соли также имѣеть мѣсто: такъ какъ содержаніе въ нихъ углекислоты очень значительно и свободнаго ѣдкаго натра и закиси марганца остается недостаточно для связыванія всего раствореннаго кислорода.

На основаніи всѣхъ полученныхъ нами опытныхъ данныхъ, мы должны признать способъ *Винклера* очень быстрымъ, удобнымъ и на столько точнымъ, что при известныхъ условіяхъ, имъ можно пользоваться для проверки другихъ способовъ имѣеть газометрическаго. Способъ *Винклера* вполне применимъ для опредѣленія кислорода въ обыкновенныхъ питьевыхъ водахъ. Что же касается его применимости для опредѣленія кислорода въ загрязненныхъ водахъ, съ значительнымъ содержаніемъ азотистокислыхъ солей, то, повидному, онъ и въ нихъ даетъ удовлетворительные, хотя и менѣе точные, результаты.

Во избѣжаніе же ошибокъ отъ недостатка въ приливаемыхъ реактивахъ, по способу *Винклера* всегда слѣдуетъ вести нѣсколько одновременныхъ опредѣленій кислорода, употребляя концентрированные реактивы (т. е. хлористаго марганца 80 граммъ, а ѣдкаго натра 48 гр. на 100 гр. воды) и прибавляя ихъ въ различныхъ количествахъ. Единственный возможный источникъ ошибокъ опредѣленія кислорода въ питьевыхъ водахъ по этому способу—недостатокъ реактивовъ—былъ нами устраненъ тѣмъ, что кислородъ опредѣлялся въ тѣхъ же водахъ, составъ которыхъ приведенъ выше, и относительно которыхъ уже было извѣстно, сколько нужно приливать реактивовъ для полученія вѣрныхъ результатовъ.

Въ виду превосходныхъ результатовъ проверки способа *Винклера*, при дальнѣйшихъ нашихъ изслѣдованіяхъ мы пользовались имъ, вмѣсто газометрическаго, какъ средствомъ проверки точности остальныхъ двухъ способовъ—*Шютценбергеръ-Рислера* и *Мора-Лево*.

В. Проверка способа Шютценберкера и Рислера.

Мы поставили себя задачей проверить не весь разнообразности способа *Шютценберкера* и *Рислера*, а только то его видоизменение, которое описано нами в предыдущей главе под названием способа обратного титрования (рубрика с) и представляет собой последнюю редакцию этого способа¹⁾. При этом мы строго держались указаний *Тимана* и *Прейссе*, так как при наших предыдущих изследованиях²⁾ мы применяли способ *Шютценберкера* и *Рислера*, руководствуясь указаниями этих авторов. В виду того, что описание этого способа дано в предыдущей главе, мы здесь ограничимся только кратким перечнем условий, при которых нами применялся способ *Шютценберкера-Рислера*.

1. Титрование производилось раствором среднего гидросульфидного натра, который готовился и хранился по указаниям *Тимана-Прейссе* в маленьких стекляшках.

2. Титр гидросульфидного натра устанавливался при комнатной температур по аммиачному раствору йодида, содержащему в 1 литре 4,469 гр. свѣжеперекристаллизованного $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$; 10 куб. с. этого раствора, при восстановлении гидросульфидным натромъ, отдають 0,0014336 гр. или 1 куб. с. кислорода при 0° и 760 мм. При наших опытах, на 10 куб. с. такого раствора йодида требовалось не больше 5 куб. с. гидросульфидного натра. Для каждого определения кислорода в бюретку наливался гидросульфидный натр из нового флакона; этот раствор защищался от кислорода воздуха при помощи сосуда *h* с ель пирогаллоломъ, и устанавливался по йоди в особый приборъ передь каждымъ опытомъ.

¹⁾ См. гл. II, стр. 49 и 56.

²⁾ «Врачъ», 1893 г. № 12.

3. Растворъ индиго готовился или изъ индиго-карминъ-пасты (100 гр. на 2 литра воды), или же изъ сухого индиго-кармина (продажнаго индиготина)¹⁾; за отсутствиемъ указаний, сколько брать послѣдняго препарата, намъ пришлось определить концентрацію его эмпирически; оказалось, что наилучшая концентрація индиговаго раствора есть 5 граммъ индиготина на литръ, а максимальная 10 граммъ.

4. Самое определение кислорода производилось при нагревании около 45° С., въ аппаратъ Шютценберкера, съ усовершенствованиями поздѣйшихъ авторовъ (*Лейтца* и др.) (см. выше рис. 9). Аппаратъ состоялъ изъ Вульфовой стеклянки, емкостью въ литръ, съ очень широкими горлами. Въ нашемъ аппаратѣ были допущены только два улучшения отъ аппарата, описаннаго *Тиманомъ*: а) Сифонъ *b* во все время опыта опускался въ сосудъ съ водой, чтобы лучше заштитить аппаратъ отъ атмосфернаго кислорода, и б) къ аппарату Кипа придѣлано добавление, состоящее изъ стеклянной трубки *isy* съ краномъ *x*, которая идетъ изъ верхняго шара Киповскаго прибора въ бутылку *K*, наполненную разведенной серной кислотой, и оканчивается у самаго дна бутылки; черезъ второе отверстие въ пробку въ эту бутылку вставлена короткая изогнутая козьномъ трубкой: внутренній конецъ послѣдней оканчивается тотчасъ же подъ пробкой, а на наружный надѣта каучуковая трубка *m*. Вдувая при открытомъ краѣ *x* черезъ каучукъ *m* воздухъ въ бутылку, заставляютъ кислоту переливаться по трубкѣ *isy* въ Киповскій приборъ, а запирая вслѣдъ за тѣмъ краѣ *x*, мѣшавать перелившейся кислотѣ подниматься въ приборъ вслѣдствие давленія водорода въ нижнемъ шарѣ прибора Кипа *A*; благодаря этому получается значительное напряжение водорода, подъ которымъ онъ и выходитъ въ аппаратъ для опре-

¹⁾ Фирма „Badische Anilin-Soda-Fabrik“.

дѣления кислорода. Это приспособление, позаимствованное нами у проф. *И. М. Стеленова*, дает возможность, приливая кислороду въ цинку малыми порціями, получить въ теченіе продолжительнаго времени равномерный токъ водорода, что безъ такого приспособленія обыкновенно не удается. Слѣдуетъ до-бавить, что при получении водорода изъ чистаго зернистаго цинка необходимо брать сѣрную кислоту въ разведеніи 1 части кислоты на 6 частей воды и къ ней прибавлять нѣсколько капель раствора хлорной платины; кромѣ того необходимо залить кругомъ замазкой верхнее отверстие нижняго шара Киповскаго прибора, черезъ которое проходитъ конецъ верхняго шара; здѣсь, не смотря на то, что внутренняя поверхность отверстия и отростокъ верхняго шара пришлифованы другъ къ другу, безъ замазки водородъ изъ аппарата уходитъ; также заливается и пробка выходнаго крана прибора.

5. Для полнаго прекращенія доступа внѣшняго воздуха къ обоимъ приборамъ—какъ для опредѣленія кислорода, такъ и для установки титра по мѣди—мы заливали въ нихъ всю поверхность пробокъ той же замазкой, которую употребляли при газометрическихъ изслѣдованіяхъ; для тѣхъ же цѣлей, насколько возможно, укорачивали и и обмазывали замазкой каучуковыя трубки, которыми соединялись отдѣльныя части прибора; наконецъ, передъ началомъ титрованія выходящій изъ аппарата водородъ испытывался на отсутствіе примѣси кислорода зажиганіемъ.

6. Установка титра производилась въ приборъ меньшійхъ размѣровъ (около 200 куб. с.), въ которомъ Вульфова стеклянка была замѣнена широкогогорой бабкой; двѣ трубки для притока и выхода водорода и конца двухъ бюретокъ—одной съ гидросульфитомъ, а другой—съ индиго, проходили черезъ одну пробку, залитую замазкой. Для опредѣленія конца реакціи мы пользовались, по *Вертсену*, 2—3 каплями ин-

диго-кармина; титрованіе оканчивалось, какъ только синій цвѣтъ мѣднаго раствора превращался въ желтый.

7. Чтобы избѣжать, по возможности, потери кислорода диффузіей, мы всегда имѣли въ приборѣ достаточное количество воды т. е. около 500 куб. с. (изъ нихъ 250 куб. с. изслѣдуемой), взбалтывали во время опыта по возможности мало и ослабляли токъ водорода во время приливанія въ приборъ изслѣдуемой воды и во время всего титрованія кислорода.

8. Установка титровъ и самый ходъ опредѣленія нами производился слѣдующимъ образомъ: прежде всего бюретки въ 50 куб. с. наполнялись растворами индиго и гидросульфита натрия черезъ нижній конецъ бюретокъ насасываніемъ; бюретки съ гидросульфитомъ натромъ точно же за-тыкались пробкой съ сосудомъ *А*, наполненнымъ пирогаллоломъ; каучуковыми трубками обѣ бюретки соединялись съ наконечниками, вставленными въ пробку прибора для установки титра, при чемъ часть гидросульфита, находившаяся въ каучукѣ и наконечникѣ бюретки, выпускалась вонъ; затѣмъ пробка вставлялась въ аппаратъ, заливалась замазкой и начиналось титрованіе мѣди; когда растворъ мѣди блѣднѣлъ, прибавляли къ нему 2—3 капли индиго-кармина изъ другой бюретки и оканчивали титрованіе въ моментъ превращенія синней окраски въ желтую. Обыкновенно для установки титра мы брали 20 куб. с. мѣднаго раствора, такъ какъ работали съ крѣпкими растворами гидросульфита. Покопчивъ съ установкой титра, аппаратъ, въ которомъ производилась эта операція, разъединяли съ бюретками и убирали, а бюретки соединяли съ наконечниками, вставленными въ среднее горло Вульфовой стеклянки. Последнюю мы предварительно наполняли до самыхъ пробокъ, по *Кенузу*, прокипяченой водой, имѣющей t° около 45°C :

затѣм пускали въ нее токъ водорода, которымъ вытѣсняли черезъ сифонъ налитую въ стѣлку воду до тѣхъ поръ, пока въ приборѣ ея останется около 250—300 куб. с. Прекративъ дальѣйшее вытекание воды черезъ сифонъ, мы ждали, пока водородъ вытѣснитъ изъ прибора остатки воздуха, подогревая въ тоже время воду въ аппаратѣ до 45°C. Спустя нѣкоторое время, зашатавъ выходящій изъ аппарата водородъ, удостовѣрялись въ его чистотѣ, а вмѣстѣ съ тѣмъ и въ томъ, что въ приборѣ не осталось и слѣдовъ воздуха. Тогда приливали изъ одной бюретки 20—25 куб. с. индигового раствора, приготовленнаго изъ 5 гр. на литръ сухого индиго, или 30—40 куб. с., если растворъ приготовлялся изъ пасты, и, поддерживая въ аппаратѣ температуру около 45°C, приливали изъ другой бюретки гидросѣринистаго натра до тѣхъ поръ, пока снѣгій цвѣтъ жидкости не измѣнился въ золотисто-желтый.

Послѣ того какъ перемена цвѣта наступила, мы обыкновенно ждали нѣсколько минутъ, не посинѣеть ли вновь содержимое аппарата (если изъ аппарата былъ удаленъ весь воздухъ, посинѣния не происходитъ), и тогда, ослабивъ токъ водорода, черезъ воронку вливали осторожно 250 куб. с. изслѣдуемой воды и быстро титровали посинѣвшую жидкость гидросѣринистымъ натромъ. Тотчасъ же послѣ окончанія перваго опредѣленія кислорода можно начать и второе, приливъ новую порцію индиго, обезцвѣтивъ его гидросульфитомъ и т. д. Однако мы никогда не производили, больше двухъ опредѣленій одного за другимъ, чтобы не расходовать на титрование изъ бюретки всего раствора гидросѣринистаго натра. Количество гидросѣринистаго натра, израсходованное на обезцвѣчиваніе индиго-кармина послѣ приливанія въ приборъ изслѣдуемой воды, соответствуетъ тому количеству кислорода, которое содержится въ 250 куб. с. этой

воды. Зная титръ его, легко высчитать содержание кислорода въ литрѣ воды. Приѣмъ такого расчета былъ нами приведенъ въ предыдущей главѣ, при описаніи способа Шютценбергера и Рислера, и повторить его здѣсь считаемъ излишнимъ ¹⁾.

Результаты опытовъ.

Постановка опытовъ при повѣркѣ способа Шютценбергера и Рислера была та-же, что и при повѣркѣ предыдущаго способа, т. е. прежде всего онъ провѣрялся на дистиллированную водъ, насыщенную въ различной степени кислородомъ посредствомъ взбалтыванія съ воздухомъ, а затѣмъ на питьевыхъ водахъ. Нѣсколько лѣтъ тому назадъ мы сравнивали способъ Шютценбергера и Рислера съ газометрическимъ способомъ Тиманъ-Гемшеля и получили слѣдующія количества кислорода въ 1 литрѣ дистиллированной воды:

	Опытъ I.	Опытъ II.
По Шютценбергеру и Рислеру	4,30 куб. с.	6,20 куб. с.
По Тиманъ-Гемшелю	4,20	6,00

I. Опредѣленіе кислорода по Шютценбергеру-Рислеру и по Винклеру въ дистиллированной водѣ.

Въ настоящее время опредѣленій кислорода въ дистиллированной водѣ по способу Шютценбергера и Рислера и по Винклеру нами было сдѣлано очень много; изъ нихъ для рѣшенія интересующаго насъ вопроса мы считаемъ достаточноымъ привести здѣсь результаты 20 опредѣленій, изъ которыхъ каждое было повторено 2 раза.

¹⁾ См. Гл. II, стр. 57.

Т А Б Л И Ц А IX.

Количество кислорода въ 1 литрѣ дистиллированной воды въ куб. сант. при 0° и 760 мм. давления.

№ №	По Шютценбергеру и Рислеру.	По Винклеру.	По Шютценб. и Рислеру	
			получено больше или меньше, чѣмъ по Винклеру въ куб. с.	въ куб. с.
1.	2,60	2,34	+0,26	
2.	3,60	3,88	-0,18	
3.	4,00	4,05	-0,05	
4.	4,00	3,82	+0,08	
5.	4,36	4,90	-0,54	
6.	4,29	4,38	-0,09	
7.	4,64	4,91	-0,27	
8.	4,36	4,30	+0,06	
9.	6,03	6,28	-0,25	
10.	6,04	6,28	-0,24	
11.	6,08	6,24	-0,16	
12.	6,07	6,36	-0,29	
13.	6,13	6,29	-0,16	
14.	6,14	6,27	-0,13	
15.	6,12	6,34	-0,22	
16.	6,17	6,38	-0,21	
17.	6,22	6,22	0	
18.	6,29	6,25	+0,04	
19.	6,27	6,38	-0,11	
20.	6,00	6,28	-0,28	
Средня	5,27	5,40	-0,13	

Какъ видно изъ приведенной таблицы, въ среднемъ, способъ Шютценбергера и Рислера, сравнительно со способомъ Винклера, даетъ очень хорошіе результаты, т. е. небольшую ошибку въ сторону минуса (всего въ 0,13 куб. с. на литръ) можно отнести къ неизбежнымъ ошибкамъ опыта.

Просматривая же каждое опредѣленіе отдѣльно, мы находимъ, что за исключеніемъ одного опыта (№ 1) все они дали величины меньшія, чѣмъ по Винклеру, а именно на 0,05 до—0,54 куб. с. на литръ воды; отклоненія же въ противоположную сторону не превышаютъ +0,26 куб. с.. Полученныя въ опытахъ №№ 4, 8, 9 и 18 разницы мы въ расчетъ не принимаемъ, т. е. здѣсь различіе въ результатахъ, полученныхъ по тому и другому способу, слишкомъ ничтожно и можетъ быть отнесено, безъ всякой натяжки, къ погрѣшностямъ опыта. Въ общемъ можно признать, что, за исключеніемъ опыта 5-го, способъ Шютценбергера и Рислера не только въ среднемъ, но и въ отдѣльныхъ опредѣленіяхъ, даетъ для дистиллированной воды удовлетворительные результаты.

II. Опредѣленіе кислорода по Шютценбергеру-Рислеру и по Винклеру въ питьевыхъ водахъ.

Какъ было сказано выше, для сравнительныхъ опредѣленій кислорода по Шютценбергеру-Рислеру и по Винклеру мы пользовались водой тѣхъ же источниковъ, какъ и при пробѣрѣ способа Винклера. Въ слѣдующей таблицѣ мы приводимъ 20 такихъ опредѣленій.

