

614.7

189  
4

# Къ методикѣ количественнаго опредѣленія оксида углерода (СО).

Экспериментальное изслѣдованіе.

Диссертация

на степень магистра фармаціи

Валеріана Александровича Несмѣлова,

ассистента при кафедрѣ гигиены Императорскаго Юрьевскаго Университета.



КАФЕДРА ГИСТОЛОГИИ

1-го Х.М.И.

№ 1598

Юрьевъ.

Типографія Эд. Бергмана, Рыцарская 17.

1907.

## Замѣченныя опечатки.

Страница.	Строка: сверху, снизу.	Напечатано.	Должно быть.
10	8 —	R. Virchow,	R. Virchow,
26	— 5	1789	1879
29	— 10	Henry и Bourton <sup>*)</sup> .	Henry и Boutron <sup>*)</sup> .
»	— 1	т. XXXVI, 1842, стр. 48.	т. XXVI, 1842, стр. 49
32	1 —	уголь вращенія	удѣльное вращеніе
39	— 13	Ille et Vialine	Ille et Vilaine
42	— 2	золотѣ	чистой золой
»	— 15	C	Cl
45	— 9	N <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O
46	— 14	опредѣлившіхся	опредѣлявшіхся
»	— 17	F <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
49	3 —	приведенной	приведенной
60	14 —	продукты	продукты
91	— 15	въ	къ

Печатано съ разрѣшенія Медицинскаго Факультета Императорскаго Юрьевскаго Университета.

Юрьевъ, 5-го мая 1907 г.

№ 527.

Деканъ Евецкій

Посвящаю моей  
дорогой супругѣ.

Закончивъ настоящую работу, совершенную мною въ Гигіеническомъ Институтѣ Императорскаго Юрьевскаго Университета, считаю нравственнымъ долгомъ выразить глубочайшую признательность моему учителю и любимому шефу, профессору гигиѣны

*Евгенію Алексѣевичу Шепилевскому,*

какъ за обученіе меня приемамъ газоваго анализа, за всѣ совѣты и указанія въ теченіи выполненія работы, въ каковыхъ я никогда не встрѣчалъ отказа, такъ равно и за сердечное личное ко мнѣ отношеніе.

Пользуясь случаемъ, приношу глубокую благодарность гг. профессорамъ Юрьевского Университета, моимъ непосредственнымъ учителямъ, за ихъ внимательное и серьезное отношеніе ихъ къ дѣлу преподаванія, поселившимъ во мнѣ стремленіе къ научнымъ занятіямъ, которымъ по мѣрѣ силъ и возможности я намѣренъ посвятить свою жизнь.

## Введение.

Вредное дѣйствіе окиси углерода на животный организмъ уже давно и безспорно доказано многочисленными физиологическими и патологическими изслѣдованіями, яркимъ подтвержденіемъ чего могутъ служить общеизвѣстные факты смерти отъ угара, главною, почти источника происхожденія окиси углерода въ жилыхъ помѣщеніяхъ.

Разъ извѣстно такое токсическое вліяніе окиси углерода на живой организмъ, то само собою возникаетъ вопросъ, особенно съ гигиенической, а иногда и судебно-медицинской точки зрѣнія: какое количественное содержаніе окиси углерода въ воздухѣ угрожаетъ, если не непосредственной смертью, то во всякомъ случаѣ опаснымъ патологическимъ измѣненіемъ организма, почему, естественно, на эту сторону вопроса было обращено сугубое вниманіе со стороны представителей медицины.

Хотя, внѣ всякаго сомнѣнія, токсическая для организма доза окиси углерода сильно варьируетъ въ зависимости отъ индивидуальности животнаго, его возраста и другихъ условій, тѣмъ не менѣе присутствіе въ воздухѣ жилыхъ помѣщеній даже минимальныхъ количествъ окиси углерода является съ гигиенической точки зрѣнія совершенно нежелательнымъ и повело за собою отысканіе методовъ опредѣленія

небольших примѣсей къ воздуху окиси углерода, иначе говоря — точныхъ способовъ количественнаго опредѣленія ея.

Въ указанномъ смыслѣ эти методы количественнаго опредѣленія слѣдуетъ раздѣлить на двѣ категоріи, изъ которыхъ въ первую можно включить методы, приближающіеся по точности скорѣе къ качественнымъ реакціямъ и указывающіе довольно большія примѣси СО къ воздуху, тогда какъ вторую категорію составляютъ методы наиболѣе тонкіе, очень чувствительные къ небольшимъ дозамъ СО хотя и они, въ большинствѣ случаевъ, обслуживаютъ, строго говоря, качественную сторону вопроса.

Попытки установить безупречный методъ количественнаго опредѣленія окиси углерода, какъ вредной примѣси къ воздуху, не приводили долго къ желаннымъ результатамъ, такъ какъ всѣ первые изслѣдователи избрали для опытовъ поглотительной субстанціей кровь животныхъ, основываясь на открытіи Claude Bernard'a (1847 г.), что кровь жадно поглощаетъ окись углерода изъ воздуха.

Долгое время опыты базировались на указанномъ принципѣ, пока изъ открытій позднѣйшихъ ученыхъ не выяснилось, что окись углерода при различныхъ условіяхъ (смѣси съ атмосфернымъ воздухомъ, съ водородомъ, азотомъ) поглощается кровью различно и что часть окиси углерода, поглощенная изъ воздуха (что неизбѣжно въ повседневной жизни) можетъ представлять даже составную часть крови „sub porma“.

Отсюда отпадала возможность производить непосредственно, помощью крови, точныя опредѣленія СО въ воздухѣ или же требовалось заранѣе опредѣлить содержаніе СО въ крови, что достигалось помощью сложныхъ и дорогихъ приборовъ. Это обстоятельство

не могло не повліять на дальнѣйшія изысканія точныхъ методовъ, помимо примѣненія крови, и попытки ученыхъ, особенно французскихъ, въ этомъ направленіи болѣе или менѣе полно увѣнчивались успѣхомъ.

Къ сожалѣнію, примѣсь постороннихъ газовъ къ окиси углерода всетаки вводила извѣстную ошибку въ точность опредѣленія, несмотря на то, что газы эти такъ или иначе предварительно поглощались. Послѣднее обстоятельство побудило ученыхъ отыскивать еще болѣе точные методы и, хотя въ этомъ направленіи сдѣлано не мало серьезныхъ усилій, все же вопросъ о безусловно точномъ количественномъ опредѣленіи окиси углерода, совмѣстно съ другими газами, остался открытымъ для дальнѣйшихъ изысканій.