Т А Б Л И Ц А X.

Количество кислорода въ 1 литрѣ питьевой воды (въ куб. с. при 0° и 760 мм.).

№	Названія источниковъ.	По Шютц.-Рисл. и По Винклеру		Разница
		получено больше или меньше въ куб. с.	получено больше или меньше въ куб. с.	
а. Воды загрязненныя.				
1.	Простой колод. № 1.	3,50	3,13	+0,37 съ N ₂ O ₂
2.	Тоже	4,00	3,59	+0,41
3.	Колодезь № 2	3,14	2,85	+0,29 съ N ₂ O ₂

4. Таже вода, взболтанная съ воздух.	5,44	5,40	+0,04
5. Вода Зоол. пруда.	2,0	1,84	+0,16 съ N ₂ 0,
6. Она же	2,4	2,39	+0,01
7. Она же, взболтанная съ воздухом	5,03	5,50	-0,47
б. Воды среднего загрязнения.			
8. Москва-рѣка	6,26	6,20	+0,06
9. Она же	6,15	6,10	+0,05
в. Воды очень чистыя.			
10. Мытищенская вода	3,60	3,70	-0,10
11. Она же	4,16	4,17	-0,01
12. Она же	4,53	4,58	-0,05
13. Артез. кол. Унив. канникъ.	2,2	1,9	+0,3
14. Она же	2,40	2,25	+0,15
15. Она же послѣ стоянія въ лаборат.	4,67	4,82	-0,17
16. Она же взболтанная съ воздухомъ	6,27	6,87	-0,60
17. Она же	6,00	6,25	-0,25
18. Артезианск. вода	2,30	2,26	+0,04
19. Она же	2,00	1,85	+0,15
20. Она же, взболтанная съ воздухомъ	5,85	5,97	-0,12
Въ среднемъ	4,10	4,08	+0,02.

На основаніи приведенныхъ данныхъ можно сдѣлать выводъ, что способъ *Шютценбергера* и *Рислера*, въ среднемъ, при опредѣленіи кислорода въ питьевыхъ водахъ, даетъ результаты, почти тождественные со способомъ *Викклера*,— даже болѣе близкіе, чѣмъ при опредѣленіи кислорода въ дистиллированную водъ. Но если перейти отъ средних ве-

личій къ отдѣльнымъ опытамъ, то оказывается, что онъ даетъ очень большія уклоненія отъ способа *Викклера* и при томъ, какъ въ сторону плюса, такъ и въ сторону минуса: максимальное колебаніе въ отрицательную сторону равняется $-0,60$ (№ 16) кб. с. на литръ, въ положительную $+0,41$ (№ 2) кб. с., что составляетъ отъ -9% до $+15,3\%$, т. е. въ общемъ $24,3\%$. Такія громадныя колебанія получились изъ 20 опытовъ въ четырехъ (№№ 1, 2, 7 и 16); въ остальныхъ же результаты колебались въ болѣе тѣсныхъ границахъ, т. ч. ихъ можно назвать удовлетворительными.

Слѣдуетъ также отмѣтить нѣкоторую правильность въ отклоненіи результатовъ, полученныхъ по способу *Шютценбергера* и *Рислера*, сравнительно со способомъ *Викклера*, которая замѣчается при сопоставленіи опредѣленій кислорода по обоимъ способамъ въ дистиллированной и питьевыхъ водахъ, а именно: въ водахъ съ среднимъ содержаніемъ кислорода т. е. отъ 3,5—5,0 кб. с. въ литръ, опредѣленія кислорода по обоимъ способамъ сходятся всего ближе (въ среднемъ изъ 11 опытовъ по *Шютценбергеру* и *Рислеру* получено 4,17, по *Викклеру*—4,20 кб. с. кислорода въ 1 литръ); затѣмъ въ тѣхъ водахъ, въ которыхъ абсолютное количество кислорода было мало т. е. отъ 2 до 3 кб. с. въ литръ, по *Шютценбергеру* и *Рислеру* получалось кислорода больше, чѣмъ по *Викклеру* (въ среднемъ изъ 8 опытовъ по *Шютценбергеру* и *Рислеру*—2,43, по *Викклеру*—2,25 кб. с. кислорода); наконецъ, въ водахъ съ значительнымъ содержаніемъ кислорода т. е. болѣе 5,5 кб. с., по способу *Шютценбергера* и *Рислера* получалось кислорода въ большинствѣ случаевъ меньше, чѣмъ по *Викклеру* (въ среднемъ изъ 19 опытовъ по первому способу получено 6,03 кб. с., а по второму 6,26 кб. с.). Указанная правильность особенно демонстративно выступаетъ въ опытахъ

5 и 7, затѣмъ въ №№ 14, 15 и 16 (таблица X), въ которыхъ содержание кислорода въ одной и той же водѣ увеличивалось вѣзбалтываніемъ съ воздухомъ. Этими обстоятельствами можно объяснить тотъ фактъ, что при опредѣленіи кислорода въ дистиллированную водѣ, въ которой, въ среднемъ, содержание этого газа было больше, чѣмъ въ питьевыхъ водахъ, и средняя по *Шютценбергеру* и *Рислеру* получилась меньше средней, полученной по *Винклеру*.

Для сравненія съ полученными нами результатами, приведемъ здѣсь результаты сравнительныхъ опредѣленій кислорода по *Шютценбергеру-Рислеру* и по *Винклеру*, полученные д-мъ *Виншель*.¹⁾ (цифры означаютъ кб. с. кислорода при 0° и *760 мм. въ 1 литрѣ изслѣдованной воды).

Опредѣленія д-ра Кинна.

№	Название источниковъ.	Температура.	По Шютценбергеру и Рислеру.	По Винклеру.	По Шютцен и Рислеру, больше или меньше, чѣмъ по Винклеру въ кб. с.
1.	Водопр. вода непосредствен. изъ водопр.	16,0	5,37	5,04	+0,33
2.	Она же	16,0	4,42	4,02	+0,40
3.	Она же	16,5	5,43	5,54	-0,11
4.	Она же, взболтанная съ воздухомъ	19,5	5,93	6,48	-0,55
5.	То же	20,0	5,93	6,35	-0,42
6.	То же	20,5	6,24	6,34	-0,10
7.	Колодезная вода	12,0	4,66	4,15	+0,51
8.	То же	15,0	5,00	4,03	+1,00
9.	То же	15,5	3,50	3,01	+0,49

¹⁾ Op. cit. Zeitschr. f. angew. Chem. 1891, 107.

10.	Колодез. вода, взболтанная съ воздухомъ.	15,5	7,00	5,90	+1,1
11.	То же	19,0	6,49	5,37	+0,12
12.	То же	20,0	6,0	6,48	+0,48
13.	Дождевая вода	16,5	6,28	6,17	+0,11
14.	Она же	18,0	5,25	5,14	+0,11
15.	Она же, взболт. съ воздухомъ	20,5	6,12	6,60	-0,48
Въ среднемъ			5,57	5,44	+0,13

Въ среднемъ, способъ *Шютценбергера* и *Рислера* и уд-ра *Кинна* далъ очень хорошіе результаты; колебанія же въ отдѣльныхъ опредѣленіяхъ были еще значительнѣе, чѣмъ у насъ: раніише предѣлы ихъ равняются +1,1 кб. с. и -0,55 кб. с. Если исключить опыты 8 и 10, которые дали наибольшія отклоненія въ сторону плюса т. е. на +1 и 1,1 кб. с., то въ остальныхъ опытахъ также наблюдается, хотя и не такъ резко, какъ въ нашихъ, указанная нами правильность въ уклоненіи результатовъ: въ большинствѣ случаевъ, въ которыхъ по *Винклеру* содержание кислорода въ литрѣ воды превышало 6 кб. с., результаты по *Шютценбергеру* и *Рислеру* получились значительно меньшіе. Подобная правильность наблюдается и въ данныхъ *Кинна*, приведенныхъ въ предыдущей главѣ²⁾.

Указанное обстоятельство можетъ служить одной изъ вѣроятныхъ причинъ различія результатовъ проверки способа *Шютценбергера* и *Рислера*, полученныхъ различными авторами: напр. хорошіе результаты сравнительныхъ опредѣленій по способу *Шютценбергера* и *Рислера*, полученные *Катериной Вильямс* и проф. *Рамзаемъ*, отчасти, можно объяснить тѣмъ, что эти изслѣдователи оперировались водой,

¹⁾ Op. cit. Zeitschr. f. angew. Chem. 1891 г. S. 108.

²⁾ Сб. П., II, стр. 63,64 и 65.

содержавшей умбренное количество растворенного кислорода, т. е. около 5,5 кб. с. вь литрѣ; противоположная данная *Венига* и *Краузе*, отчасти, объясняются тѣмъ, что эти изслѣдователи имѣли дѣло съ водами, которыя содержали вь большинствѣ случаевъ очень много кислорода, 8—23 кб. с. вь литрѣ; но вь опытахъ *Венига* и *Краузе*, произведенныхъ надь водой съ среднимъ содержаниемъ кислорода, и давшихъ по *Шютценбергеру* и *Рислеру* также меньшія величины, чѣмъ по *Мору* и *Рейхардтъ-Буизену*, очевидно, играли роль еще и нѣкоторыя изъ нижеизъясняющихся условий.

1. Непостоянство раствора гидросернистаго натра. Непостоянство раствора средняго гидросернистаго натра на столько велико, что хранить его, какъ это дѣлалъ *Венигъ*, на свѣту, вь большихъ бутылкахъ, хотя бы и подь слоемъ бензола и защищенный пирогаллоломъ, не возможно. Даже при храненіи вь маленькихъ стьянкахъ, какъ это дѣлали мы, и вь темномъ мѣстѣ, титръ его мѣняется изо дня вь день и тѣмъ быстрее, чѣмъ слабѣе его растворъ, напримеръ:

На восстановленіе:

10 кб. с. $\text{CuSO}_4 + 5\text{H}_2\text{O}$ шло	6,9 кб. с. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$
10 » » » черезъ сутки	7,3 » » »
10 » » » » 5 дней	8,0 » » »

Мало того, титръ гидросернистаго натра мѣняется даже за время опыта, хотя онъ вь бюреткѣ и защищенъ отъ вѣшняго кислорода; такъ, при установкѣ титра получаются слѣдующіе результаты.

Передь начал. опыта на 10 кб. с. $\text{CuSO}_4 + 5\text{H}_2\text{O}$ идетъ 5,3
Вь концѣ опыта на 10 кб. с. $\text{CuSO}_4 + 5\text{H}_2\text{O}$ идетъ 7,4

10 кб. с. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$

Вотъ почему мы, по совѣту *Тилмана*, никогда не расходовали изъ бюретки всего гидросернистаго натра и устанавливали титръ его передь каждымъ опытомъ.

2. Вліяніе концентрации гидросернистаго натра. Слабые растворы гидросернистаго натра, т. е. такіе, которыхъ требуется на 10 кб. с. амміачной мѣди (4,469 гр. на литрѣ) больше 6 кб. с., положительно не пригодны для титрованія, такъ какъ даютъ результаты значительно ниже истинныхъ; вь этомъ мы убѣдились многократными опытами; напримеръ:

	На 10 кб. с. $\text{CuSO}_4 + 5\text{H}_2\text{O}$ требуется $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$	Кислорода вь 1 л. воды вь кб. с.	
		По Шютценберг.-Рислеру.	По Винклеру
I. Дистиллирован. вода	8	4,8	
Она же	7,5	5,33	
Она же	6,6	5,558	6,71
Она же	2	6,54	
II. Дистиллирован. вода	7,2	4,73	
Она же	6,3	5,63	6,17
Она же	5,0	6,07	

3. Вліяніе способа установки титра. Большинство авторовъ, какъ мы видѣли, указывали на то, что установка гидросернистаго натра по амміачному раствору мѣди даетъ результаты далеко ниже истинныхъ, а *Роско* и *Дунгъ*, повидимому, дали этому факту опытное объясненіе: они утверждали, что здѣсь сказывается вліяніе щелочности мѣднаго раствора. На этомъ основаніи многіе изъ авторовъ рекомендуютъ устанавливать титръ его по водѣ, насыщенной воздухомъ.

Какъ видно изъ нашихъ, приведенныхъ выше, опредѣлений кислорода, по *Шютценбергеру* и *Рислеру*, вь дистиллированной водѣ (табл. IX), вь условіяхъ нашихъ опытовъ такого рѣзкаго вліянія установки титра по мѣди не замѣчается,

хотя, в среднем, по *Шютценбергер-Рислеру* и получились результаты несколько меньше, чем по *Винклеру*. Очевидно, что вредное влияние щелочности на титрование гидроокислительным натром резко заметно только на слабых растворах его, с какими оперировали *Роско* и *Дунг*, а не на крепких, какие употреблялись *Тиманом* и нами.

Что же касается установки титра по воде, насыщенной воздухом, то против нея можно выставить два возражения: во 1-х, разногласие между *Бунзеном* и позднейшими исследователями относительно содержания кислорода в воде, насыщенной воздухом при различных температурах, и, во 2-х, трудность получить воду, насыщенную для данной температуры теоретическим количеством кислорода.

Вследствие этих причин, по нашему мнению, при установке титра по дистиллированной воде будут вноситься значительные ошибки, не меньше тех, которые получаются при установке крепких растворов гидроокислительного натрия аммиачной водой, если при приготовлении последней избывать, по возможности, большого избытка аммиака.

4. Влияние приготовления растворов индиго, их количества и концентрации. Мы приготовляли растворы индиго из индигокармин-пасты и из сухого индигокармина. Наилучшей концентрацией для первого препарата — пасты — следует признать, согласно указаниям *Тимана*, 50 гр. на литр, а для второго, по нашим опытам, 5 гр. на литр; при более слабых концентрациях пришлось бы приливать слишком большой объем индиго, а при более концентрированных растворах становится неясным переход цветов. Мы пользовались почти исключительно растворами, приготовленными из сухого индигокармина, но сделали несколько опытов с растворами из индигокармин-пасты; причем получили

следующие результаты (цифры означают куб. с. кислорода в 1 литре):

№	По Шютценбергеру и Рислеру.	По Винклеру.
1.	4,16	4,17
2.	3,6	3,7
3.	6,08	6,24
4.	6,03	6,28
5.	3,3	6,3

За исключением 5-го опыта, остальные дали такие же результаты, как и раствор из сухого индигокармина. Что же касается опыта 5-го, давшаго величину меньше истинной почти вдвое, то мы подвергли его тщательной проверке и выяснили, что полученный с этим раствором индиго результат не зависит: 1) ни от того, что раствора было взято мало; 2) ни от слабой концентрации употребляемого гидроокислительного натрия, и 3) ни от излишней силы тока водорода. Очевидно, что мы здесь имели дело с настоем дурного качества, которая гидроокислительная натром восстанавливается легко, но обратно кислородом воды окисляется трудно и только отчасти.

Весьма возможно, что чрезвычайно низкая цифра, которая при первоначальной проверке способа *Шютценбергера* и *Рислера* получили *Кениг* и *Краух*, действительно зависела, на чем и *Кениг* особенно настаивает, от дурного качества индигокармин-пасты, которую они употребляли при опытах. Основываясь на личном опыте, мы и признали такое объяснение *Кенига* вероятным. Во избежание таких грубых ошибок, следует индигокармин-пасту изгнать из употребления и заменить сухим индигокармином.

5. Влияние тока водорода. В нашем приборе заметное влияние тока водорода на результатах определения сказыва-

Леви и по газометрическому способу *Тимана-Гемисля*. Результаты сравнения этих способов получены следующие (цифры означают кб. с. кислорода в 1 литр воды при 0° и 760 мм.):

№ №	По Морю-Леви.	По Тиману-Гемисля.	По Морю-Леви выч. меньше на
1.	3,0 кб. с.	4,20 кб. с.	—1,20 кб. с.
2.	4,2 » »	6,0 » »	—1,8 » »
2.	0,4 » »	2,11 » »	—1,71 » »
Средняя	2,53	4,1	1,57

Т. о. *Морю-Леви* сравнительно с газометрическим способом дал числа на 39% меньшия, а так как аппарат *Тимана*, с помощью которого нами получены растворенные в водѣ газы, сам по себѣ дает величины ниже истинных, то эта разница в действительности была еще больше 39%.

Изъ всѣхъ сравнительныхъ опредѣлений кислорода въ дистиллированной водѣ по *Леви* и *Винклеру*, которые были сдѣланы нами въ настоящемъ году, мы въ нижеслѣдующей таблицѣ приведемъ одинадцать; при этомъ каждая цифра представляетъ собою среднюю изъ двухъ опредѣлений:

ТАБЛИЦА XI.

Результаты нашихъ опредѣлений кислорода по *Леви* и по *Винклеру*.

(Цифры означаютъ кб. с. кислорода въ 1 литрѣ воды).

№№	Т°.	По Леви.	По Винклеру.	По Леви меньше, чѣмъ по Винклеру на
1.	19°	4,99	6,13	—1,14
2.	19°	5,47	6,17	—0,70
3.	18°	5,09	6,32	—1,23
4.	18°	5,54	6,32	—0,78
5.	17°	5,56	6,35	—0,99

6.	16°	5,72	6,60	—0,88
7.	16	5,74	6,60	—0,96
8.	16	4,88	6,58	—1,70
9.	16	5,15	6,58	—1,48
10.	3,5	4,28	6,04	—1,76
11.	3,5	5,20	6,04	—0,84
Средня		5,24	6,34	—1,1

На основаніи приведенныхъ фактовъ слѣдуетъ признать, что способъ *Леви*, при опредѣленіи кислорода въ дистиллированной водѣ, даетъ величины, въ среднемъ, меньшия, чѣмъ полученныя при способѣ *Винклера*, на 18,9%, причѣмъ и въ каждомъ опытѣ въ отдѣльности ошибка способа *Леви* также отрицательная.

II. Опредѣленіе кислорода по Морю-Леви и Винклеру въ водахъ для литья.

Опредѣленія кислорода производились нами въ тѣхъ же водахъ, что и въ опытахъ съ другими способами. Въ нижеслѣдующей таблицѣ сопоставляемъ 16 опредѣлений кислорода по *Леви* и *Винклеру* въ разныхъ источникахъ; каждая цифра представляетъ собою среднюю изъ двухъ опредѣлений.

ТАБЛИЦА XII.

(Цифры означаютъ кб. с. кислорода при 0° и 760 мм. давленія въ 1 литрѣ воды):

Названіе источн.	По Морю-Леви.		По Леви меньше, чѣмъ по Винклеру.
	По Морю-Леви.	По Винклеру.	
а). Воды очень загрязненныя.			
1. Колодезь № 1 . . .	2,73	3,14	—0,41
2. То же	2,78	3,25	—0,47
3. То же	3,00	3,50	—0,50
4. Прудъ Зоол. сада	0	1,30	—1,30
5. То же	0	1,73	—1,73

b) Воды среднего загрязнения.			
6. Москва-рѣка	5,14	6,46	—1,32
7. То же	5,06	6,22	—1,16
8. То же	4,60	5,02	—0,42
9. То же	4,50	4,80	—0,30
с) Воды очень чистыя.			
10. Мытиц. вода	3,75	6,62	—2,87
11. Она же изъ подъ крана водопров.	2,96	3,71	—0,75
12. Вода артез. кол.	3,95	6,30	—2,35
13. Она же	0,69	1,12	—0,43
14. Она же	0,90	1,33	—0,43
15. Она же, взболт. съ воздухомъ	4,47	6,33	—1,86
Средня	2,97	4,06	—1,09

При опредѣленіи кислорода въ питьевыхъ водахъ по способу *Леви* получились результаты меньшія, чѣмъ по *Винклеру* въ среднемъ на 26,9%, т. е. еще худшіе, чѣмъ при опредѣленіи кислорода въ дистиллированную водъ; въ отдѣльныхъ опытахъ разница достигала 43 (опытъ 10 и 12) и даже 100% (опыты 4 и 5). Какъ и слѣдовало ожидать на основаніи теоретическихъ соображеній, приведенныхъ нами въ предыдущей главѣ, способъ *Леви* даетъ результаты еще *менѣе точные*, чѣмъ оригинальный методъ *Мора*, и всегда ниже истинныхъ.

Для выясненія причинъ неудовлетворительныхъ результатовъ опредѣленія кислорода по способу *Леви*, мы нѣсколько поближе изучили два условія, при которыхъ принимается этотъ методъ.

I. Вліяніе продолжительности окисленія кислородомъ соли *Мора*. Не смотря на многократныя заявленія *Леви*, что реакція

окисленія соли *Мора* кислородомъ, при его способѣ, совершается «мгновенно», въ дѣйствительности, какъ видно изъ слѣдующихъ примѣровъ, оказывается, что вліяніе времени на результаты опредѣленія чрезвычайно велико.

Время реакціи:	1½ мин.	3 м.	5 м.	15 м.	20 м.	60 м.
1. Дистилл. вода 4,0 к. е.	4,60	4,69	4,72	4,80	—	—
2. „ „ „	—	5,09	5,54	—	—	—
3. „ „ „	—	—	5,00	—	—	5,48
4. „ „ „	—	—	4,88	5,16	—	—
5. Москва-рѣка	—	—	4,88	5,16	—	5,56

Изъ этихъ цифръ, какъ и изъ вышеприведенныхъ данныхъ д-ра *Сokolova*¹⁾, видно, что съ удлиненіемъ времени реакціи увеличивается и количество кислорода, опредѣляемое по способу *Леви*. Сравнительно результаты, полученные по способу *Леви*, съ соответствующими данными *Винклера*, оказывается, что и послѣ часовой окисленія все-таки по первому способу получаются цифры значительно меньшія, чѣмъ по *Винклеру*, напримѣръ:

	Леви.	Винклеръ.	Разница.
1.	5,56	6,35	—0,79
2.	5,47	6,17	—0,70

Кромѣ того, при продолжительномъ соприсосновеніи кислорода воды съ солью *Мора*, изслѣдуемая вода получаетъ ржавую окраску, препятствующую точности опредѣленія желѣза съ помощью марганцевокислаго кали. На это неудобство указываетъ также и д-ръ *Сokolov*; впрочемъ его легко устранить, если прибавлять при титрованіи, какъ индикаторъ, нѣсколько капель раствора индигокармина, который марганцевокислымъ калемъ окисляется прежде соли желѣза.

II. Вліяніе температуры изслѣдуемой воды. Не менѣе значительно и вліяніе температуры, при которой ведется опредѣ-

¹⁾ См. гл. II, стр. 39 и 40.

ление кислорода по *Леви*, как видно изъ слѣдующихъ при-
мѣровъ, въ которыхъ время окисления было одинаково и рав-
нялось 10 минутамъ.

Название источника.	Темпер. воды по С ^о .	Кислорода.
1. Москва-рѣка . . .	+ 5°	3,14 куб. с.
2. Тоже	+ 28°	5,69 »
3. Колодезь А.	+ 0,3	2,50 »
4. Тоже	15°	2,78 »
5. Колодезь В.	+ 0,3	4,2 »
6. Тоже	20°	6,15 »
7. Колодезь С.	+ 5°	3,68 »
8. Тоже	30°	4,46 »

Указанными двумя источниками ошибокъ—влиянiемъ про-
должительности времени реакцiи между раствореннымъ кисло-
родомъ и солью *Мора*, и влиянiемъ на ходъ реакцiи темпе-
ратуры—можно объяснить слѣдующимъ непостоянные резуль-
таты, которые даетъ способъ *Леви*. Но имѣются основанiя
утверждать, что и при устраненiи этихъ вредныхъ влиянiй
онъ будетъ все-таки давать результаты ниже истинныхъ.

Въ общемъ итогѣ, на основанiи приведенныхъ здѣсь
данныхъ способъ *Морь-Леви* слѣдуетъ признать очень
неточнымъ и примѣненiе его въ санитарной практикѣ
не желательнымъ.

Сопоставляя все сказанное въ настоящей главѣ о трехъ
способахъ опредѣленiя раствореннаго въ водѣ кислорода мы
должны отдать предпочтенiе передъ другимъ способу
Винклера, потому что онъ обладаетъ всѣми требуе-
мыми достоинствами, простотой, быстротой выполненiя и замѣча-
тельной точностью. Два остальныхъ способъ—*Шотценбер-
гера-Гислера* и *Морь-Леви*—уступаютъ методу *Винклера*
во всѣхъ отношенiяхъ.

Г Л А В А IV.

**Нѣкоторые данныя для оцѣнки санитарнаго зна-
ченiя раствореннаго въ водѣ кислорода, окисля-
емости воды и количества содержащихся въ
ней бактерий.**

Старый вопросъ о наилучшихъ способахъ санитарной оцѣн-
ки питьевой воды до сихъ поръ для гигиенистовъ предста-
вляется еще далеко невыполнѣмъ рѣшеннымъ.

Какъ въ практической медицинѣ предложенiе все новыхъ
и новыхъ специфическихъ средствъ противъ той или другой
болѣзни служить вѣрнымъ указателемъ, что болѣзнь эта или
совсѣмъ неизлѣчима, или плохо поддается лѣченiю, такъ и
въ гигиенѣ все продолжающееся предложенiе новыхъ крите-
риевъ для санитарной оцѣнки воды указываетъ на неудовле-
творительность или недостаточность преяде предложенныхъ
средствъ для рѣшенiя этого вопроса.

Съ давнихъ поръ для оцѣнки загрязненiя воды предла-
гаютъ принимать во вниманiе слѣдующiя качества ея: окси-
длемость (количество кислорода, потребнаго на окисленiе
легко окисляющихся органическихъ веществъ), количество
аммиака (свободнаго и бѣлковаго), содержание азотистой и
азотной кислотъ, количество хлора, потерю при прокаливанiи
сухого остатка воды, количество органическаго азота и
углерода. Въ болѣе позднее время было предложено еще
опредѣленiе раствореннаго въ водѣ кислорода, количество бак-
терiй и, наконецъ, измѣренiе быстроты исчезновенiя кисло-
рода въ водѣ, налитой въ закупоренный сосудъ и поставлен-

ной в термостат на 48 часов при 33° Ц.—так наз. «показатель изъязвляемости кислорода» *Leon* (1884 г.).

Таковым образом, для определения степени и свойства загрязнения воды служат 11 разнородных величин: десять—химических и одна—биологическая.

Из химических данных всё, не исключая и хлора, стремится вычислить величину и свойства загрязнения воды органическими веществами или продуктами их разложения и изъять в виду определить, сь одной стороны, общую сумму органических веществ, а сь другой—дать указания на различие их свойств, состава и происхождения; напр., определение азота и углерода в органических веществах.

Не смотря, однако, на указанное обилие средств для определения загрязненности воды органическими веществами, мы и в настоящее время также мало знакомы сь природой этих веществ, как и в то время, когда они определялись одной хлороановой пробой.

Крайнее разнообразие, непостоянство и нестойкость встречающихся вь воду органических соединений мѣшают, и долго еще будут мѣшать, анализикамъ ближе познакомиться сь ихъ составомъ и выработать способы прямого количественного определения ихъ.

Вотъ почему все предложенные до сихъ поръ и перечисленные выше способы определения органических веществ воды, а, следовательно, и степени загрязнения ей, принадлежать не къ прямымъ, а къ косвеннымъ способамъ и уже по этому самому не могутъ считаться вполне удовлетворительными.

Неудовлетворительность такого положения дѣла чувствуеть большинствомъ гигиенистовъ, и сь этой точки зрѣнія является вполне законнымъ предложеніе все новыхъ и новыхъ

указателей на природу органических веществ воды и новыхъ способовъ ихъ количественного определения.

Но сь введеніемъ вь гигиеническую практику новыхъ и, повидному, болѣе совершенныхъ изобрѣтений загрязнения воды, старые способы не сдаются вь архивъ, а продолжают оставаться вь полной силѣ, такъ что сужденіе о чистотѣ воды вь каждомъ частномъ случаѣ производится одновременно на основаніи всѣхъ—и старыхъ, и новѣйшихъ нормъ.

Само собой разувѣется, что такой приемъ можетъ найти себѣ логическое оправданіе только вь томъ случаѣ, если будетъ строго доказано, что всѣ 11 критеріевъ загрязнения воды даютъ указанія, не противорѣчающія одно другому, а, тѣмъ болѣе, не уничтожающія другъ друга, но ведущъ согласно къ одной и той же цѣли, только разными путями, характеризую предметъ сь разныхъ сторонъ.

Такъ ли это на самомъ дѣлѣ? Несомнѣно такъ. Правда, до тѣхъ поръ, пока для сужденія о качествѣ воды пользовались только старыми химическими нормами, существенныхъ противорѣчій дѣйствительно не было. Сь введеніемъ же вь гигиеническую практику двухъ послѣднихъ нормъ—количества микробовъ и показателя изъязвляемости кислорода (*Leon*),—положеніе дѣла значительно измѣнилось; и совершенно естественно возникла потребность вь опытной провѣркѣ значенія послѣднихъ нормъ и ихъ отношеній къ нормамъ болѣе старымъ. И вь самомъ дѣлѣ, ищется ли достаточное количество опытныхъ данныхъ, несомнѣнно доказывающихъ, что, напр., существуетъ постоянная и однообразная зависимость между окисляемостью воды и числомъ содержащихся вь ней бактерій, или между числомъ бактерій и показателемъ изъязвляемости кислорода?

Недостаточность измѣняющихся вь литературѣ фактовъ для рѣшенія послѣднихъ вопросовъ вь ту или другую сторону

побудила многоуважаемого проф. Ф. Ф. Эрсмана осенью 1891 г. предложить мнѣ для опытнаго изслѣдованія вопросъ о связи и отношеніяхъ между показателемъ измѣяемости кислорода, числомъ бактерій и окисляемостью воды.

Результаты этого изслѣдованія и составляютъ содержаніе настоящей главы.

Впервые опредѣленіе раствореннаго въ водѣ кислорода съ санитарными цѣлями было произведено *Буде* въ 1861 году ¹⁾, при изслѣдованіи воды р. Сены. Затѣмъ *Жерарденъ* съ 1872 г. систематически опредѣлялъ кислородъ въ р. Сенъ и ея притокахъ, съ цѣлью выяснитъ загрязненіе воды этихъ рѣкъ городскими отбросами; онъ пользовался при этомъ только-что предложеннымъ въ то время способомъ *Шютценбергера* и *Рислера* ²⁾. Изслѣдованія *Жерардена* воды р. Сены и *Миллера* ³⁾ — р. Темзы установили, что вода р. Сены выше Парижа, а Темзы выше Лондона содержитъ значительно больше раствореннаго кислорода, чѣмъ точно-же ниже по теченію отъ этихъ городовъ. Дальнѣйшія изслѣдованія *Жерардена* выяснили, что содержаніе въ водѣ органическихъ веществъ измѣняется при этомъ также правильно, но въ противоположномъ направленіи: при прохожденіи черезъ большіе города рѣчная вода теряетъ значительную часть раствореннаго въ ней кислорода, количество же органическихъ веществъ въ ней увеличивается.

Такое отношеніе между раствореннымъ въ водѣ кислородомъ и органическими веществами *Рейхардтъ* доказалъ прямыми опытами, которыми онъ констатировалъ быстрое

¹⁾ Annales de Chimie et de Physique (4) 2. 1864, p. 238.

²⁾ Annales d'Hygiène publique et de Médecine légale. 1875. XLIII № 87, p. 8, № 88, p. 261.

³⁾ Pettenkofer und Ziemssen. Handbuch der Hygiene Th. II, Abth. 1. 1882. Wolfhügel—Wasserversorgung, S. 46.

поглощеніе раствореннаго въ водѣ кислорода органическими веществами, смѣшавъ воду съ торфомъ ⁴⁾.

На основаніи указанныхъ изслѣдованій, опредѣленіе раствореннаго въ водѣ кислорода было предложено какъ новый критерій для санитарной оцѣнки воды, при чемъ предполагалось, что чѣмъ загрязненнѣе вода, тѣмъ энергичнѣе расходуется растворенный въ ней кислородъ на окисленіе органическихъ веществъ и тѣмъ меньше его остается въ растворѣ сравнительно съ тѣми количествами, которыя при данныхъ условіяхъ температуры и давленія, по закону *Дальтона*, могли въ ней раствориться изъ атмосферы. При своихъ работахъ, касающихся загрязненія питьевыхъ водъ, *Жерарденъ*, между прочимъ, подмѣтилъ, что содержаніе раствореннаго кислорода въ водѣ уменьшается, если воду хранить въ закупоренныхъ сосудахъ, и уменьшается тѣмъ быстрѣе, чѣмъ больше содержится въ водѣ органическихъ веществъ. Это наблюденіе было позднѣе подтверждено *Леви* и дало ему мысль въ 1884 г. предложить въ качествѣ критерія для оцѣнки степени загрязненія воды не абсолютное содержаніе въ ней кислорода, а такъ называемый «коэффициентъ измѣняемости кислорода», т. е. скорость уменьшенія его въ закупоренныхъ сосудахъ въ термостатѣ ⁵⁾.