Такъ какъ большая часть газообразныхъ углеводородовъ какъ, напримѣръ, этиленъ, ацетиленъ, изопентанъ и т. под., болѣе или менѣе легко опредѣляются въ газовой смѣси, то единственно затруднительнымъ является точное опредѣленіе окиси углерода въ смѣси съ метаномъ и водородомъ, обыкновенно сопутствующими окиси углерода. По предложенію высокоуважаемаго профессора гигиены, Евгенія Алексѣевича Шепилевскаго, освѣтить по возможности этотъ вопросъ выпало на мою долю. Такъ какъ имѣя уже подъ руками надежные способы опредѣленія окиси углерода, мы значительно упростили-бы себѣ задачу, то поэтому и рѣшено было обратиться предварительно къ детальной провѣркѣ существующихъ уже — и принимаемыхъ за очень точные — методовъ Fodor'a и Nicloux. Кромѣ того, нами руководило желаніе достичь цѣли путемъ наиболѣе доступныхъ и не слишкомъ дорогихъ приспособленій и реактивовъ, чѣмъ доставлялась бы возможность къ болѣе широкому пользованію удобными методами въ

повседневной лабораторной практикѣ. Основываясь на послѣднемъ, мы рѣшили сдѣлать попытку при- мѣнить къ опредѣленію окиси углерода способъ фрак- ционированнаго сжиганія помощью окиси мѣди и окиси серебра, а также сжиганія надъ палладіевымъ азбестомъ.

Работа распадается на два главныхъ отдѣла: общій и спеціальнй.

Въ первомъ приводится характеристика окиси углерода, и общая литература объ этомъ газѣ, во- второмъ же отдѣлѣ излагается, главнымъ образомъ, экспериментальная часть, гдѣ описаны, какъ методика другихъ изслѣдователей, такъ и постановка моихъ собственныхъ опытовъ, сопровождающаяся соотвѣт- ственными литературными поясненіями.

## Общая часть.

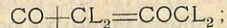
### Химическая характеристика окиси углерода.

Окись углерода представляетъ собою газъ без- цвѣтный, безъ запаха и вкуса, на воздухѣ горитъ синимъ пламенемъ, превращаясь при этомъ въ угле- кислоту ( $\text{CO} + \text{O} = \text{CO}_2$ ).

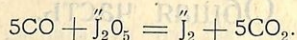
По химическому строенію она представляетъ не- насыщенное соединеніе углерода, формулу котораго обыкновенно принято изображать  $\text{C} < \text{O}$ .

Означенную формулу легко произвести, если считать  $\text{CO}$  происшедшею отъ угольной кислоты, въ которую окись углерода можетъ перейти, будучи сжи- гаема съ кислородъ отдающими веществами при вы- сокой температурѣ.

Такъ, если угольную (гипотетическую) кислоту обозначимъ черезъ  $\text{O} = \text{C} \begin{matrix} \text{OH} \\ \text{OH} \end{matrix}$ , то, отнимая гидро- ксилы, мы получимъ окись углерода, т. е.  $\text{O} = \text{C} <$  со- единеніе ненасыщенное въ двухъ свободныхъ связяхъ, получающее посему возможность соединяться съ дру- гими группами, что дѣйствительно наблюдается, напр., при соединеніи  $\text{CO}$  и  $\text{Cl}_2$  для полученія фосгена при прямомъ дѣйстви свѣта:

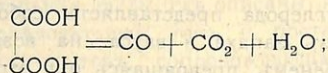


при нагрѣваніи  $\text{CO}$  съ  $\text{NaOH}$  (при  $t^\circ$  выше  $200^\circ \text{C}$ ) =  $\text{HCOONa}$ , и во многихъ другихъ реакціяхъ. На этомъ же свойствѣ основано и восстановительное дѣйствіе  $\text{CO}$ : такъ, напримѣръ, при взаимодействіи  $\text{CO}$  и іодоватаго ангидрида при ( $150^\circ$ ) получается  $\text{CO}_2$ :



Получается окись углерода химически различными путями; изъ нихъ укажемъ слѣдующіе:

1) изъ щавеловой кислоты при нагрѣваніи съ крѣпкой сѣрной кислотой:



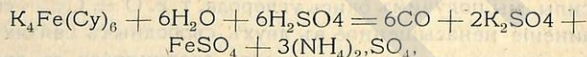
реакція здѣсь основана на отнятіи  $\text{H}_2\text{SO}_4$  частицы воды. Полученная  $\text{CO}$ , какъ видно изъ уравненія, содержитъ  $\text{CO}_2$ , которая, при добываніи  $\text{CO}$  этимъ путемъ, можетъ быть поглощена ѣдкою щелочью.

2) Изъ муравьиной кислоты при нагрѣваніи съ  $\text{H}_2\text{SO}_4$  по уравненію:



Здѣсь разложеніе совершается полно на чистую  $\text{CO}$ , кислородъ и воду, поглощаемую сѣрною кислотой.

3) Изъ 1. части желтой кровяной соли и 8 частей сѣрной кислоты (по Гмелинъ-Крауту) по уравненію:



причемъ при этой реакціи появляются и сѣрнистый газъ и углекислота, отъ которыхъ  $\text{CO}$  очищается натронной щелочью.

Естественнымъ путемъ  $\text{CO}$  получается, какъ конечный продуктъ, при различныхъ реакціяхъ, а равно

при нѣкоторыхъ техническихъ производствахъ: напримѣръ, на фабрикахъ феноловыхъ красокъ (кораллина и т. д.) при приготовленіи ацетона изъ уксуснокислаго кальція и т. под. Ее также находятъ въ дыму печей, особенно фабричныхъ;  $\text{CO}$  легко поглощается обыкновеннымъ древеснымъ углемъ.

Окись углерода растворима въ водѣ, причемъ въ одномъ литрѣ дистиллированной воды ея растворяется 30 куб. сант. при  $0^\circ$  и 760 mm. Одинъ куб. сантиметръ окиси углерода при  $0^\circ$  и 760 mm.

вѣситъ 0,0012506<sup>1)</sup>

плотность  $\text{CO} = 0,9678$  (число Leduc'a 0,96702)

молекулярный вѣсъ  $\text{CO}$  ( $\text{H} = 2$ ) 27,93.

критическая температура  $140^\circ$ <sup>2)</sup>;

критическое давленіе — 39 атмосферъ.

## О дѣйствіи окиси углерода на организмъ и объ источникахъ ея возникновенія.

Какъ извѣстно, токсическое дѣйствіе окиси углерода зависитъ отъ того, что она, проникая вмѣстѣ съ вдыхаемымъ воздухомъ въ легкія и переходя оттуда въ кровь животнаго или человѣка, вытѣсняетъ изъ оксигемоглобина часть кислорода и сама становится на его мѣсто, образуя, такъ назыв. окись углерода — гемоглобинъ; — но кровь, въ которой значительная часть оксигемоглобина превращена въ  $\text{CO}$  — гемоглобинъ, дѣлается неспособной къ исполненію своего назначенія; кровяные шарики перестаютъ быть носителями кислорода; нормальное пита-

1) Хвольсонъ. Курсъ физики.

2) Менделѣевъ — Основы химіи.



ніе центральныхъ органовъ нервной системы нарушается и, при явленіяхъ общаго раздраженія и затѣмъ паралича ихъ, наступаетъ смерть<sup>1)</sup>.

Если, какъ это часто бываетъ, дѣло и не доходить до летальнаго исхода, тѣмъ не менѣе вдыханіе большихъ количествъ окиси углерода не проходитъ безъ вредныхъ послѣдствій для организма, почему необходимо обращать вниманіе на источники появленія окиси углерода въ окружающемъ насъ воздухѣ, къ краткому описанію которыхъ я и позволю себѣ перейти.

Одною изъ наиболѣе частыхъ причинъ отравленія окисью углерода служить угарь.

Угарный дымъ, или просто угарь, всегда представляетъ собою продуктъ неполнаго сгорания топлива, что наблюдается въ житейской обстановкѣ при поспѣшномъ закрытіи трубъ, печей и замѣчается по бѣгающимъ въ угляхъ синимъ огонькамъ (окись углерода горитъ синимъ пламенемъ). По своему составу угарь имѣетъ ингредіентами кислородъ, азотъ, углекислоту и окись углерода, причемъ количество послѣдней сильно варьируетъ.

Такъ, по анализамъ Biefel'я и Polecka'a<sup>2)</sup>, произведеннымъ въ періодъ съ 15 апрѣля 1876 г. по 28 апрѣля 1877 г. угарь далъ слѣдующій составъ (въ объемныхъ процентахъ):

CO <sub>2</sub>	отъ 5,05	до 9,65	въ среднемъ	6,75
CO	" 0,16	" 0,62	" "	0,34
O	" 9,30	" 14,73	" "	13,19
N	" 78,65	" 80,49	" "	79,72

1) Проф. Эрисманъ. Курсъ гигиены. Т. 2, стр. 119.

2) Über Kohlendunst- und Leuchtgasvergiftung. Zeitschrift für Biologie. Band XVI, 1880 г.

Leblanc<sup>1)</sup> наблюдалъ смерть собаки въ 24 минуты при слѣдующемъ составѣ угара:

CO<sub>2</sub>— 6, 75 %

CO— 0, 54 %

O— 19, 19 %

N— 75, 62 %

Углеродовъ — 0, 04 %

Orphila<sup>2)</sup> опредѣлилъ отношеніе CO къ CO<sub>2</sub> въ угарѣ, какъ 1:20.

Eulenberg<sup>3)</sup> изъ восьми анализовъ опредѣлилъ, въ среднемъ, въ угарѣ:

CO<sub>2</sub>— 24, 68 %

и CO— 2, 54 %

Впрочемъ большее сравнительно количество окиси углерода у автора получилось вслѣдствіе анализа непосредственно угара, безъ разбавленія его воздухомъ, какъ дѣлали другіе авторы.

Сравнивая результаты анализовъ, мы видимъ, что хотя содержаніе окиси углерода и представляетъ колебанія, но, въ среднемъ, числа довольно близки другъ къ другу. Кромѣ вышеописанныхъ случаевъ введенія CO въ составъ воздуха, окись углерода, какъ составная часть угара, можетъ появляться въ жилыхъ помѣщеніяхъ также при условіи недостаточно хорошаго устройства или неправильнаго пользованія герметическими печными затворами и, нерѣдко, черезъ поры въ печахъ, особенно изразцовыхъ.

1) Цитир. по Sachs'y: „DieKohlenoxyd-Vergiftungin ihrer klinischen, hygienischen und gerichtärztlichen Bedeutung“. Braunschweig. 1906 г.

2) loc. cit. стр. 4.

3) Handbuch der Gewerbehygiene. 1876 г.

Эти поры не всегда замѣтны на глазъ, но вполне достаточны для постепеннаго проникновенія, значительныхъ иногда количествъ угара въ комнатный воздухъ.

Коснувшись вопроса о причинахъ появленія СО при отопленіи, необходимо обратить вниманіе на слѣдующее обстоятельство :

Въ 1865 году Д-ръ Carret<sup>1)</sup> черезъ профессора Вельпо (Velpot) сообщилъ Французской Академіи Наукъ о появленіи въ Шамбери (Франція) особой формы заболѣваній эпидемическаго характера, наблюдавшихся преимущественно въ зданіяхъ, отапливаемыхъ чугунными печами, съ предположеніемъ о причинной связи съ этой эпидеміей топления чугунными печами, такъ какъ характеръ явленій близко напоминалъ заболѣванія отъ окиси углерода.

Въ виду производившихся, ранѣе этого сообщенія, St. Claire Devill'емъ и Troost'омъ<sup>2)</sup> опытовъ надъ проходимостью газовъ черезъ раскаленное желѣзо и даже сталь (стало быть и чугунъ), генераломъ Morin'омъ<sup>3)</sup>, французскимъ авторитетамъ по технике отопленія и вентиляции, было также высказано мнѣніе, что болѣзнь въ Шамбери имѣетъ причинную связь съ чугунными печами.

Изъ дальнѣйшихъ опытовъ, производившихся St. Claire Devill'емъ и Troost'омъ<sup>4)</sup> надъ диффузіей СО черезъ раскаленную печь, послѣдняя безусловно подтвердилась; изъ полученныхъ результатовъ было видно, что 90 литровъ, напримѣръ, воздуха въ помѣщеніи, отапливаемомъ чугунными печами, дали 0,71 литра

1) Comptes Rendus. 1865 г. Т. II, стр. 416.

2) Comptes Rendus. 1863 г. Т. 57.

3) Comptes Rendus. 1868 г. Т. 66, стр. 82.

4) Ibid, стр. 83.

СО, и 270 литровъ дали 1,32 литра СО. Авторы изслѣдовали СО сжиганіемъ воздуха съ CuO (окисью мѣди).

Почти къ такому же результату пришла и особая коммиссія, назначенная Француз. Акад. Наукъ для экспериментальнаго разслѣдованія возникшаго вопроса, нашедши въ помѣщеніи съ чугуною печью въ общемъ 0,38—1,8 объема СО на 1000 объемовъ воздуха<sup>1)</sup>.

Несмотря на то, что теорія Carret и генерала Morin'a получила научную поддержку, таковая встрѣтила сильную оппозицію въ лицѣ Д-ра Mischaud, практиковавшаго въ одной съ Carret мѣстности.