На основаніи многочисленныхъ опредѣленій кислорода въ р. Сенъ, начиная съ 1884 года, *Леви* пришелъ къ заключенію, что его «коэффициентъ измѣяемости» можетъ служить чувствительнымъ показателемъ загрязненія воды: въ р. Сенъ выше Парижа этотъ коэффициентъ неизмѣнителенъ (отъ 0,25—0,31); въ чертѣ города, а особенно ниже впа-

⁴⁾ Выше въ работѣ М. В. Коцкина. Опытъ систематическихъ изслѣдованій надъ измѣненіемъ химическаго и бактериологическаго состава воды Москвитн-рѣки. 1880 г. Дисс.

⁵⁾ Annuaire de l'Observatoire de Montsouris et. 1884 по 1893 г.

денія въ Сену влаочной жидкости, онъ увеличивается больше чѣмъ вдвое (0,69); ниже города онъ начинаетъ опять уменьшаться.

Такимъ образомъ, по даннымъ *Леви*, показанія новаго критерія находятся въ полномъ согласіи съ прежними двумя показателями: т. е. съ содержаніемъ въ водѣ органическихъ веществъ и съ абсолютными количествами кислорода, раствореннаго въ водѣ р. Сены. Съ своей стороны, *Леви* прибавляетъ, что такія-же согласныя показанія дасть и третій критерій загрязненія воды—количество бактерий—введенный въ санитарную практику, по идѣе *Пастера*, д-ромъ *Микелемъ* (1879). По поводу этого мнѣнія *Леви*, д-ръ *М. В. Коцигъ* замѣчаетъ, что самъ *Леви* не привелъ опытныхъ данныхъ, доказывающихъ, что такое согласіе между указанными тремя изобрѣтеніями загрязненія воды дѣйствительно существуетъ, такъ какъ «одновременное съ коэффициентомъ измѣняемости кислорода опредѣленіе органическихъ веществъ приведено имъ только въ двухъ-трехъ случаяхъ; на количество же зародившей въ водѣ совершенно нѣтъ никакихъ указаній»¹⁾. Дѣйствительно, самъ *Леви* одновременныхъ опредѣленій кислорода, окисляемости и бактерий не производилъ; но какъ мы увидимъ ниже, онъ все же излѣтъ въѣоторыи основанія для такого утвержденія, а именно:—данныя химическаго и бактериологическаго изслѣдованій воды изъ различныхъ источниковъ г. Парижа, собираемыя въ Монсури и вполнѣ сравнимыя съ его опредѣленіями кислорода.

Далѣе, д-ръ *Езерскій*, сравнивая между собой наиболѣе употребительные способы оцѣнки загрязненія водъ, на основаніи своихъ изслѣдованій воды р. Невы, пришелъ къ конечному выводу, что «по количеству раствореннаго въ водѣ

¹⁾ Оп. сіт., стр. 65.

кислорода нельзя судить о степени ея нечистоты, такъ какъ содержаніе этого газа замѣтно уменьшается только въ крайне грязныхъ водахъ»¹⁾.—*Кенигъ* и *Мучлеръ*²⁾ изслѣдовали химическій составъ воды 6 колодезъ г. Монстера и не нашли никакого соотношенія между количествомъ раствореннаго въ водѣ кислорода и количествомъ содержащихся въ ней органическихъ веществъ: въ 5-ти колодезяхъ съ очень плохой водой кислорода было найдено отъ 3,57 до 4,82 кб. с. въ литрѣ, а въ хорошей водѣ колодеца опытной станціи—только 2,97 кб. с. При этомъ авторы прибавляютъ, что и въ водѣ другихъ плохихъ колодезъ г. Монстера кислорода содержалось въ концѣ лѣта отъ 3,0 до 4,5 кб. с., а весной и осенью еще больше.—Д-ръ *Семенскій*³⁾ своими точно поставленными опытами выяснилъ, что растворенный въ водѣ кислородъ несомнѣнно идетъ на окисленіе находящихся въ ней органическихъ веществъ. Въ пробахъ воды, взятыхъ изъ р. Вислы, Лазенковскаго пруда и въ водѣ 5 различныхъ колодезъ, при стоянн ихъ въ закупоренныхъ сосудахъ, авторъ констатировалъ постепенное уменьшеніе кислорода и окисляемости и соответствующее этой убыли нарастаніе угольной и азотной кислотъ.

Д-ръ *М. В. Коцигъ*⁴⁾, на основаніи многократныхъ и систематическихъ изслѣдованій воды Москвы-рѣки выше г. Москвы, въ чертѣ города и ниже его, въ теченіе 1887—88 гг.,

¹⁾ Дисс. 1876 г. стр. 101. Петербургъ.

²⁾ Ber. d. Deutsch. Chem. Gesell. 1877. X. 2017.

³⁾ О гигиеническомъ значеніи раствореннаго въ водѣ кислорода. 1888. Варшава. Дисс.

⁴⁾ Оп. сіт., стр. 166—167. Его-же. Къ вопросу о научныхъ основаніяхъ для санитарной оцѣнки водъ. Сборникъ работъ гигиенч. Лабор. Моск. Унив. Вып. II. 1888 г. стр. 185.

пришелъ къ тому выводу, что «въ общемъ будетъ въ водѣ тѣмъ больше бактерий, чѣмъ больше взвученныхъ частицъ, органическихъ веществъ, амміака, азотистой кислоты и чѣмъ скорѣе, при стоянн, исчезаетъ изъ нея кислородъ»; но въ то-же время онъ прибавляетъ, что «о полномъ и постоянномъ соответствіи данныхъ химическаго анализа съ результатами количественнаго бактериологическаго изслѣдованія здѣсь не можетъ быть и рѣчи». Тотъ-же изслѣдователь въ частности констатировалъ соответствіе между скоростью убыванія кислорода и содержаніемъ въ водѣ органическихъ веществъ, но въ числѣ его наблюдений были и такія, въ которыхъ «радоу съ громаднымъ содержаніемъ органическихъ веществъ, коэффициентъ измѣненія кислорода давалъ сравнительно небольшую величину»; «подобная совершенно неожиданная отношенія, говоритъ авторъ, встрѣчались только или въ весеннихъ пробахъ, или въ пробахъ, взятыхъ послѣ предшествовавшихъ сильныхъ дождей». Эти наблюдения, по мнѣнію д-ра Коцина, даютъ право надѣяться, что «съ опредѣленіемъ большей или меньшей скорости убыванія раствореннаго въ водѣ кислорода мы приобретаемъ очень цѣнныя указанія на характеръ органическихъ веществъ, т. е. на происхожденіе ихъ изъ животнаго или растительнаго царства».

Д-ръ Покровская ¹⁾ опредѣляла содержаніе кислорода и коэффициентъ его измѣненности въ двухъ мѣстахъ р. Невы: ниже Александровскаго моста и у мѣста впаденія въ Неву стока, затѣмъ — изъ анатомическаго пруда, «представляющаго собой нѣчто въ родѣ болота»; кроме того, д-ръ Покровская сдѣлала еще нѣсколько опредѣленій кислорода въ водѣ Серебрянаго пруда, въ водѣ одного колодца и въ дистиллированной водѣ. Изслѣдованія продолжались съ июня по октябрь мѣс. 1889 г. и привели автора къ общему выводу,

¹⁾ Кислородъ, растворенный въ водѣ. Врачъ. 1890 г. № 1, стр. 4.

что «независимо отъ времени стоянн воды въ термостатѣ, показатель (измѣненности кислорода) для Невской воды былъ всегда меньше (0,209 куб. с.), нежели для сточной (0,662 куб. с.) и для воды изъ анатомическаго пруда (0,772 куб. с.), а для послѣднихъ водъ смотря по степенн окисленности». Въ своей работѣ г-жа Покровская указываетъ на нѣкоторые условия, отъ которыхъ, по ея мнѣнію, зависитъ количество кислорода въ водахъ для питья: во 1-ыхъ, она подчеркиваетъ вліяніе температуры воды и барометрическаго давленія; но приводимыя ею въ подтвержденіе этого цифры, къ сожалѣнію, не всѣ доказательны: такъ, въ водѣ рѣки Невы при 16—17° С. г-жей Покровской найдено кислорода 6,459 к. с., а при 12,5° — отъ 7,239 до 10,367 куб. с. въ литрѣ воды. Послѣднюю цифру нужно считать ошибочной, такъ какъ вода при 12,5° С., по Вилклеру, можетъ растворить только 7,435 куб. сант. атмосфернаго кислорода. Вліяніе барометрическаго давленія также авторомъ преувеличено, на что было указано еще д-ромъ А. Д. Соколовымъ ¹⁾. Во 2-хъ, д-ръ Покровская отмѣчаетъ вліяніе на количество раствореннаго въ водѣ кислорода хлорофильныхъ водорослей, — фактъ, который въ свое время былъ указанъ Леви; этому вліянію она приписываетъ значительное содержаніе кислорода лѣтомъ, въ очень загрязненномъ анатомическомъ пруду; въ 3-хъ, г-жа Покровская указываетъ на зависимость скорости исчезанія кислорода изъ воды при стоянн отъ растворенныхъ въ водѣ органическихъ веществъ, но опытныхъ доказательствъ этому не приводитъ.

Работа д-ра Покровской для насъ интересна, между прочимъ, въ томъ отношеніи, что въ ней впервые сдѣлана попытка сравнить между собой результаты опредѣленія кислорода и

¹⁾ Суточные колебанія кислорода въ водѣ. 1892 г., стр. 13. Отдѣльный оттискъ.

окисляемости въ различныхъ водахъ; всѣ же цитированные выше авторы имѣли дѣло съ однимъ источникомъ и въ большинствѣ случаевъ съ рѣкой, воду которой они изслѣдовали въ различныхъ мѣстахъ и въ разное время.

Въ слѣдующей своей работѣ, д-ръ *Покровская* занялась специально вопросомъ объ отношеніи раствореннаго въ водѣ кислорода къ органическимъ веществамъ, находящимся въ водѣ¹⁾. По словамъ автора, ея опыты подтвердили соображенія *Жерардена* и *Леви*, что «чѣмъ больше органическихъ веществъ, тѣмъ больше бактерій, тѣмъ меньше кислорода». Для доказательства такого отношенія, д-ръ *Покровская* должна была прибѣгнуть къ особенному приему, такъ какъ, по ея словамъ, «въ водѣ при обычныхъ условіяхъ нельзя доказать, что кислородъ идетъ на окисленіе органическихъ веществъ воды, такъ какъ окисляемость послѣ пребывания воды въ термостатѣ не уменьшалась». Это обстоятельство заставило автора предварительно насыщать изслѣдуемая воды чистымъ кислородомъ и затѣмъ уже определять въ нихъ кислородъ и окисляемость до и послѣ термостата. При такихъ опытахъ надъ сточной жидкостью, водой р. Невы и Фонтанки, авторъ обратилъ вниманіе, что «кислородъ, растворенный въ водѣ, относится различно къ органическимъ веществамъ воды, такъ какъ, напримѣръ, въ сточной жидкости онъ исчезаетъ совершенно, а въ Невской водѣ и водѣ р. Фонтанки послѣ стоянія въ термостатѣ уменьшается незначительно. При этомъ окисляемость (за исключеніемъ двухъ опытовъ) послѣ термостата всегда уменьшалась». Эта разница въ скорости исчезанія кислорода изъ воды надела автора на мысль, что кислородъ окисляетъ только азотистыя вещества. Подобное же соображеніе д-ра *Коцима*, приведенное нами выше, очевидно, д-ру *Покровской* не было

1) Русская Медицина. 1890 г. №№ 38—42.

извѣстно, такъ какъ она нигдѣ о немъ не упоминается. Для рѣшенія возникшаго вопроса, д-ръ *Покровская* сдѣлала дѣльный рядъ опытовъ съ водой, къ которой были прибавлены различныя вещества животнаго и растительнаго характера, именно: таннинъ (2 опыта), безойная кислота (2 опыта), черноземъ и мочева кислота (3 опыта), черноземъ и таннинъ (2 опыта), черноземъ и безойная кислота (2 опыта), щавелевая кислота (4 опыта), мочевины (2 опыта); настои чая, вареный крахмалъ, сахаръ, свѣжій бѣлокъ, гниющій бѣлокъ, моча, одинъ черноземъ (14 опытовъ) и черноземъ и моча (1 опыт). Всѣ эти опыты привели автора къ заключенію, что «особенно легко окисняются подъ вліяніемъ кислорода, раствореннаго въ водѣ, азотистыя органическія вещества, находящаяся въ состояніи разложенія: продукты гніенія бѣлковыхъ тѣлъ, или продукты обмена веществъ животнаго организма, выделяющіеся черезъ почки». При внимательномъ разсмотрѣніи опытовъ г-жи *Покровской*, строгость конечнаго вывода, по нашему мнѣнію, нѣсколько теряется, такъ какъ оказывается, что и нѣкоторыя растительныя вещества также имѣютъ очень сильное сродство къ кислороду. Напримѣръ, по опытамъ г-жи *Покровской*, черноземъ поглощаетъ кислородъ очень сильно (а на окисляемость почти не дѣйствуетъ); такое же вліяніе обнаруживаютъ вареный крахмалъ, щавелевая кислота; въ настоѣ чая кислородъ авторомъ определенъ не былъ, но окисляемость послѣ термостата сильно уменьшилась. Очевидно, что и многія растительныя вещества, какъ это было доказано еще опытами *Рейхардта* надъ торфомъ, также могутъ поглощать растворенный въ водѣ кислородъ и по этой причинѣ, врядъ ли, въ настоящее время можно смотрѣть на определеніе абсолютныхъ или относительныхъ количествъ раствореннаго въ водѣ кислорода, какъ на указатель характера находящихся въ ней органическихъ ве-

шесть; в противном случае тоже пришлось бы сказать про марганцовую пробу, так как в опытах д-ра *Покровской* с веществами животного происхождения, в присутствии которых замечалось резкое уменьшение растворенного в воде кислорода, также бросается в глаза и резкое уменьшение окисляемости.

Подводя итог литературы, касающейся трех критериев загрязнения воды—абсолютных количество кислорода, скорости исчезания его из воды при стоянии последней в термостат, и количества растворенных в воде органических веществ (окисляемости),—следует сдѣлать вывод, что большинство изъ цитированныхъ авторовъ, занимавшихся этимъ вопросомъ, находятъ согласіе между показаніями упомянутыхъ трехъ нормъ; исключение составляютъ *Кенигъ* и *Мухлеръ* и д-ръ *Езерскій*.

Дальше намъ предстоитъ разсмотрѣть,—существуютъ ли согласіе между тремя указанными выше химическими нормами для оценки загрязнения воды и показаніями бактериологическаго изслѣдованія, основаннаго на счетѣ бактерий?

Въ настоящей работѣ мы не будемъ разсматривать вопроса о значеніи бактериологическаго метода для санитарной оценки воды во всей его широтѣ, т. е. это завело-бы насъ далеко за предѣлы намѣченной нами задачи. Тѣмъ не менѣе, намъ необходимо указать вкратцѣ на главные моменты въ развитіи этого вопроса.

При этомъ мы будемъ имѣть въ виду исключительно количественный бактериологическій методъ—счетъ бактерий,—а не качественный—отысканіе въ водѣ патогенныхъ микроорганизмовъ,—т. е. наши собственныя изслѣдованія касаются только количественныхъ опредѣленій водныхъ микроорганизмовъ.

Отношенія гигиенистовъ къ бактериологическому способу изслѣдованія питьевыхъ водъ пережили уже всѣ фазы развитія, а именно: періодъ увлеченія, очень короткій періодъ объективнаго отношенія и, наконецъ, періодъ разочарованія.

Въ первомъ періодѣ значеніе счета бактерий для санитарной оценки воды преувеличивалось какъ французскими (*Валленъ*¹⁾, *Мивель* и др.), такъ и нѣмецкими гигиенистами (*Косъ* и его школа), а значеніе химическаго изслѣдованія совершенно отрицалось.