Mischaud и его нѣкоторые товарищи протестовали противъ причинъ появленія эпидеміи, высказанныхъ Carret, основываясь на томъ, что одна изъ подобныхъ эпидемій наблюдалась въ іюль мѣсяцѣ, когда не можетъ быть и рѣчи объ отопленіи чугунными печами, и оказалась просто брюшнымъ тифомъ<sup>2)</sup>. Съ мнѣніемъ Mischaud согласились и другіе ученые, указывая на то, что если въ опытахъ и оказалась СО въ небольшихъ количествахъ, то при разбавленіи ея комнатнымъ воздухомъ едва ли возможно предположить отравленіе людей. Мнѣнія по поводу вреда, приносимаго отопленіемъ чугунными печами, различны.

Такъ, Петенкофферъ<sup>3)</sup> указываетъ на необходимость сравнительнаго количественнаго опредѣленія СО, диффундирующей черезъ раскаленную чугунную печь и проникающей черезъ пазы и другія неплотности печей.

1) Comptes Rendus. 1869 г. стр. 1006.

2) Comptes Rendus. 1865 г. Т. 60 стр. 911 и 1868 г. Т. 66 стр. 271.

3) Цитир. по Проф. Эрисману. Курсъ гігіены Т. 2 стр. 119.

Профессоръ Prausnitz<sup>1)</sup> справедливо отрицает опасность при отопленіи чугунными печами, основываясь на томъ, что болѣе холодный и слѣдовательно болѣе тяжелый комнатный воздухъ оказываетъ чрезмѣрное давленіе на гораздо болѣе теплый и болѣе легкій воздухъ внутри печи, препятствующій вступленію горячихъ газовъ въ комнату.

Эйленбергъ<sup>2)</sup> обращаетъ вниманіе на то обстоятельство, что развивающіеся при сжиганіи топлива газы имѣютъ большую склонность выходить черезъ дымогарныя трубы подъ меньшимъ давленіемъ, нежели проникать черезъ стѣнки печи, встрѣчая значительно больше препятствій.

Д-ръ Wolffhügel<sup>3)</sup> также работалъ надъ вопросомъ о проникаемости чугунныхъ печей для СО, причемъ имъ была изготовлена специальная печь.

При спектроскопическомъ изслѣдованіи воздуха, взятаго непосредственно отъ стѣнокъ печи, совершенно не было обнаружено СО, тогда какъ въ топочномъ каналѣ находилось значительное количество СО. Для доказательства справедливости заключеній St.-Clair-Deville'я и Troost'a авторъ видоизмѣнилъ постановку опытовъ, замѣнивъ печь двумя чугунными трубками и накаливая ихъ до красна лишь въ срединѣ. Въ концы этихъ трубокъ укрѣплялись цементомъ стеклянныя трубки, изъ которыхъ однѣ сообщались съ наружнымъ воздухомъ, а другія съ аппаратомъ для изслѣдованія. Воздухъ изъ чугу-

1) Profess. Prausnitz. Основы гигиены.

2) Eulenberg. Handbuch der Gewerbehygiene 1876 г. стр. 353 и 849.

3) Wolffhügel. Окись углерода и чугуныя печи. — Zeitschrift für Biologie 1878 г. XIV стр. 506.

ныхъ трубокъ высасывался ртутнымъ насосомъ. Такимъ только путемъ авторъ могъ обнаружить присутствіе СО вмѣстѣ съ СО<sub>2</sub> въ воздухѣ, подтверждающая такимъ образомъ справедливость выводовъ St. Clair-Deville'я и Troost'a. Сопоставляя разнорѣчивость результатовъ при опытахъ съ печью и трубами, авторъ выражаетъ мнѣніе, что хотя окись углерода диффундируетъ черезъ раскаленныя стѣнки печей, но количество ея слишкомъ незначительно, такъ какъ она можетъ гораздо удобнѣе удаляться черезъ дымогарную трубу. Даже въ воздухѣ помѣщеній, гдѣ работали съ утюгами, съ особеннымъ приспособленіемъ для углей (Kohlenbügeleisen), автору удавалось констатировать присутствіе СО на разстояніи лишь 35 сантим. отъ утюговъ; далѣе онъ не находилъ ее въ воздухѣ этихъ помѣщеній.

Д-ръ Клепцовъ<sup>1)</sup>, имѣя цѣлью провѣрить, при помощи способа Фодора, подлинность диффузіи СО черезъ раскаленныя стѣнки чугунныхъ печей, также не обнаружилъ окиси углерода въ воздухѣ помѣщенія, отапливаемого до красна раскаленными чугунными печами, чѣмъ еще разъ подтвердилъ безопасность отопленія этимъ способомъ. Такимъ образомъ, отрицая вредъ отъ отопленія помѣщеній чугунными печами, можно лишь добавить, что удушливый иногда запахъ при топкѣ чугунными печами зависитъ отъ сгорания органическихъ частицъ, носящихся въ воздухѣ и имѣющихъ большую площадь соприкосновенія съ раскаленными чугунными стѣнками печей.

Слѣдующій болѣе опасный источникъ появленія окиси углерода въ воздухѣ жилыхъ помѣщеній —

1) Сборникъ работъ Гигиеническаго Института Московскаго Университета. Т. I, стр. 43.

есть свѣтильный газъ, получающійся разложениемъ каменнаго угля и перегонкой летучихъ продуктовъ его. Будучи добываемъ преимущественно изъ каменнаго угля, свѣтильный газъ содержитъ сильно варьирующія количества СО въ зависимости, повидимому, отъ сорта угля и совершенства очистки самаго газа.

По анализу Бунзена<sup>1)</sup> свѣтильный газъ, приготовленный на заводѣ въ Манчестерѣ, содержалъ:

Водорода . . .	45,58 %
Метана . . .	34,90 "
Окиси углерода . . .	6,64 "
Этилена . . .	4,48 "
Бутилена . . .	2,38 "
Сѣрводорода . . .	0,29 "
Азота . . . . .	2,56 "
Углекислоты . . .	3,67 "

По Вагнеру<sup>2)</sup> составныя части газа, приготовленного изъ кеппельскаго угля, слѣдующія:

Маслородный газъ и другіе свѣтъ дающіе

углеводороды . . . . .	10,81
Метанъ . . . . .	41,99
Водорода . . . . .	35,94
Окись углерода . . . . .	10,07 %

Анализъ гейдельбергскаго свѣтильнаго газа, произведенный проф. Ландольтомъ<sup>3)</sup>, далъ въ ‰

1) Цитир. по Ю. Губнеру „Свѣтильный газъ въ медико-полицейскомъ отношеніи“. Архивъ судебн. мед. и общ. гигиены. 1870 г., № 2, стр. 13 и 14.

2) Ibid. стр. 13.

3) Ibid. стр. 14.

Водорода	отъ 39,30 до 44,0
Метана	„ 38,30 „ 40,71
Окиси углерода	„ 4,95 „ 35,75
Этилена	„ 4,04 „ 5,10
Бутилена	„ 2,18 „ 4,34
Азота	„ 2,75 „ 8,0
Углекислоты	„ 0,37 „ 0,58

Свѣтильный газъ, употребляемый на петербургскихъ заводахъ, по анализу лабораторіи общества СПБ.-фармацевтовъ<sup>1)</sup> имѣетъ слѣдующій составъ въ 1000 объемахъ:

Углеводородовъ . . . . .	143
Метана . . . . .	405
Водорода . . . . .	325
Окиси углерода . . . . .	123
Углекислоты . . . . .	50
Азота . . . . .	—

Wander<sup>2)</sup> въ Лондонѣ опредѣлилъ содержаніе СО въ свѣтильномъ газѣ въ 7,5 ‰.

По анализамъ Biefel'я и Pollek'a<sup>3)</sup> свѣтильный газъ, употреблявшійся авторами для опытовъ надъ животными, имѣлъ (въ процентахъ):

Углекислоты	отъ 2,12 до 2,78
Тяжелыхъ углеводородовъ	„ 3,99 „ 4,85
Метана	„ 27,98 „ 32,0
Водорода	„ 49,07 „ 53,13
Окиси углерода	„ 4,70 „ 8,86
Кислорода	„ 0,42 „ 1,18
Азота	„ 1,93 „ 6,46

1) Ibid. стр. 14.

2) Wagner, Chemische Technologie.

3) Zeitschrift für Biologie, Band XVI, Heft 3, 1880 г.

По анализу профессора Франкланда<sup>1)</sup> свѣтильный газъ изъ каменнаго угля (Newcastle-Petton-Main) содержитъ въ ‰:

Тяжелыхъ углеводовъ	отъ 3,05 до 3,87
Болот. газа	" 32,87 " 41,50
Водорода	" 47,60 " 51,81
Углекислоты	" 0,28 " 0,53
Окиси углерода	" 7,32 " 12,89
Азота	" 0,46 " 2,24

Анализъ газа изъ Бунзеновской горѣлки по Lewis<sup>2)</sup> далъ въ 100 объемахъ:

Кислорода . . . . .	0,5	объемовъ
Углекислоты . . . . .	1,26	"
Азота . . . . .	2,30	"
Окиси углерода . . . . .	5,11	"
Водорода . . . . .	12,4	"

по Stein'у<sup>3)</sup> составъ такого же газа:

Углекислоты . . . . .	2,30	объемовъ
Азота . . . . .	1,45	"
Окиси углерода . . . . .	1,60	"
Кислорода и водорода нѣтъ.		

Ислѣдованія Д-ра Скворцова<sup>4)</sup> торфянаго газа въ г. Казани показали въ немъ содержаніе 2‰ CO.

Газъ изъ древеснаго угля, по анализу Петтенкоффера<sup>5)</sup>, содержитъ:

- 1) Muspratt, Handbuch der Technischen Chemie, T. V, стр. 290.
- 2) и 3) Ibid, стр. 98.
- 4) Журналъ „Здоровье“ Т. I, 1874—75 г.
- 5) Muspratt, Handbuch der Technischen Chemie, T. V, стр. 290.

Тяжелыхъ углеводовъ	7,70 ‰
Метана . . . . .	9,45 "
Окиси углерода . . . . .	61,79 "
Водорода . . . . .	18,43 "
Углекислоты . . . . .	2,21 "
Азота . . . . .	0,42 "

По ислѣдованію Reissig'a<sup>1)</sup> торфяной свѣтильный газъ имѣетъ такой составъ:

Тяжелыхъ углеводовъ	отъ 9,52 до 13,16 ‰
Метана . . . . .	" 33,0 " 42,65 "
Окиси углерода . . . . .	" 18,34 " 20,33 "
Водорода . . . . .	" 27,50 " 35,18 "
Азота . . . . .	" — " 0,32 "

а газъ изъ

сосноваго дерева и буковаго

Тяжелыхъ углеводовъ	8,45	6,50
Метана . . . . .	22,40	27,29
Окиси углерода . . . . .	38,25	41,94
Водорода . . . . .	30,99	24,27

По Зильбершмидту<sup>2)</sup> американскій освѣтительный газъ имѣетъ слѣдующій составъ:

Неочищенный Очищенный

Тяжелыхъ углеводовъ	27,18	26,48
Метана . . . . .	41,31	40,50
Окиси углерода . . . . .	17,47	17,07
Водорода . . . . .	13,26	12,75
Углекислоты . . . . .	—	3,01
Азота . . . . .	0,52	0,22

- 1) Ibid, стр. 290.
- 2) Ibid, стр. 290.

Какъ видно изъ вышеприведенныхъ анализовъ, свѣ- тильный газъ содержитъ въ своемъ составѣ всегда угле- водороды, придающіе ему характерный запахъ. Этотъ запахъ, напоминающій луковичный (отъ  $C_2 H_2$ ), легко позволяютъ открыть присутствіе свѣтильнаго газа въ воздухъ помѣщенія, и, если не считать случаевъ взрыва отъ неправильнаго пользованія приборами для освѣ- щенія, порчи трубъ газопровода и т. п., острые слу- чаи отравленія такимъ пахучимъ газомъ единичны.

Тѣмъ не менѣ опасность отравленія вообще свѣ- тильнымъ газомъ не умаляется, вслѣдствіе того, что существуютъ условія, при которыхъ газъ не можетъ быть непосредственно узнавъ обоняніемъ. Для иллю- страціи я привожу здѣсь краткое извлеченіе изъ сообщенія Д-ра Schumacher'a<sup>1)</sup>:

Въ ночь на 9 января 1862 г. одинъ Зальцбургскій обыватель С., вмѣстѣ съ дочерью, отравились свѣ- тильнымъ газомъ, совершенно не подозрѣвая его при- сутствія. Оба эти лица, оправившіяся, хотя и съ трудомъ, отъ болѣзни, были найдены въ квартирѣ въ состояніи асфиксіи. Газъ въ квартиру проникъ со- вершенно извнѣ. Этотъ случай и подобные ему, опи- санные у Величковскаго<sup>2)</sup> и другихъ авторовъ, выводятъ на свѣтъ опасное свойство свѣтильнаго газа: терять присущій ему характерный запахъ.