Первую серьезную оппозицію такому крайнему направленію выказалъ гигиенискій конгрессъ въ Вѣнѣ 1887 года. По докладу проф. *Гернера* конгрессъ постановилъ, что для санитарной оценки воды (такъ бактериологическое, такъ и химическое изслѣдованіе ея)²⁾. При этомъ во время преній проф. *Ф. Ф. Эрисманъ* особенно настаивалъ на значеніи физико-химическаго изслѣдованія, а пѣскольго позднѣе, въ рѣчи «о значеніи бактериологій для гигиены», сказанной имъ при открытіи гигиенической секціи II съѣзда Русскихъ врачей 1887 г., онъ энергически высказался противъ излишняго и односторонняго увлеченія бактериологіей, въ примѣненіи ея къ рѣшенію гигиеническихъ вопросовъ³⁾. Тѣже мысли проведены проф. *Ф. Ф. Эрисманомъ* и въ «Бурѣ гигиены»⁴⁾. Появившіяся годомъ позднѣе изъ лабораторіи проф. *Ф. Ф. Эрисмана* изслѣдованія д-ра *В. Е. Игнатова* относительно счета бактерий въ воздухѣ школьныхъ помѣщеній⁵⁾ и д-ра *М. В. Коцина* относительно значенія бактериологическаго метода для санитарной оценки воды⁶⁾ дали рядъ фактовъ въ пользу

¹⁾ Revue d'Hygiène, 1884, № 20.

²⁾ Arbeiten der Hygienischen Section des VI Internationalen Congress'es für Hygiene und Demographie zu Wien, 1887, S. 36.

³⁾ Труды II съѣзда, отд. гигиены стр. 18—28.

⁴⁾ Эрисманъ. Курзь гигиены, т. I, 1887 стр. 187.

⁵⁾ Сборн. работъ Гигіен. лабор. Моск. Унив. вып. II, 1888 г. стр. 109.

⁶⁾ Ibidem, стр. 185 и его-же дисс. 1889 г.

приведенного мнѣнія проф. Ф. Ф. Эрксмана относительно извѣстнаго увѣченія гигиенисткой бактериологической.

Въ это же время въ статьѣ, посвященной «сравнительной оцѣнкѣ бактериологическаго и химическаго способовъ изслѣдованія водъ въ санитарномъ отношеніи» мы, на основаніи критическаго разбора извѣстнаго намъ тогда литературнаго матеріала, высказались относительно значенія счѣта водныхъ бактерий совершенно отрицательно: «опредѣленіе количества бактерий въ водѣ, писали мы, не можетъ дать критерія для санитарной оцѣнки воды, потому что не только не указываютъ прямыхъ причинъ заболѣваній, но не указываетъ и на степень загрязненія водъ»; кромѣ того «счѣтъ бактерий не можетъ служить и дополненіемъ химическаго изслѣдованія, такъ какъ нѣрѣдко находится съ послѣднимъ въ прямомъ противорѣчій»¹⁾.

Вскорѣ проф. Ковальковскій въ статьѣ «Обзоръ способовъ изслѣдованія и оцѣнки воды въ санитарномъ отношеніи» высказался также исключительно въ пользу физико-химическаго изслѣдованія воды для санитарной оцѣнки ея; что же касается опредѣленія числа бактерий, то, по его мнѣнію оно «не даетъ болѣе прочныхъ точекъ опоры, чѣмъ химическій анализъ для сужденія о доброкачественности воды» и не имѣетъ практическаго значенія, но можетъ представлять большой интересъ съ теоретической точки зрѣнія»²⁾.

Наконецъ въ 1893 году мы уже на основаніи собственныхъ изслѣдованій, произведенныхъ въ лабораторіи проф. Ф. Ф. Эрксмана, были вынуждены снова высказаться противъ счѣта бактерий при санитарной оцѣнкѣ водъ³⁾.

¹⁾ Вѣстн. общ. гигиены, суд. и практ. медик. 1889 г. I. Февраль, стр. 90, а также Сборн. раб. Пермск. Чешск. Санит. станціи 1889 г. Вып. I, стр. 148.

²⁾ Ковальковскій. Вѣстн. общ. гигиены, суд. и практ. медик. 1889 г. Киль, стр. I 17.

³⁾ «Врачъ» 1893, № 12.

Въ Германіи, въ періодъ времени отъ 1889 по 1895 г., вопреку объ оцѣнкѣ воды на основаніи данныхъ бактериоскопическаго количественнаго изслѣдованія пережили уже двѣ послѣднихъ фазы своего развитія: періодъ спокойнаго собранія опытнаго матеріала и быстро наступившій періодъ отрицательнаго отношенія. Прѣжние приверженцы бактериоскопическаго метода санитарной оцѣнки воды стали его врагами или, по крайней мѣрѣ относятся къ нему весьма скептически: Кохъ, Груберъ, Гюбне, Гертисеръ, Фролицъ и, наконецъ, на послѣднемъ XX конгрессѣ нѣмецкихъ гигиенистовъ (1895 г.), въ Штутгартѣ, Флюгге высказались противъ этого метода; при этомъ Флюгге въ своемъ докладѣ дошелъ до полного отрицанія значенія всякаго санитарнаго изслѣдованія воды для питья, формулировавъ свою мысль въ слѣдующемъ положеніи:

«Обычная въ настоящее время гигиеническая оцѣнка водъ единственно на основаніи химическаго, бактериологическаго и микроскопическаго изслѣдованій присланныхъ образцовъ ихъ, почти во всехъ случаяхъ оказывается не пригодной»¹⁾.

Во Франціи, количественное опредѣленіе микроорганизмовъ въ водѣ для санитарной оцѣнки ея до послѣдняго времени практикуется, и оппозиціи противъ химическаго метода также не замѣчается; не замѣчается и такого рѣзкаго измѣненія во мнѣніяхъ гигиенистовъ, какъ въ Германіи у представителей школы Коха: горячіе защитники бактериоскопическаго изслѣдованія воды, въ ущербъ химическому, въ настоящее время стали, наоборотъ, теримѣе относиться къ послѣднему способу, а противники бактериоскопическаго метода сохранили свою отрицательную позицію.

¹⁾ Deutscher Verein für öffentliche Gesundheitspflege. Sonderabdruck aus der «Deutschen Vierteljahrsschrift für öffentliche Gesundheitspflege». Bd. XXVIII, H. 1, S. 210.

Русские гигиенисты, по отношению къ этому вопросу, продолжают держаться объективной точки зрѣнія, т. е. не отрицаютъ известнаго санитарнаго значенія за количественнымъ опредѣленіемъ микробовъ въ водѣ, но, при оцѣнкѣ качества питьевой воды, преимущественно руководятся данными химическаго изслѣдованія.

Перехода даѣе къ изложенію главнѣйшихъ фактовъ, на основаніи которыхъ составились вышеприведенныя разнообразныя мнѣнія о бактеріоскопическомъ и химическомъ методахъ изслѣдованія воды, мы разобьемъ ихъ на группы по характеру тѣхъ источниковъ, изъ которыхъ авторы брали воду для изслѣдованія.

I. Литературныя данныя по изслѣдованію рѣчныхъ водъ.

Одновременныхъ и систематическихъ изслѣдованій рѣкъ химическимъ и бактеріоскопическимъ способомъ имѣется въ настоящее время значительное количество.

Кохъ и *Тиманъ* *) въ 1882 — 83 гг. изслѣдовали р. Шпре и получили слѣдующія данныя:

Изслѣдованіе р. Шпре (Кохъ и Тиманъ).

	1 куб. с. воды со- держитъ зародышей.	Окисляемость въ КМнО ₄ .	Хлоръ.
Шпре выше Копенік'а	82,000	2,77	2,13
Шпре на 200 шаг. выше Wahlemündung	115,000	2,59	—
Wuble на 200 шаг. выше устья	52,000	2,59	9,33
Шпре на 200 шаг. ниже Wahlemündung	118,000	2,62	2,13

*) Bericht, der Deputation f. Verwaltung d. Canalisationswerke, 1/4 1882 bis 1/4 1883, s. 27—29.

ПОЛОЖЕНІЯ.

1. Способъ опредѣленія раствореннаго въ водѣ кислорода, предложенный Винклеромъ, по своей точности, простотѣ и быстротѣ выполненія, заслуживаетъ широкаго примѣненія въ санитарной практикѣ.

2. Способъ Шютценбергера и Рислера можетъ давать удовлетворительные результаты, но только въ формѣ обратнаго титрованія и при строгомъ соблюденіи многихъ предосторожностей, указанныхъ Тиманомъ и другими изслѣдователями; при этомъ, вслѣдствіе необходимости соблюденія массы мелкихъ условій, способъ Шютценбергера и Рислера становится сложнымъ и неудобнымъ, т. к. требуетъ большаго вниманія и опытныхъ рукъ.

3. Результаты опредѣленія кислорода по способу Мора-Леви непостоянны и всегда значительно ниже истинныхъ.

4. Абсолютныя количества раствореннаго въ водѣ кислорода слѣдуетъ признавать недостаточно чувствительнымъ показателемъ загрязненія питьевыхъ водъ.

5. «Коэффициентъ измѣлености кислорода» Леви заслуживаетъ вниманія гигиенистовъ, но не имѣетъ какихъ-либо преимуществъ передъ другими химическими показателями загрязненія воды.

6. Опредѣленіе въ водѣ числа бактерій въ громадномъ большинствѣ случаевъ не даетъ прочныхъ основаній для санитарной оцѣнки воды.

По исследованиям Франка ¹⁾, химический и бактериологический состав воды р. Шпре, до вступления въ Берлинъ и по выходе изъ него, въ 1886—1887 гг. былъ слѣдующій:

Вода р. Шпре (Франкъ).

Мѣсто, гдѣ бралась проба для исследования.	1886 г. 17 Ноября.			1887 г. 5 Января.		
	Число бактерий въ 1 к. с. воды.	Миллиграммы въ 1 литрѣ.		Число бактерий въ 1 к. с. воды.	Миллиграммы въ 1 литрѣ.	
		Окисляем. въ $KMnO_4$.	Хлора.		Окисляем. въ $KMnO_4$.	Хлора.
1. Oberbaumbrücke	8.100	1.64	2.59	2.000	1.61	2.57
2. Janowitzbrücke	7.800	1.49	2.48	9.800	1.64	2.30
3. Friedrichsbrücke	15.300	1.58	2.41	9.200	1.76	2.39
4. Ebertsbrücke	8.400	1.58	2.48	14.300	1.69	2.30
5. Marchallbrücke	6.100	1.69	2.48	6.500	1.69	2.30
6. Moltkebrücke	5.800	1.49	2.48	8.600	1.79	2.30
7. Moabitbrücke	41.400	1.66	2.30	12.800	1.91	2.30
8. Hafenzplatz	198.000	2.91	2.59	63.000	1.81	2.57
9. Lichtensteinbrücke	35.100	1.58	2.59	38.800	1.76	2.39
10. Ruhlebener Schleuse	252.000	1.78	2.77	32.600	1.69	2.57
11. Spandau	167.200	1.95	2.77	33.700	1.85	2.57
12. Pichelsdorf	90.200	1.64	2.77	30.700	1.64	2.30
13. Gatow	3.000	1.64	2.93	12.200	1.64	2.57
14. Chadow	6.300	1.64	2.93	10.600	1.44	2.39
15. Sacrow	3.900	1.52	2.93	6.600	1.76	2.64

Изъ этой таблицы видно, что Берлинъ на бактериальное загрязненіе рѣки Шпре оказываетъ довольно рѣзкое влияние, при чемъ въ 1886 г. послѣднее выражено значительно сильнѣе, чѣмъ въ 1887 г. Что же касается соответствія между числомъ бактерий и величиной окисляемости, то въ 1886 г. такое соответствіе въ общихъ чертахъ наблюдается (такъ, наибольшее число бактерий соответствуетъ максимальному содержанию органическихъ веществъ), а въ 1887 г. такого

¹⁾ Zeitschr. f. Hygiene III, 381 и 387.

соответствия не замѣчается; содержание хлора изменяется весьма незначительно, но все же какъ будто постепенно увеличивается при прохожденіи Шпре черезъ городъ; окисляемость воды также колеблется въ очень узкихъ предѣлахъ.

У того же автора, въ числѣ таблицъ анализовъ, имѣются три, въ которыхъ загрязненіе воды р. Шпре Берлиномъ выражено рѣзче, чѣмъ въ приведенной нами таблицѣ, но соответствіе между числомъ зародышей, окисляемостью и хлоромъ замѣчается также только въ общихъ чертахъ ¹⁾.

Наиболѣе систематичный и богатый матеріалъ по интересующему насъ вопросу мы находимъ въ отчетахъ обсерваторіи *Монсури* относительно химическаго и бактериоскопическаго состава воды р. Сены ²⁾. Мы выбрали изъ него и сопоставили среднія годовыя данныя за 7 лѣтъ, съ 1888 по 1893 г. включительно, для трехъ пунктовъ р. Сены—Usine d'Ivry, находящейся выше г. Парижа, Usine d'Austerlitz и Usine de Chaillot,—расположенныхъ въ чертѣ города, и приводимъ ихъ въ слѣдующихъ таблицахъ.

¹⁾ Пробы 22 Сентября и 20 Октября 1886 г. и 2 Марта 1887 г. Этихъ данныхъ мы не приводимъ, такъ какъ они уже изложены въ русской литературѣ въ дисс. д-ра Козина, стр. 97 и 98.

²⁾ Въ послѣднее время (1890—1892 г.) вода р. Шпре исследовалась у г. Шарлотенбурга Т. Кюномъ, но полученныя изъ результатовъ химическаго и бактериоскопическаго исследования для насъ не представляютъ интереса. Th. Kohn, Ueber die Untersuchungsmethoden zur Feststellung der Selbstreinigung des Flusswassers. Deutsche Vierteljahrsschrift für öffentl. Gesundheitspflege. 1893, H. IV, S. 693.

³⁾ Annuaire de l'Observatoire municipal de Montsouris, 1888—95 гг.

Вода р. Сены.

Года.	Число бактерий въ 1 к. с. воды.	Миллиграммы въ 1 литрѣ воды.		
		Классовъ для окисленія органическихъ веществъ.	Количество раствореннаго въ водѣ кислорода.	Коэффициентъ Лева×100.
		Usine d'Ivry.		
1887	6.610	2,5	10,8	13
1888	30,840	2,3	10,2	7
1889	4.205	2,4	10,5	9
1890	47.395	2,3	10,9	13
1891	—	2,7	11,1	15
1892	—	2,8	10,8	16
1893	64.875	2,7	10,7	17
Среднія.	50.254	2,5	10,7	13
		Usine d'Austerlitz		
1887	12.700	2,7	10,4	16
1888	41.805	2,7	10,5	10
1889	50.245	2,6	10,8	15
1890	80.460	2,6	10,5	17
1891	—	2,3	10,8	15
1892	—	2,9	10,6	20
1893	120.835	2,9	10,7	23
Среднія.	61.209	2,7	10,6	17
		Usine de Chaillot.		
1887	37.930	2,7	10,1	22
1888	79.325	2,5	10,7	14
1889	121.640	2,2	10,1	21
1890	213.665	2,2	10,0	20
1891	—	2,3	10,3	20
1892	—	2,5	9,7	28
1893	491.250	2,7	9,2	29
Среднія.	168.762	2,4	10,0	21

Если изъ приведенныхъ данныхъ, касающихся состава воды р. Сены, взять для сравненія среднiя за семилѣтiя, то не трудно замѣтить, что въ водѣ р. Сены въ мѣстахъ, находящихся въ чертѣ города,—въ Usine d'Austerlitz и въ Usine de Chaillot—очень рѣзко увеличилось только количество бактерiй: въ Ivry было ихъ найдено 50.254, а въ Chaillot—168.762 колонiй въ 1 кб. с.; химическiе же показатели загрязненiя, за исключенiемъ коэффициента *Леви*, измѣнились въ слабой степени: показатель измѣняемости кислорода увеличился съ 13 до 21, свободный кислородъ уменьшился съ 10,7 до 10,0 мгрм.; разница 0,7 мил. на столько мала, что могла зависѣть отъ ошибки способа; наконецъ, окисляемость колебалась только въ доляхъ миллиграмма на литръ— между 2,7—2,4 мил. кислорода.