Дѣйствительно, наблюденія показали, что свѣ- тильный газъ, фильтруясь черезъ слои почвы, не только теряетъ запахъ, но и увеличиваетъ (конденси- руется) содержаніе въ немъ окиси углерода, одну изъ главныхъ ядовитыхъ частей его. Такъ, по анализамъ

1) Henkes Zeitschrift XLII 1862 Heft 1. Цитир. по Ю. Гюбнеру. Архивъ суд. мед. и общ. гиг. 1870 № 2.

2) Wellitschkowsky: „Verbreitung des Leuchtgas und des Kohlenoxyds im Erdboden“ Archiv für Hygiene 1883. Band I.

Biefel'я и Poleck'a<sup>1)</sup> свѣтильный газъ, прошедшій черезъ желѣзную трубку, длиною въ 2,35 метра и діаметромъ въ 5 сант., наполненную песчаногуммозной землей, имѣлъ слѣдующій составъ:

	До прохожденія	Послѣ черезъ слой земли
Углекислоты . . . . .	3,06%	2,23%
Тяж. углеводородовъ . . . . .	4,66 „	0,69 „
Метана . . . . .	31,24 „	17,76 „
Водорода . . . . .	49,44 „	47,13 „
Окиси углерода . . . . .	10,52 „	13,93 „
Кислорода . . . . .	0,0 „	6,55 „
Азота . . . . .	1,08 „	11,71 „

Цитируемые авторы однажды зимою изслѣдовали свѣтильный газъ, выходящій изъ лопнувшей газо- проводной трубы, отстоящей на 35 метровъ (газъ проникалъ, слѣдовательно, подъ промерзшей почвой) и опредѣлили такой его составъ:

Тяжел. углеводородовъ . . . . .	1,13%
Метана . . . . .	12,47 „
Водорода . . . . .	14,90 „
Окиси углерода . . . . .	0,82 „
Углекислоты . . . . .	3,51 „
Кислорода . . . . .	6,74 „
Азота . . . . .	60,42 „

На основаніи своихъ изслѣдованій авторы пришли къ заключенію, что при медленномъ прохожденіи че- резъ толстые слои почвы свѣтильный газъ теряетъ, если не весь, то весьма значительную долю прису- щаго ему запаха, обнаруживая послѣдній лишь тогда, когда слои почвы насыщены уже составными частями

1) Zeitschrift für Biologie. 1880 г. В. XVI Heft 3.

газа, или же, если газъ проходитъ очень быстро. Соответственное повышение содержанія СО въ профильтрованномъ черезъ почву газѣ легко можетъ вызвать первыя стадіи отравленія этимъ газомъ.

Разсматривая вопросъ о быстротѣ движенія газовъ въ почвѣ и условія проникновенія ихъ въ жилища, мы обращаемся къ труду Величковскаго<sup>1)</sup>, работавшаго въ этомъ направленіи.

Послѣ нѣкоторыхъ опытовъ, авторъ, для лучшаго ознакомленія съ дѣломъ, вбилъ въ почву 9 трубокъ на глубину 2 метровъ. Одна изъ трубокъ занимала центральное положеніе, а остальные были расположены по розѣ вѣтровъ. Еще одна трубка ( $O_3$ ) была вбита въ почву въ погребѣ на разстояніи 4,1 метра отъ центральной трубки. Опыты, произведенные при помощи этихъ трубокъ, показали, что свѣтильный газъ распространяется не по всѣмъ направленіямъ съ одинаковой скоростью, какъ это видно, напримѣръ, изъ слѣдующихъ данныхъ:

Время появленія газа:

Трубка:	часы:	минуты:
$S_1$	1	30
$O_1$	3	30
$N_1$	3	30
$W_1$	6	30
$S_3$	2	55
$O_2$	10	10
$N_2$	5	50
$W_2$	3	30
$O^B$	27	40.

1) Archiv für Hygiene B. I. N. 2 1883.

Въ общемъ опыты показали, что разстояніе въ 1 метръ газъ проходитъ въ теченіе отъ 1 ч. 25 мин. до  $6\frac{1}{2}$  часовъ, а разстояніе въ 2 метра — отъ 1 ч. 55 мин. до 10 часовъ и 10 минутъ, причемъ метеорологическія явленія, наблюдавшіяся при опытахъ, не оказывали никакого вліянія на силу и направленіе тока газа. На послѣднее же скорѣе вліяетъ большая или меньшая порозность почвы.

Въ одномъ изъ своихъ періодическихъ опытовъ, зимою, авторъ замѣтилъ болѣе энергичное движеніе газа по направленію къ жилому помѣщенію, почему для болѣе подробнаго ознакомленія съ этимъ явленіемъ авторъ вбилъ по пути движенія газа еще 2 трубки ( $K_1$  и  $K_2$ ). Результаты изслѣдованій показали, что лѣтомъ въ почвенномъ воздухѣ содержится болѣе свѣтильнаго газа, нежели осенью и зимою, а равно подтвердилось вышеупомянутое явленіе присасывающаго дѣйствія теплыхъ помѣщеній зимою, выражающагося тѣмъ сильнѣе, чѣмъ больше разница между температурами наружнаго воздуха и жилыхъ помѣщеній. Изслѣдованія авторъ производилъ помощью хлористаго палладія по расчету, что 1 к. с. свѣтильнаго газа возстановляетъ 0,557 миллиграмм. Pd.

Основываясь на приведенныхъ данныхъ, легко представить себѣ всю опасность отъ проникновенія газа въ жилища помѣщенія черезъ поры половъ и т. п., не имѣя возможности даже предупредить это, какъ бываетъ при случайно лопнувшихъ газопроводахъ на улицѣ.

Отсюда легко объяснимъ приведенный раньше случай отравленія, происшедшаго именно зимою (9 января).

Слѣдующимъ факторомъ развитія СО — служить куреніе табаку.

Какъ извѣстно, при сжиганіи табака получается, кромѣ никотина, синильной кислоты, амміака и друг. соединеній, еще и окись углерода.

Изъ работы магистра Понтага<sup>1)</sup>, гдѣ собрана литература объ изслѣдованіи табачнаго дыма, видно, что различные авторы получали при анализахъ не одинаковое содержаніе СО.

Такъ, Krause нашель помощью амміачнаго раствора хлористой мѣди въ 100 к. с. дыма 5,2—13,8 к. с. СО. Wahl тѣмъ же путемъ въ 100 к. с. дыма опредѣлиль 0,6—2,7 к. с. СО; Schwarz — 4,0—4,76 к. с. окиси углерода; Fokker — 5,0—10,0 к. с. СО. Грязновъ въ дыму грамма махорки нашель 7,5 к. с. и турецкаго табаку 6,8 к. с. окиси углерода.