При сравненiи данныхъ по отдѣльнымъ годамъ, мы сталкиваемся на цѣлый рядъ противорѣчiй между показанiями бактериоскопическаго метода и химическаго: напр. въ Ivry въ 1887 г., при окисляемости въ 2,5 мгрм. и коэффициентѣ *Леви* 13,—число колонiй было 6610, а въ 1890 г. при окисляемости въ 2,3 мгрм. и коэффициентѣ *Леви* также 13,—въ водѣ содержалось 47.395 колонiй въ 1 кб. с.; точно также, при содержанiи свободнаго кислорода въ 10,8 мгрм. число колонiй равнялось 6610, а при 10,9 мгрм.—47.395 и т. д. Въ общемъ выводъ слѣдуетъ сказать, что соответствiе между числомъ бактерiй и химическими показателями загрязненiя воды, при изслѣдованiи воды р. Сены, наблюдается также въ очень общихъ чертахъ и то только на среднихъ величинахъ за периоды времени въ нѣсколько лѣтъ; въ болѣе же короткiе промежутки времени—одни годъ меньше—такое соответствiе наблюдается далеко не всегда.

Для полноты мы должны упомянуть работу д-ра *Бололова*, который въ 1886 г. занимался бактериоскопическимъ

и отчасти химическимъ изслѣдованiемъ воды р. Невы и отвѣденныхъ отъ нея каналовъ въ Петербургѣ и, между прочимъ, пришелъ къ заключенiю, что «содержанiе аммиака (въ водѣ) въ большей части случаевъ соответствуетъ числу колонiй низшихъ организмовъ; но это соответствiе между ними далеко неостаточно и не на столько опредѣленно, чтобы могло быть формулировано точнымъ арифметическимъ числомъ»¹⁾.

На основанiи данныхъ д-ра *Баженова*²⁾, изслѣдованнаго бактериоскопически Невскую воду до фильтрацiи и послѣ фильтрацiи черезъ центральный песочный фильтръ съ 1889 по 1894 г.г. нельзя найти никакого правильнаго соотношенiя между числомъ колонiй и величиной окисляемости. Нельзя не отмѣтить, что авторомъ въ нефилътрированной Невской водѣ найдено чрезвычайно малое количество колонiй даже и въ чертѣ города:—всего нѣсколько десятковъ, рѣже нѣсколько сотенъ колонiй въ 1 кб. с. Напр. (табл. XII) у Тучкова моста въ 1890 г. найдено всего 42 колонiи; у Клиникъ, на Выборгской сторонѣ, въ Маѣ—124, а въ Августѣ—72 колонiй въ 1 кб. с. и т. д. Эти данныя д-ра *Баженова* стоятъ въ полномъ противорѣчiи съ данными предшествовавшихъ авторомъ, изслѣдовавшихъ воду р. Невы (*Колоколовъ, Пель*).

Д-ръ *М. Б. Коцигъ*, при изслѣдованiи, въ теченiе 1887—1888 гг., воды Москвы-рѣки выше г. Москвы, въ чертѣ города и ниже его по теченiю рѣки, получилъ для 4-хъ пунктовъ—с. Лохина, д. Шеленихи, Данцлова монастыря и д. Чагиной,—въ которыхъ брались пробы для испытанiя, слѣдующiе результаты:

¹⁾ Колоколовъ. Воды г. С. Петербурга, изслѣдованныя количествомъ бактериоскопическимъ анализомъ. Дисс. 1886 г. стр. 83.

²⁾ Е. Н. Баженовъ. Бактериологическое изслѣдованiе нефилътрированной и филътрированной Невской воды. Дисс. 1895 г. Петербургъ.

Исследование Москвы-рѣки (М. Б. Коцинь).

(Цифры обозначают средня величины для каждой мѣстности изъ анализовъ всѣхъ времени года)¹⁾.

Мѣсто взятія пробы.	Расстояніе отъ г. Москвы.	Число водопров. куб. сагг. вод.	Миллиграммы въ 1 литръ воды.			
			Кислорода на окисленіе ф.-мат. вещ.	Кальц. карбоната	раствореннаго азота.	Коэффициентъ Лива.
1. У с. Лохина . . .	На 40 верстъ внизъ города	4.466	5,06	7,78	0,14	
2. « 1. Шелевихъ . .	Передъ чугульничьимъ заводомъ	9.143	5,21	7,37	0,19	
3. « Давыдовскаго в.-цеховъ	По выхodu изъ города	337.000	7,08	5,57	0,36	
4. « 1. Чаглавой . . .	На 20 верстъ внизъ города	270.560	6,02	6,02	0,29	

Данныя д-ра Коциня вполнѣ подтверждаютъ его выводъ, приведенный нами раньше, относительно согласія между химическими показателями загрязненія воды и числомъ бактерий. Самымъ авторомъ указаны и исключенія изъ этого правила и нѣкоторыя отклоненія отъ него; по этому мы на нихъ останавливаться не будемъ.

Изъ позднѣйшихъ анализовъ рѣки приведемъ еще результаты изслѣдованій р. Океръ, проведенныхъ въ 1892 г. докторомъ Р. Власіукомъ и проф. Веккуртомъ (Beckurts) съ цѣлью выяснитъ вліяніе сточныхъ водъ сахарныхъ фабрикъ на загрязненіе воды въ р. Океръ, которой пользуется для своихъ потребностей населеніе г. Брауншвейга.

¹⁾ Среднія для химическихъ показателей загрязненія высчитаны нами по свободной таблицѣ, напечатанной на стр. 138—139, а число колоній — по протоколамъ анализовъ, приведеннымъ въ приложеніи (табл. I, II, III и IV), при чемъ для подсчета брались для каждого анализа одна верхняя цифра, означавшая число колоній.

Свойства воды р. Океръ между Брауншвейгомъ и Мюнденомъ (мѣсто паденія р. Океръ въ Аллеръ)¹⁾.

Мѣсто взятія пробы.	Число водопров. въ 1 куб. с.	На 100.000 ивонныхъ частей послѣдственной воды приходится:	
		Органическихъ веществъ.	Хлора.
1. 15 Мая 1892 года			
a. Точка ниже г. Брауншвейга	9160	14,53	7,45
b. Неже около 3 километровъ	3430	11,60	8,16
c. « « 6 « « «	1940	9,48	8,175
d. « « 9 « « «	2670	7,11	7,81
e. « « 12 « « «	1200	7,11	7,63
f. « « 15 « « «	200	6,64	7,40
g. « « 18 « « «	1200	6,32	7,25
h. « « 21 « « «	3930	6,32	7,61
i. « « 24 « « «	1120	5,70	8,825
k. « « 27 « « «	490	7,90	7,64
l. « « 30 « « «	460	7,90	7,7
m. « « 33 « « «	640	7,60	8,1
n. « « 36 « « «	460	7,10	8,3
o. « « 39 « « «	690	6,60	7,4
p. « « 42 « « «	720	6,30	5,4
q. « « 45 « « «	1220	6,30	4,9
r. « « 48 « « «	680	6,15	5,3
s. Передъ паденіемъ въ Аллеръ	180	5,85	5,8
2. 22 Юля 1892 года.			
a. Точка ниже Брауншвейга	1.306.800	14,378	8,342
b. На 12 километр. ниже	126.126	10,72	14,91
c. « 18 « « «	691.206	5,372	7,81
d. « 24 « « «	142.950	10,27	9,656
e. « 27 « « «	12.450	5,375	8,52
f. « 36 « « «	6.790	—	—
g. « 42 « « «	660	3,634	8,165

¹⁾ Deutsche Vierteljahrsschrift für öffentliche Gesundheitspflege. 1895. Bd. 27, H. 2, S. 348, Tabelle V.

Въ р. Океръ, какъ и въ другихъ рѣкахъ, результаты изслѣдованій которыхъ были приведены нами, опять таки въ общемъ все три показателя загрязненія воды указываютъ на самоочищеніе воды по мѣрѣ удаленія ея отъ г. Брауншвейга; при чемъ въ анализахъ отъ 22-го Юля согласіе между числомъ колоній и окисляемостью воды можно назвать вполне удовлетворительнымъ; въ весеннемъ же анализѣ (15 Мая) содержаніе бактерий колеблется очень значительно и не всегда соответствуетъ колебаніямъ окисляемости. Содержаніе хлора по мѣрѣ удаленія отъ источника загрязненія уменьшается на столько медленно, что по количеству его судить о самоочищеніи р. Океръ невозможно. Отдѣльные анализы и здѣсь между химическими показателями и числомъ бактерий даютъ также мало согласныя величины.

На основаніи приведеннаго матеріала, касающагося химическаго и бактериоскопическаго изслѣдованія рѣкъ, можно прийти къ заключенію, что о загрязненіи одной и той-же рѣки, въ различныхъ пунктахъ ея теченія, до извѣстной степени можно судить, одновременно, какъ на основаніи бактериоскопическаго, такъ и на основаніи химическаго изслѣдованія; но это возможно далеко не всегда, такъ какъ показанія перваго, т. е. бактериоскопическаго способа подвержено очень сильнымъ колебаніямъ отъ случайныхъ причинъ, не имѣющихъ прямой связи съ составомъ воды; вслѣдствіе этого количество зародышей часто не соответствуетъ химическому составу воды и даже находится въ прямомъ противорѣчій съ нимъ. При сравненіи же степеней загрязненія различныхъ рѣкъ между собой, бактериоскопическій способъ не можетъ дать никакой опоры для сужденія, и преимущество химическихъ нормъ въ этомъ отношеніи стоитъ внѣ сомнѣнія.

II. Литературныя данныя по изслѣдованію водъ колодезныхъ, озерныхъ и прудовыхъ.

По бактериоскопическому и химическому изслѣдованію колодезныхъ водъ имѣется на столько значительный опытный матеріалъ, что привести его здѣсь in extenso не представляется возможности; по необходимости придется ограничиться только перечнемъ важнѣйшихъ относящихся сюда работъ и нѣкоторымъ наиболѣе поучительными примѣрами.

De Bleckurt ¹⁾ изслѣдовалъ въ Мартѣ, Апрѣлѣ и Юнѣ 1885 г. 63 колодца въ г. Гронингенъ и нашелъ слѣдующія среднія величины:

Число колодезь.	Количество КМnO ₄ въ миллиграмм., идущее на окисленіе 100 куб. с. изслѣдуемой воды.	Число колоній въ 1 куб. с.
4	отъ 6,8 до 6 милл.	60
5	» 6 » 5 »	898
8	» 5 » 4 »	902
20	» 4 » 3 »	1307
28	» 3 » 2 »	1470
17	» 2 » 1 »	975
1	» » » 0,98 »	338

Въ этихъ цифрахъ, при всемъ желаніи, невозможно отыскать какого-нибудь правильнаго соотношенія между содержаніемъ органическихъ веществъ и числомъ зародышей.

Изслѣдованіе колодезь г. Вили (*Финтеръ*) дало еще менше согласія между данными химическаго изслѣдованія и числомъ бактерий ²⁾. Напр. при величинѣ окисляемости въ 0,582 грм. кислорода на литръ, въ одномъ колодезѣ (№ 25) было найдено 360.000 колоній, а при окисляемости въ 7,44 (№ 24) только 880; при окисляемости въ 3,24 грм. чи-

¹⁾ De Bleckurt. Quantitatief bacteriologische onderzoekingen over het Groninger grond- en leidingwater. Groningen 1885. (Тимаръ-Гернеръ, стр. 561).

²⁾ Zeitschr. f. Hygiene und Infektionskrankheiten. XIII, 251.

сло колоній равнялось 148 (№ 40), а при 2,96 мгрм.— 120.000 (№ 23).

Таковые же были результаты изслѣдованія въ 1885 и 1887 г. колодець въ Рудольфштадт¹⁾. Здѣсь при окисляемости въ 0,95 мгрм. марганцовокислаго кали на 100 кб. с. изслѣдуемой воды, число бактерій равнялось 782; при окисляемости въ 0,67 мгрм. бактерій было 32, и при окисляемости въ 0,58 было 54.000 колоній въ 1 кб. с.

Нѣсколько больше согласія между содержанием бактерій и окисляемостью въ колодезную водѣ намель *Линкс* при изслѣдованіи 47 колодецев г. Штетина²⁾, какъ видно изъ слѣдующей таблицы:

Число колодецев.	Количество $KMnO_4$ въ миллигрм. на окисленіе 100 кб. с. воды.		Число колоній.
1 (сред. изъ 3 опр.)	9,32		18000
3	отъ 4	— 3	1270
2	» 3	— 2	1920
5	» 2	— 1	717
36	меньше	— 1	1036

Но и здѣсь согласіе только относительно. Напр., если судить по числу колоній, то разниця между чистой водой, имѣющей окисляемость меньше 1,0 мгрм. $KMnO_4$, и водой, значительно загрязненной, съ окисляемостью въ 4—3 мгрм. на 100 кб. с. воды, чрезвычайно ничтожна и падаетъ въ предѣлы ошибокъ бактериологическаго метода.

Обширный матеріалъ, публикуемый ежегодно съ 1890 г. обсерваторіей *Монсури* относительно бактериологическаго состава колодецев г. Парижа и его окрестностей, до насто-

¹⁾ Aus den Acten des Kaiserlichen Gesundheitsamtes und des Hygienischen Institut. zu Jena. Варту у Тильманъ-Гернера, стр. 553.

²⁾ Beiträge zur bakteriologischen Wasseruntersuchung. Archiv der Pharmacie XXIV, H. 4, S. 251.

ящаго времени не позволяетъ сдѣлать никакихъ выводовъ относительно значенія числа бактерій для оцѣнки этихъ водъ. Въ годовомъ отчетѣ *Монсури* за 1895 г., какъ и въ предыдущіе года, по поводу этого матеріала повторяется одно и то же. «Какъ видно изъ приведенныхъ данныхъ—говорится тамъ—количество микробовъ въ колодезныхъ водахъ въ высшей степени измѣнчиво. Больше продолжительное микрографическое изученіе этихъ водъ, по всей вѣроятности, дастъ въ будущемъ какія-нибудь указанія относительно причинъ такого несходства въ содержаніи бактерій и, можетъ быть, укажетъ на зависимость ихъ количества отъ пониженія или повышенія уровня почвенныхъ водъ¹⁾».

Качество воды въ колодцахъ г. Дерпта какъ въ бактериологическомъ, такъ и въ химическомъ отношеніи описано въ дѣломъ рядѣ монографій, авторы которыхъ пришли по отношенію къ интересующему насъ вопросу къ слѣдующимъ выводамъ²⁾:

Д-ръ *Диммерманъ* на основаніи изслѣдованія 20 колодецевъ г. Дерпта, высказывается въ томъ смыслѣ, что химическое и бактериологическое изслѣдованіе дало вполнѣ сходные результаты, за исключеніемъ двухъ колодецевъ.

Д-ръ *Сеєренъ* въ томъ же городѣ изслѣдовалъ 20 другихъ колодецевъ и намель, что между химическимъ и бак-

¹⁾ Annuaire de l'Observatoire de Montsouris 1890—1895 гг.

²⁾ D. Tataroff. Die Dorpater Wasserbacterien. 1891 г.—E. Heymann. Bacteriologische Untersuchung einiger Gebrauchswasser Dorpats. 1892.—A. Wolchinsky. Bacteriologische Brunnenwasseruntersuchungen. 1892.—S. Bratanowicz. Ueber den Keimgehalt des Grundwassers in Dorpat und Brunnen-desinfectionsversuche. 1892.—G. Tager. Bacteriologische Untersuchung des Grundwassers in Juriew. 1893.—E. Seegrön. Chemische und Bacteriologische Brunnenwasseruntersuchungen. 1893.—Th. Zimmermann. Chemische und Bacteriologische Untersuchungen einiger Brunnenwasser Juriews (Dorpat) 1893.—A. Brasche. Chemische und Bacteriologische Brunnenwasseruntersuchungen. 1893.

теріологическим составом воды существует связь, но при условии, если пробы для изслѣдованія берутся одновременно; изъ этого правила и д-ру *Северну* встрѣтилось также только два исключенія.

Д-ръ *Браше*, на основаніи того же числа анализвъ, что и предыдущіе два автора, пришелъ къ выводамъ тоже-ственнымъ съ ними, но исключеній у него встрѣтилось значительно больше.