Наберманн<sup>2)</sup> изслѣдовались различные сорта сигаръ австрійской фабрикаціи и найдены совершенно различныя количества СО; такъ въ нѣкоторыхъ случаяхъ онъ получаль изъ дыма грамма сигаръ отъ 5,2 до 19,3 к. с. СО и въ 100 к. с. сигарнаго дыма отъ 1,5 до 7,9 к. с. окиси углерода.

Самъ авторъ получилъ слѣдующія данныя: въ среднемъ, при выкуриваніи 0,1 грамма табаку развивается 4,12 к. с. СО и, далѣе, при выкуриваніи одной папиросы 18 к. с. СО. Д-ръ Клепцовъ<sup>3)</sup> въ сильно накуреной комнатѣ обнаружилъ въ 1 литрѣ воздуха 0,105—0,187 к. с. СО.

Что касается освѣщенія, какъ одного изъ источниковъ возникновенія окиси углерода въ жилыхъ помѣщеніяхъ, то при развившемся теперь газовомъ освѣщеніи на первомъ планѣ стоитъ свѣтильный газъ,

описанный раньше. Изъ различнаго рода примѣняемыхъ для освѣщенія лампъ наиболѣе опасными надо считать лампы, горящія свѣтящимся пламенемъ (пламя, среди котораго находятся частицы углерода), такъ какъ онѣ, зачастую, развиваютъ много окиси углерода; нежелательныя послѣдствія отъ горѣнія этихъ лампъ сильно отражаются на здоровьи лицъ, принужденныхъ слишкомъ долго находиться въ освѣщаемыхъ такимъ путемъ помѣщеніяхъ, наприм., спать при освѣщеніи и т. под.<sup>1)</sup>

Керосиновыя лампы даже при неправильномъ уходѣ за ними даютъ, по сравненію съ развивающеюся углекислою, очень немного окиси углерода, какъ это можно видѣть изъ опытовъ Д-ра Клепцова<sup>2)</sup>.

	СО <sub>2</sub>	СО
2 керосин. лампы; горѣніе 2 ч.; получ.	4,2 к. с.	0,064 к. с. въ 1 литр. возд.
2 " (одна коптила 2 ч.) "	2,6 " "	0,178 " " " 1 " "
5 " " " 5 ч.) "	3,6 " "	0,11 " " " 1 " "
5 " лампъ; горѣніе 5 ч. "	3,87 " "	0,107 " " " 1 " "
5 " лампъ (слабое горѣніе 5 ч.) "	3,43 " "	0,127 " " " 1 " "

Свѣчи: сальныя, восковыя, стеариновыя и парафиновыя также продуцируютъ небольшое количество СО вслѣдствіе, главнымъ образомъ, неполнаго сгоранія освѣтительныхъ матеріаловъ.

10 свѣчей, напр., при горѣніи 2 часовъ развили 0,078 к. с. окиси углерода pro mille, а 20 свѣчей, при тѣхъ же условіяхъ — 0,05 СО (Клепцовъ).

Основываясь на вышеприведенныхъ данныхъ, можно легко представить себѣ, что всѣ освѣтительныя матеріалы, кромѣ электричества, способны развивать, въ числѣ неполныхъ продуктовъ горѣнія, — окись

1) Маг. И. Понтагъ. Диссертация. Юрьевъ 1902 г.

2) Сб. раб. Гиг. Инст. Моск. Унив. В. I.

1) Willy Sachs. Монографія. (см. стр. 25)

2) Сборникъ раб. Гиг. Инст. Москов. Унив. В. I.



углерода въ количествахъ, находящихся въ зависимости отъ силы свѣта и качества освѣтительныхъ материаловъ<sup>1)</sup>.

Не останавливаясь на другихъ источникахъ возникновения окиси углерода, какъ, напр., фабричный дымъ, различныя техническія производства, особенно феноловыхъ красокъ и т. под.<sup>2)</sup>, я приведу лишь замѣчанія Potain et Drouin<sup>3)</sup>; что въ воздухъ большихъ городовъ, какъ, напр., Парижъ, несмотря на значительную продукцію окиси углерода, ее не находятъ, однако и слѣдовъ, если, впрочемъ, опредѣленіе производится не по близости съ источниками возникновения СО.

1) Эрисманъ — Курсъ гигиены, часть I.

2) Святловскій. Фабричная гигиена. 1891 г.

3) Note de M. M. Potain A. Drouin. Comptes Rendus 1898 г. стр. 938.

## Спеціальная часть.

Какъ было мною упомянуто во введеніи, методы качественного и частью количественнаго опредѣленія окиси углерода первое время покоились на примѣненіи крови, какъ субстанции для поглощенія СО изъ воздуха.

Первой и старѣйшей въ этомъ отношеніи можетъ служить проба Horre-Seyler'a<sup>1)</sup> (1858 г.) опредѣленія СО помощью ѣдкаго натра. Этотъ методъ опирался на данныя Wolff'a, указавшаго, что кровь, отравленная СО, сохраняетъ свой алый цвѣтъ, и былъ построенъ на наблюдении, что подобная кровь отъ дѣйствія щелочей не измѣняется.

Проба эта, чувствительность которой не простирается дальше 25% СО — гемоглобина, производится такимъ образомъ, что кровь, отравленная СО, обрабатывается равнымъ или двойнымъ объемомъ ѣдкаго натра уд. в. 1, 3, причемъ подобная кровь сохраняетъ свой алый цвѣтъ, тогда какъ нормальная кровь отъ этого реактива образуетъ черную слизистую массу, переходящую, по окраскѣ, въ зеленовато-черный цвѣтъ.

1) Dr. med. Willy Sachs. „Die Kohlenoxydvergiftung in ihrer klinischen, hygienischen und gerichtärztlichen Bedeutung“ Braunschweig 1900 г. Всѣ далѣе указанные авторы, не отмѣченные ссылками на источники, цитированы по этой монографіи.

Разсматривая дальнѣйшія пробы, мы видимъ, что авторы начинаютъ примѣнять уже другіе реагенты на отравленную окисью углерода кровь съ цѣлью вызвать тотъ или другой характерный оттѣнокъ цвѣтовъ, усиливая одновременно чувствительность.

Такъ, Weyl - Anger приводятъ цѣлый рядъ возстановляющихъ и окисляющихъ реактивовъ, какъ то: іодъ съ іодистымъ калиемъ, хлорноватоокислый калий, марганцовоокислый калий, пирокатехинъ 1%, гидрохинонъ 1% и пирогаллолъ 5%, которые даютъ съ нормальной кровью зелено-желтое окрашиваніе, а съ кровью, содержащею окись углерода измѣненій не даютъ.