Нѣсколько неожиданныя выводы относительно сходства показаній химическаго и бактериологическаго способа изслѣдованія колодезныхъ водъ, къ которымъ пришли д-ра *Циммерманъ*, *Северно* и *Браше*, по нашему мнѣнію, объясняются двумя причинами: во 1-хъ, тѣмъ, что изслѣдователи мнѣли дѣло съ поверхностными колодцами, вода которыхъ была сильно загрязнена, а въ очень грязныхъ водахъ всѣ способы очистки даютъ наиболѣе согласныя показанія, а во 2-хъ, еще и тѣмъ, что они полученныя относительно химическаго и бактериологическаго состава одного колодца данныя, не сравнивали съ такими же данными другихъ колодцевъ, а пользовались при очисткѣ только нормой *Кода* и считали колодезную воду хорошей, если она содержала меньше 500 зародышей въ 1 куб. с. воды, и плохой, если она ихъ содержала больше. Не трудно однако доказать на основаніи ихъ же собственныхъ аналитическихъ данныхъ, что такого согласія между показаніями химическаго и бактериологическаго изслѣдованія, о которомъ они пишутъ, въ дѣйствительности не существуетъ. Для примѣра рассмотримъ данныя д-ра *Северна* ¹⁾.

Для удобства сравненія изъ всѣхъ химическихъ составныхъ частей мы беремъ только величину окисляемости и сопоставляемъ ее съ числомъ колоній. При этомъ оказывается,

¹⁾ Opus. cit. S. 73. Сводная таблица.

что въ 9 колодцахъ (№№ 7, 10, 11, 13, 14, 15, 17, 18, 19 и 20) при окисляемости, достигающей 2,5 миллиграммовъ кислорода на литръ, число колоній только въ двухъ колодцахъ (№№ 15 и 18) было найдено меньше 500, въ остальныхъ же семи колодцахъ число колоній было значительно больше этой нормы и колебалось между 981 и 85.409; затѣмъ, при окисляемости отъ 3,3 до 4,0 миллигр. число колоній колебалось между 34 и 64.270 въ 1 куб. с. (№ 1, 3, 8 и 9). Изъ сказаннаго видно, что согласіе между показаніями химическаго и бактериологическаго изслѣдованія является не правдою, какъ утверждаетъ *Северно*, а исключеніемъ, такъ какъ оно замѣчается только въ пяти очень загрязненныхъ колодцахъ (№№ 2, 4, 5, 6 и 16).

Подобное же несоотвѣстіе выводовъ съ аналитическими данными можно было бы указать въ работахъ *Циммермана* и *Браше*; а слѣдовательно и противорѣчіе, которое вносило ихъ изслѣдованія въ вопросъ о санитарномъ значеніи сѣта шкробовъ—только кажущееся.

Кромѣ приведенныхъ выше работъ относительно колодезныхъ водъ слѣдуетъ еще упомянуть изслѣдованія колодезныхъ водъ въ слѣдующихъ городахъ и мѣстностяхъ: въ г. Майнцъ (*Эггеръ* ¹⁾), Блградѣ (*Ротъ* ²⁾), Кайзерлаутергѣ (*Бокоринъ* ³⁾); въ 21 селеніи округа «Höchst a. Main» (*Грандоль* ⁴⁾) и нѣк. др. Глубокіе и артезианскіе колодцы въ бактериологическомъ отношеніи изслѣдовалъ *Франкляндъ* въ Кентѣ ⁵⁾), *Бреинигъ* и *Фишеръ* въ г. Киль ⁶⁾).

¹⁾ Arbeiten aus dem Kaiserlichen Gesundheitsamte, Sonderabdruck.

²⁾ Vierteljahrsschr. f. gerichtliche Medicin und öffentliches Sanitätswesen. 1885. Bd. 43, S. 299—305.

³⁾ Arch. f. Hygiene 1888, Bd. VIII, H. I, S. 105.

⁴⁾ Der Kreis Höchst a. M. in Gesundheitslicher und Gesundheitspolizeilicher Beziehung. Francfort a. M. Baur u. Tivars-Verlag.

⁵⁾ Chemical News 1885, № 1335 и 1339.

⁶⁾ Zeitschr. f. Hygiene XIII, 292 u. Bacteriolog. Untersuch. des Trinkwassers der Stadt Kiel im August u. September 1887, Kiel, 1888.

Подводя итог литературным данным, касающимся исследования колодезных вод, следует признать, что связь между химическим и бактериологическим составом их в громадном большинстве случаев даже в общих чертах не замечается.

Сравнительных данных относительно химического и бактериологического состава прудовых и озерных вод в литературѣ не имеется. Изяются некоторыя свѣдѣнія только относительно содержания бактерий в нѣскольких озерахъ. Такъ Крамеръ изслѣдовалъ въ бактериологическомъ отношеніи воду озеръ Цюрихскаго и Люцернскаго и нашелъ въ первомъ среднимъ числомъ 168 зародышей въ 1 куб. с., а въ Люцернскомъ—отъ 8 до 51 колоній¹⁾.

Фоль и Дюант в Женевскомъ озерѣ нашли 38 колоній въ 1 куб. сантиметрѣ²⁾.

Вода 26 большихъ озеръ въ Герцеговинѣ (Korke-Sees), по изслѣдованіямъ Каранскаго, содержала, въ среднемъ, на поверхности и въблизи береговъ, около 16.000, а на среднѣхъ озеръ—отъ 3000—4000 зародышей въ 1 куб. сантиметрѣ³⁾.

Цель въ водѣ Ладожскаго озера у Кошкина маяка нашелъ 246 колоній въ 1 куб. сантиметрѣ⁴⁾.

Этимъ мы и закончимъ обзоръ литературы, пьющей ближайшее отношеніе къ занимающему насъ вопросу и перейдемъ къ изложенію *собственныхъ* изслѣдованій.

При нашихъ изслѣдованіяхъ мы опредѣляли содержание кислорода и коэффициентъ его извлекаемости, окисляемость, хлоръ и количество микроорганизмовъ въ

¹⁾ Prof. C. Cramer. Die Wasserversorgung von Zurich, S. 89.

²⁾ Fol et Duaut. Recherches sur le nombre des germes vivants, qui fermentent quelques eaux de Geneve. Geneve, 1884.

³⁾ Centralblatt. f. Bacteriologie. 1892, XII, 223.

⁴⁾ Вѣстн. суд. мед. и общ. гигиенѣ 1887. Т. II

водѣ возможно большаго числа различныхъ источниковъ, съ цѣлью сопоставить полученные результаты между собой. Это составляло первую и главную часть нашей задачи, и эта именно часть нашихъ изслѣдованій будетъ изложена въ настоящей главѣ.

Дальнѣйшей задачей нашей было болѣе близкое изученіе взаимныхъ отношеній между показателемъ *Леви*, органическими веществами воды и содержаниемъ въ водѣ бактерий; некоторыя данныя, относящіяся къ послѣднему вопросу, нами уже получены и выводы изъ нихъ изложены въ предварительномъ сообщеніи: «Объ отношеніи водныхъ бактерий къ растворенному въ водѣ кислороду»¹⁾.

Нашъ матеріалъ заключаетъ въ себѣ изслѣдованіе водъ 24 различныхъ источниковъ, изъ которыхъ 13 изслѣдованы по два раза: одинъ разъ—лѣтомъ, а другой—зимой.

По источникамъ, изслѣдованная вода распределялась слѣдующимъ образомъ:

Ключей	2
Рѣкъ	3
Колодезь	7
Прудовъ и озеръ	12

Всего 24 источника.

Дадимъ общую характеристику этихъ водоемовъ.

Вода ключей и изслѣдованныхъ рѣкъ считается на столько чистой, что мѣстное населеніе употребляетъ ее для питья и другихъ домашнихъ потребностей.

Изъ изслѣдованныхъ колодезевъ 3 находятся въ г. Москвѣ и 4 въ городской чертѣ; за исключеніемъ одного артезианскаго колодеца новыхъ кишикъ Московскаго университета—все остальное принадлежитъ къ разряду не глубокихъ, за-

¹⁾ «Врачъ», 1895, № 11.

крытых колодезь, из которых вода получается накачиваемъ съ помощью насоса. Водой двухъ загородныхъ колодезь дачники пользуются для питья и приготовления пищи.

Изъ изслѣдованныхъ прудовъ и озеръ—четыре находятся въ чертѣ г. Москвы, а остальные—въ ея окрестностяхъ. Всѣ они представляютъ собой небольшие и не глубокие водоемы и, за исключеніемъ двухъ, сильно загрязнены отбросами отъ жилищъ помѣщений и хозяйства. Вода изъ прудовъ и озеръ по своимъ физическимъ свойствамъ и химическому составу настолько плоха, что для питья и домашнихъ потребностей не употребляется; но большей части эти водоемы служатъ лѣтомъ купанья для дачниковъ.

Для получения возможно сравнимыхъ величинъ, при выборѣ источниковъ и при взятіи изъ нихъ пробъ соблюдались слѣдующія главные условия: 1) всѣ пробы безъ исключенія брались лично мною; 2) какъ лѣтніе, такъ и зимніе анализы были сдѣланы въ возможно короткій срокъ: лѣтніе—въ теченіе іюня 1892, а зимніе—въ январѣ 1893 г.; 3) лѣтнія и зимнія пробы брались всегда изъ одного и того же мѣста источника, на глубинѣ четверти аршина; 4) самый дальній источникъ находился отъ лабораторіи на разстояніи не болѣе 3 часовъ ѣзды, и 5) лѣтнія пробы никогда не брались въ дождливую погоду или вскорѣ послѣ сильныхъ дождей.

Относительно примѣненныхъ нами способовъ изслѣдованія можно ограничиться только краткими указаніями.

Набирание воды для бактериологическаго изслѣдованія и перевозка ея въ лабораторію производилась со всѣми предосторожностями, которыя требуются при такого рода операцияхъ ¹⁾. Вызванное необходимостью отклоненіе отъ при-

¹⁾ Carl Fraenkel. Grundriss der Bacterienkunde, Aufl. 3. 1890. S. 479—481.—Ко днѣ вѣ. Опыт систематическаго изслѣдованія надъ колебаніями химическаго и бактериологическаго состава воды Москвы—рѣки за 1867—1888 годы. Диссертація, г. Москва, 1889.—Нерре. Die Methoden der Bacterienforschung, 1891, стр. 466.

нятыхъ правилъ представляло только набирание воды для бактериологическаго изслѣдованія изъ колодезь, вода которыхъ бралась изъ подъ желоба, съ необходимыми при этомъ предосторожностями, и всегда послѣ взятія пробы для химическаго изслѣдованія; въ виду такого способа набранія воды, а также и по другимъ соображеніямъ, основаннымъ на фактахъ, измѣющихся въ литературѣ по бактериологическому изслѣдованію [Havens ¹⁾ и др.], мы пользуемся данными бактериологическаго изслѣдованія колодезь очень осторожно и сравниваемъ ихъ только между собою.

Посѣвы бактерий производились на 10%-ной мясо-пептонъ-желатинѣ Koch'a, а колоніи считались на 7—8-й день; изъ каждой пробы одновременно производилось нѣсколько посѣвовъ.

Опекшаемость определялась по Koeffizientъ, въ кислотѣ растворѣ, при чемъ сильно загрязненныя воды разбавлялись перегнанной водой (смотря по надобности, въ 10—20 разъ) ²⁾.

Показатель измѣяемости кислорода определялся согласно съ предложеніемъ Леви ³⁾, т. е. вода наливалась до-полна въ хорошо закрывавшіяся стеклянки съ притертыми пробками и ставилась на 48 часовъ въ термостатъ d'Arsonval'a при 33° Ц.; послѣ этого времени вновь определялся кислородъ, и полученная между двумя опредѣленіями кислорода разница относилась къ первоначальному количеству кислорода, найденному въ данной водѣ. Такимъ образомъ, показатель измѣяемости кислорода получался по формулѣ:

$$K = \frac{m-n}{m}$$

¹⁾ Ueber das Verhalten der Bacterien im Brunnenwasser, sowie ueber reducirende und oxydierende Eigenschaften der Bacterien. Zeitschr. f. Hygiene, т. I. 1866, Bd I, S. 207.

²⁾ Подробности см. у проф. Ф. Ф. Эрнсмана, Курскъ [Гигіены, т. I.

³⁾ Annuaire de l'Observatoire de Montsouris, 1883, стр. 416.

Въ этой формулѣ *m* обозначаетъ количество кислорода, содержащееся въ литрѣ воды до термостата, а *n*—количество его послѣ пребывания воды въ термостатъ, въ теченіе 48 часовъ, при 33° С.

Для опредѣленія раствореннаго въ водѣ кислорода мы въ большинствѣ случаевъ пользовались способомъ *Шюттенберга* и *Рислера* и соблюдали всѣ подробности методики, указанная *Тиманом* ¹⁾, а въ нѣкоторыхъ случаяхъ прибѣгали и объемный газометрическій способъ *Тимана-Геммеля*. Въ послѣднемъ случаѣ растворенные въ водѣ газы мы получали кипяченіемъ воды въ подробно описанномъ нами аппаратѣ *Тимана-Прейсса* ²⁾, а опредѣленіе кислорода въ газовой смѣси производили «въ аппаратѣ для точныхъ опредѣленій газовъ» *Геммеля*. Анализъ газовъ велся надъ ртутью въ водной ваннѣ, при постоянномъ объемѣ и изменяющемся давленіи; кислородъ поглощался въ шипеткѣ *Геммеля* щелочныхъ растворомъ иригаллола ³⁾.

Прежде чѣмъ опредѣлять кислородъ въ водѣ, мы сдѣлали, съ помощью аппарата *Геммеля*, нѣсколько пробныхъ опредѣленій кислорода въ атмосферномъ воздухѣ и получили вполне удовлетворительные результаты, очень близкіе къ даннымъ *Вунзена*.

Результаты нашихъ изслѣдованій мы сопоставляемъ въ слѣдующей сводной таблицѣ.

1) См. главу I, стр. 56.

2) Ibid. гла. I, стр. 1.

3) W. Hempel, Gasanalytische Methoden. 1890, S. 99.

ТАБЛИЦА XIII.

Результаты изслѣдованій водъ 24 источниковъ г. Москвы и ея окрестностей.

№№	Названія источниковъ.	Лѣтніе анализы.				Зимніе анализы.			
		Коэффициентъ Демп.	Количество растворенн. въ 1 литрѣ.	Кислородъ въ объемѣ воздуха, лит. въ мтр. въ литрѣ.	Хара въ мазурѣ.	Урало водостъ въ 1 в. с. позн.	Коэффициентъ Демп.	Количество раствор. въ водѣ кислорода въ 10 с. въ 1 литрѣ.	Кислородъ въ объемѣ воздуха въ мтр. въ литрѣ.
Р о д н и к и:									
1	Въ окрѣст. Носовыхъ	0,06	3,0	1,4	—	68	—	—	—
2	« Д. Иваново.	0,18	3,7	1,2	9,0	300	0,28	6,16	0,14
Р ы б н ы е:									
3	Р. Клязьма	0,07	2,5	3,7	—	116000	—	—	—
4	Р. Чивча	0,13	3,81	2,6	—	2000	—	—	—
5	Москва р. у Дубки и	—	—	—	—	—	0,23	5,99	5,2
6	Томо у Вослат. д.	0,46	2,8	6,5	4,0	112000	—	—	—
7	Р. Ситум	0,49	4,37	2,6	14,0	3000	0	4,98	1,14
С о л о х о в с к и е:									
8	Артез. Ушич. Калынинъ	0,02	4,0	0,5	6,0	1500	0,02	4,2	0,5
9	Савкой	0,14	2,42	6,5	17,0	300	0,30	4,3	6,2
10	Д. Бартевская	0,14	2,75	4,5	234,0	4500	0,22	5,7	—
11	Ил. Носовыхъ	0,15	2,7	2,8	—	19600	—	—	—
12	Дачъ Осиповыхъ	0,21	4,13	2,3	—	18500	—	—	—
13	Д. Демина	—	—	—	—	—	0,21	3,15	13,1
14	Д. Снегирева	0,25	1,4	7,4	232,0	600	0,12	3,73	17,4
П р у д ы и о з е р а:									
15	Н. Прѣселенскій	0	1,45	18,2	440,0	5000	0,51	3,8	46,0
16	Па р. Далека	0,07	4,33	3,4	10,0	7000	0,19	5,52	0,57
17	« Фляж	0,08	4,0	5,5	24,0	2000	0,06	5,48	0,86
18	У д. Сельвольной	0,59	3,57	14,9	—	2000	—	—	—
19	У Дельчатого-Медъ	0,53	6,47	26,4	116,0	79000	0,6	4,0	26,5
20	У д. Малковой	0,67	4,8	15,4	12,0	2680	0,07	4,49	7,4
21	Ил. Носовыхъ	0,70	3,52	38,2	—	—	—	—	—
22	Патриаршіе пруды	0,74	3,46	29,8	1048,0	5500	0,5	4,8	32,9
23	Чесная пруды	0,77	4,7	20,3	96,0	4000	0,73	4,73	40,0
24	В. Прѣкл. пр.	—	—	—	—	—	0,52	3,11	21,7
25	У с. Попр.-Габбо	—	—	—	—	—	5,60	6,30	35,4

Анализируя, по источникам, данные вышеприведенной таблицы, касающейся летних анализов мы приходим к следующим заключениям.

В водах двух родников (№№ 1 и 2) мы встречаем полное согласие между химическими нормами и содержанием бактерий: коэффициент извлекаемости кислорода незначителен (0,07—0,18); окисляемость очень мала (1,2—1,4 мгм. кислорода на 1 литр воды); хлора—не большие количества (9 мгм.); очень мало бактерий (68—300 колоний в 1 кб. с.). Принимая для окисляемости обычную предельную норму 2,5 мгм. кислорода на литр, а для бактерий, за наименьшую лучшую, норму *Бола*—500 колоний в 1 кб. с., мы должны признать воду обоих родников как на основании химического, так и на основании бактериоскопического исследований очень чистой.

Переходя далее к рывкам, мы уже такого полного соответствия не находим, не только между числом бактерий и химическим составом, но и среди самих химических данных. Так, при очень малом коэффициенте *Леви* (от 0,07—0,13) и при умеренной окисляемости (2,6—3,7 мгм. кислорода на литр), в одном случае (№ 4) найдено 2000, а в другом (№ 3) 116.000 колоний в 1 кб. с. исследованной воды. При увеличении коэффициента *Леви* в четыре раза (0,49) в одном случае (№ 6) возрасла окисляемость (6,5) и число колоний (112.000), в другом же случае (№ 7) и окисляемость и число колоний остались почти неизменными. Пользуясь химическими нормами, воду двух рывков (№ 3 и 4) следовало бы признать чистой, а по содержанию бактерий—загрязненной; из двух других рывков (№ 6 и 7), на основании химических норм нужно отнести одну (№ 7) к хорошим, а другую—к водам среднего загрязнения; если же основываться на числе бактерий, то во-

ду обоих источников пришлось бы безусловно забраковать. В действительности водой трех из этих рывков—р. Сьтун, Казьмы и Чавки—население пользуется для всех своих нуждностей и объявляет ее годной на основании только найденного в ней количества бактерий было бы даже предсудительно.

Из исследованных колодезь только три (№№ 8, 11 и 12), на основании химического исследования могут быть признаны хорошими: у них коэффициент извлекаемости кислорода не велик (0,14—0,21), окисляемость почти не превышает нормы (макс. 2,8 мгм. кислорода на 1 литр воды); что же касается содержания бактерий, то оно весьма значительно (от 1500—19.000 колоний в 1 кб. с.). В действительности вода этих колодезь на столько хороша, что употребляется и для питья и для других потребностей.

Воду остальных колодезь (№№ 4, 10, 13 и 14) по их большой окисляемости и громадному содержанию хлора следует признать загрязненными, а между тем один из них (№ 9) содержит микроорганизмов меньше нормы, а остальные, хотя содержат и больше 500 колоний в 1 кб. с., но втрое меньше, чем предыдущие три колодезь с более чистой водой.

Следует отметить, что в колодезных водах, даже и сильно загрязненных, коэффициент *Леви* сравнительно очень мал (макс. 0,25) и изливается незначительно даже и в то время, когда степень загрязнения воды, судя по другим химическим показателям, извилась очень рывко. Таким образом, в наших колодезных водах, не наблюдается соответствия между коэффициентом *Леви* и величинной окисляемости.

Обрастая, наконец, внимание на последнюю группу исследованных источников—на пруды и озера—мы, осно-

вываясь на данных химического исследования, можем разделить ее на две подгруппы: на водоемы относительно чистые и водоемы сильно загрязненные. В первую группу войдут два пруда (№ 16 и 17—запруженная рьба); вода этих прудов имеет относительно небольшую окисляемость (3,4—5,5 мгм. кислорода на литр воды), мало хлора (10—24 мгм.) и штиховый коэффициент изъёмности кислорода (0,07—0,08); основываясь на этих данных, воду обоих прудов можно признать относительно удовлетворительной.

Во вторую группу следует отнести все остальные пруды и озера: по химическому составу вода этих прудов и озер должна быть признана безусловно загрязненной и непригодной не только для питья, но и для многих хозяйственных потребностей. Следует отметить, что здесь (за исключением № 15) наблюдается полное соответствие между коэффициентом *Левин* и величиной окисляемости.

№ № образцов воды.	Коефф. Левин.	Окисляемость.
16 и 17	0,075	4,45 мгм.
19, 20 и 21	0,63	18,9
22, 23 и 24	0,73	28,4

Съ увеличением скорости исчезания растворенного въ водъ кислорода увеличивается и содержание органическихъ веществъ.

На основаніи числа колоній такого дѣленія водъ по ихъ относительной чистотѣ сдѣлать невозможно, т. к. въ водахъ первой категоріи, т. е. относительно чистыхъ, число колоній равнялось 2000—7000 въ 1 куб. с.; во всѣхъ же остальныхъ озерахъ и прудахъ—очень загрязненныхъ—число колоній было меньше (отъ 2000—5500 въ 1 куб. с.).

Въ виду того, что для стоячихъ водъ прѣсныхъ водоемовъ не установлено относительно содержанія бактерій ни-

какихъ нормъ, сдѣлать какія-нибудь заключенія о качествѣ воды, основываясь единственно на найденномъ числѣ колоній рѣшительно невозможно. Точно также совершенно невозможно пользоваться для сравненія бактериоскопическими данными другихъ исследователей. Напримѣръ было бы въ высшей степени рискованно, сопоставляя наши данныя съ результатами исследования большихъ озеръ въ Герцеговинѣ *Карлинскаго*, сдѣлать выводъ, что вода исследованныхъ нами прудовъ и озеръ чище, чѣмъ вода большихъ озеръ въ Герцеговинѣ, только на томъ основаніи, что послѣднія содержатъ вдвое больше микроорганизмовъ (16.000 кол. въ 1 куб. с. у берега), чѣмъ наши озера. Между тѣмъ, если-бы были сравнительны химическія данныя, то для сужденія имѣлась бы болѣе прочная точка опоры, по крайней мѣрѣ на столько, чтобы сдѣланный на основаніи ихъ выводъ не стоялъ въ грубомъ противорѣчій съ дѣйствительностью.

Все сказанное относительно нашихъ лѣтнихъ анализовъ, приложимо въ существенныхъ чертахъ и къ зимнимъ: въ послѣднихъ полное согласіе между химическимъ и бактериоскопическимъ исследованиямъ замѣчается только въ очень чистыхъ водахъ—родникѣ (№ 2) и артезианскомъ колодезѣ (№ 8). Въ остальныхъ же пробахъ рѣчныхъ и колодезныхъ водъ такого согласія не наблюдается. Что касается зимнихъ анализовъ водъ прудовъ и озеръ, то въ нихъ, наоборотъ, замѣчается въ общемъ болѣе соответствія между числомъ бактерій и химическими составными частями, чѣмъ въ лѣтнихъ анализахъ (№№ 17, 18 съ одной стороны и все остальные—съ другой). Въ отдельныхъ же случаяхъ подобнаго соответствія найти невозможно и въ зимнихъ пробахъ, а если сравнить ихъ съ соответствующими анализами лѣтнихъ образцовъ, то противорѣчія выступаютъ очень рѣзко (ср. напр. №№ 17 и 20).

На основании только что рассмотренных данных химического и бактериоскопического исследования по группам источников, в общем итоге приходится сказать, что в большинстве случаев согласия между тем и другим методом не наблюдается, а следовательно, пользоваться счетом бактерий, как дополнением химического исследования, в большинстве случаев не представляется возможным; взятый же сам по себе, без химического анализа, количественный бактериоскопический способ исследования в громадном большинстве случаев совершенно не дает основ для санитарной оценки воды.

Не безинтересно, дабы сопоставить полученные нами данные между собой, независимо от характера источника, из которого бралась для исследования проба воды. Такое сопоставление вполне согласно с логической точкой зрения и представляет большой практический интерес, так как гигиену очень часто приходится давать отзыв о санитарных достоинствах воды различных водоемов, а в некоторых случаях, делать заключение единственно на основании аналитических данных, не зная, из какого водоема взята вода.

Из подобного сопоставления наших данных можно сделать следующие выводы, находящиеся в полном согласии с тем, что приведенными заключениями, вытекающими из рассмотрения тех же данных по группам источников:

1) При сопоставлении всех 24 исследованных образцов воды, без различия источников, только в двух самых чистых источниках (ключях) все три способа оценки чистоты воды — окисляемость, показатель измѣняемости кислорода и число бактерий, — вместе и каждый порознь, дали результаты, согласные между собой и с дей-

ствительностью; в остальных же 22 источниках такого согласия не было.

2) В частности, между величиной измѣняемости кислорода и количеством бактерий в различных источниках каких-нибудь правильных отношений в огромном большинстве случаев не наблюдается. Так, при очень малых показателях измѣняемости — в 0,07 и 0,08 — количество бактерий колебалось между 68 (ключ) и 116.000 (рѣка) колоний в 1 куб. с. воды. С другой стороны, при сравнительно малом содержании бактерий в воде, напр., в 2000 колоний в 1 куб. с., показатель измѣняемости кислорода колеблется между 0,08 и 0,59.

3) Правильности не наблюдается и в одном и том же источнике, если пробы были взяты в различное время года, хотя бы и в одном и том же мѣсте источника. Так, при показателе измѣняемости кислорода в 0,49, летом число бактерий равнялось 3000; зимой в том же источнике показатель измѣняемости был 0,07, а количество бактерий 10000 колоний в 1 куб. с. (рѣка). Второй пример: летом показатель *Леон* 0,67, а количество бактерий 2680; зимой показатель = 0,07, а бактерий 8600 колоний (пруд).

4) Безотносительные количества растворенного в воде кислорода только в рѣчных случаях могут служить для суждения о сравнительной чистоте воды различных источников, ибо количество кислорода в воде зависит, помимо степени загрязнения ее, как от характера источника, так и от многих других причин (*Леон*, *Покровская* и др.). Так, от 2,9 до 3,7 куб. с. кислорода на литр содержит, с одной стороны, источник с окисляемостью в 1,2—1,4 магм. на литр (ключ), а с другой — с окисляемостью в 6,5 магм. (рѣка).

5) Между количеством бактерий и величиной окисляемости воды, взятой из различных источников, какой-нибудь постоянной связи и правильных отношений тоже установить нельзя. Примеры: с одной стороны, при окисляемости в 0,86 мг/лм. кислорода на литр, встрѣчается 3800 колоній (прудь), а при окисляемости в 14,9 мг/лм. — лишь 2000 (озеро); с другой стороны, при окисляемости в 2,3 мг/лм., насчитано 18.500 колоній (колодезь), а при окисляемости в 3,7 мг/лм. — 116.000 колоній (рѣка).

6) Наоборотъ, между показателем *Леои* и величиной окисляемости во многих случаях, хотя и далеко не всегда, наблюдается близкое соотвѣтствие. Это соотвѣтствие в лѣтних анализахъ выступаетъ рѣзче, чѣмъ в зимнихъ. Такъ, независимо отъ источниковъ, малая окисляемость — отъ 0,5 до 2,8 мг/лм. на литр — соотвѣтствуетъ и малому показателю измѣняемости кислорода — отъ 0,06 до 0,21. Однако, бывали случаи, что при показателѣ *Леои* в 0,08 окисляемость равнялась 5,5 (прудь), а при окисляемости в 2,6 мг/лм. показатель равнялся 0,49 (рѣка).

7) Зимой раствореннаго въ водѣ кислорода больше, чѣмъ лѣтомъ (минимум на 0,6 вб. с., максимум на 2,45 вб. сант. на литр), даже и при томъ условіи, если пробы для лѣтнихъ и зимнихъ анализовъ брались въ одномъ и томъ же мѣстѣ. За недостаткомъ данныхъ, этотъ выводъ на рѣки не распространяется.

8) Величина окисляемости во всѣхъ нашихъ образцахъ безъ исключенія, одна, сама по себѣ, давала вѣрное представление о сравнительномъ загрязненіи ихъ, откуда бы эти образцы взяты ни были. Такъ, всѣ пробы завѣдомо чистыхъ водъ, употребляемыхъ для питья (въ сыромъ видѣ и въ видѣ чая) и для приготовления пищи — рѣчныхъ, колодезныхъ или ключевыхъ, все

равно, — требовали для окисленія отъ 0,14 до 2,8 мг/лм. кислорода на литр.

Всѣ источники, изъ которыхъ люди пользуются водой для питья только за неимѣніемъ лучшей, дали окисляемость отъ 3,7 до 5,2 мг/лм. кислорода на литр.

И, наконецъ, воды, завѣдомо грязныя, которыми не только люди, но и многія животныя не согласятся утолить свою жажду, имѣютъ громадную окисляемость — отъ 14,9 до 40 мг/лм. на литр.

9) Послѣ стоянія воды въ термостатѣ при 33° С., въ теченіе 48 часовъ, окисляемость во всѣхъ образцахъ, какъ лѣтнихъ, такъ и зимнихъ, уменьшалась; и только въ одномъ случаѣ (изъ пруда) она увеличилась — въ лѣтней пробѣ на 5,4 мг/лм., а въ зимней — на 2,14 мг/лм. кислорода.

10) Изъ 13 образцовъ водъ, изслѣдованныхъ два раза — лѣтомъ и зимой, въ 7-ми пробѣхъ зимой число бактерий найдено значительно большимъ, въ 2-хъ, хотя и большимъ, но увеличеніе было въ предѣлахъ ошибокъ способа; и, наконецъ, въ 4-хъ пробѣхъ число колоній зимой было рѣзко меньше.

11) Количество бактерий, находящихся въ водѣ, не только не можетъ служить достаточнымъ измѣрителемъ сравнительнаго загрязненія водъ различныхъ источниковъ, но даже не даетъ возможности отличить воду, завѣдомо негодную ни для какого хозяйственнаго употребленія (кроме развѣ купанья), отъ воды сравнительно чистой и для питья и приготовления пищи пригодной. Такъ, всѣ изслѣдованные мною пруды, озера и колодезы, находящіеся въ чертѣ г. Москвы и его ближайшихъ предмѣстій, вода которыхъ требуетъ для своего окисленія до 40 мг/лм. кислорода на литръ и содержитъ до 1048 мг/лм. хлора, т. е. представляетъ изъ себя настоя органическихъ

нечистоты и отбросов из жилых помещений, в среднем, содержат не менее 10.000 колоний в 1 куб. с. В то же время вода двух рыбок—Клязьмы и Москвы,—в случае необходимости употребляемая и для питья, содержала от 37.000 до 116.000 колоний. Наконец, пробы воды, взятые из 2 чистейших колодезь (на подмосковных дачах), вода которых охотно употребляется для питья, содержали 18.000 и 19.000 колоний в 1 куб. с.

Подводя итог всему вышесказанному, мы можем сделать такой окончательный вывод: самым ненадежным показателем загрязнения воды следует признать количество находящихся в них бактерий; коэффициент измѣяемости кислорода таким показателем может служить далеко не всегда и может вести к грубым ошибкам. Надежнее обоих только что названных приемов нужно признать старую марганцевую пробу, особенно, если ею пользоваться вместе с другими химическими и физическими показателями загрязнения воды.

БИБЛИОТЕКА
Кафедры Общественной Гигиены
1-го Харьковского Медицинского Института

ВАЖНЕЙШИЯ ОПЕЧАТКИ.

Стран.	Строк.	Напечатано:	Должно быть:
45	9 сверху	$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$	$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$
—	— >	NaSO_3	Na_2SO_4
70	6 снизу	индиго	$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$
91	14 сверху	E	F
110	13 >	6.387	9.387
159	14 >	воды (как)	воды необходимо как
160	6 снизу	предоставить	предоставить
177	14 сверху	4	13