Той же чувствительностью, какъ и предыдущая, обладаетъ реакція Zalesky, по которой кровь съ СО отъ прибавленія раствора мѣдныхъ солей ( $\text{CuSO}_4$ ,  $\text{CuCl}_2$  и т. д.) даетъ кирпично-красный осадокъ. Кровь безъ окиси углерода даетъ грязное зеленовато-коричневое окрашиваніе. Къ нимъ примыкаютъ пробы Landois и Szigeti.

Первая изъ нихъ заключается въ томъ, что готовятъ растворъ крови безъ СО и съ СО. Къ этимъ растворамъ прибавляютъ щелочный растворъ пирогаллола. Кровь безъ СО даетъ буро-коричневое окрашиваніе, а кровь съ СО — красное.

Вторая проба заключается въ томъ, что изслѣдуемую кровь смѣшиваютъ съ ѣдкимъ кали и сѣрнистымъ аммоніемъ, и закупоривъ пробкой съ трубкою, подогреваютъ; выдѣляющіеся газообразные продукты проводятся въ нормальный растворъ крови, который въ случаѣ, если въ изслѣдуемой крови было СО, даетъ реакціи на кровь съ СО.

По Kunoosi - Katagata производятъ опредѣленіе СО слѣдующимъ путемъ: берутъ 10 к. с. 2%

воднаго раствора крови съ окисью углерода и прибавляютъ туда 0,2 к. с. желтаго сѣрнистаго аммонія и 0,2 к. с. 30% уксусной кислоты. — Получается розовый осадокъ, тогда какъ въ нормальной крови — зеленовато-бурый. При нѣкоторомъ стояннн оттѣнки при этой реакціи дѣлаются еще рѣзче. Проба даетъ тогда результаты, когда въ наличности не меньше 12,5—16,6% отравленной СО крови въ смѣси съ нормальной.

Немногимъ чувствительнѣе проба Rubner'a, по которой нормальная кровь отъ уксусноокислаго свинца даетъ шоколадно-коричневую окраску, а съ СО — ярко-красную. Такое различіе цвѣтовъ сохраняется недѣлями. Большею чувствительностью обладаютъ пробы Kunkel - Welzel'я, состоящія въ слѣдующемъ:

3% растворъ танина даетъ характерный осадокъ бѣловато-синяго цвѣта. Осадокъ послѣ 5—6 часового стояннн дѣлается еще характернѣе и можетъ сохраняться безъ порчи недѣлями. Подобнымъ образомъ дѣйствуютъ хлористый цинкъ, сулема, хлорная платина, фосфорномолибденовая кислота, пикриновая кислота и фениль-гидразинъ.

Эти авторы рекомендуютъ еще и слѣдующую пробу: берутъ 2 пробы крови: нормальную и изслѣдуемую, по 15 с. с. каждой; столько же прибавляютъ 20% раствора желтой кровяной соли и 2 с. с. 30% уксусной кислоты.

При этомъ у крови съ СО получается осадокъ алый, а у крови нормальной — буро-черный. Этой пробой Welzel обнаруживалъ содержаніе 0,0023% СО въ воздухѣ.

Въ 1862 г. Норре-Seyley'омъ было обнаружено, что любой растворъ крови, будучи рассматри-

ваемъ въ спектроскопъ Бунзена и Кирхгоффа, даетъ характерный спектръ, а именно: между Фраунгоферовыми линиями D и E замѣчаются двѣ темныя полосы. При этомъ полоса, находящаяся при E, нѣсколько темнѣе и шире другой при D.

По Норре-Seyley'у этотъ спектръ замѣтенъ еще при очень сильномъ разбавленіи крови ( $\frac{1}{10000}$  гемоглобина въ литрѣ) и если изслѣдуемый растворъ имѣетъ толщину въ одинъ сантиметръ. Кровь съ CO показываетъ эти же самыя темныя полосы, только линія при D слегка отодвинута вправо. Темныя полосы у E въ обоихъ случаяхъ (т. е. у крови съ CO и безъ CO) простираются между дѣленіями 110,5—119,5. Темная полоса при D въ случаѣ, когда разсматриваютъ кровь безъ CO, простирается между дѣленіями 101—106, при крови же съ CO — между 102,5—107,5. Въ общемъ цѣломъ различіе спектровъ крови съ CO и безъ CO при подобномъ изслѣдованіи весьма незначительное, а потому и не особенно примѣчательно. Эту небольшую разницу спектровъ крови съ CO и безъ CO тому же Норре-Seyley'у удалось, при помощи восстанавливающихъ реактивовъ, сдѣлать весьма замѣтною.

Спектръ крови, не содержащей CO, сильно измѣняется послѣ прибавленія къ послѣдней восстановителя, а спектръ крови, содержащей CO, не измѣняется послѣ прибавленія восстановителей. Какъ восстановители могутъ быть употребляемы: сѣрнистый аммоній, виннокислая закись олова, жидкость Stokes'a<sup>1)</sup> и т. п.

1) Жидкость Stokes'a готовится слѣдующимъ образомъ: къ раствору желѣзнаго купороса прибавляется амміакъ и осадокъ растворяется при помощи виннокаменной кислоты.

Stokes показалъ въ 1864 году, что спектръ крови безъ CO послѣ дѣйствія восстановителей не показываетъ обычныхъ 2 линій, а только одну между 106—111.

Норре-Seyley въ 1865 году нашель, что спектръ крови съ CO послѣ дѣйствія восстановителей не измѣняется и показываетъ попрежнему 2 темныя полосы у E и D. Необходимо упомянуть то наблюдение, которое сдѣлалъ Lelorrain, что при дѣйствіи восстановителей на нормальную кровь вмѣстѣ съ исчезновеніемъ одной полосы появляется новая въ красной части спектра между C и D. Это есть полоса гематина.

Время, потребное для измѣненія спектра нормальной крови восстановителями, можетъ простирается между 5—10—15—20—25—30 минутами и даже долѣе. На этотъ фактъ Lelorrain совѣтуетъ обращать серьезное вниманіе. Въ приведенныхъ имъ примѣрахъ онъ показываетъ, что измѣненіе спектра часто происходитъ немного спустя полу-часа. Для того, чтобы измѣненіе спектровъ не очень затягивалось, рекомендуется къ изслѣдуемой крови прибавлять сѣроводородную воду въ избыткѣ.

### Опредѣленіе CO въ крови (спектроскопически).

1—2 капли изслѣдуемой крови помѣщаютъ въ пробирку (діаметръ которой имѣетъ 1 сан.) и разбавляютъ взятую кровь водою, доливая ее до  $\frac{1}{3}$  пробирки.

Помимо этого изготовляютъ точно такимъ же образомъ и растворъ нормальной крови. Полученные растворы крови смѣшиваютъ съ небольшимъ количествомъ  $(\text{NH}_4)_2\text{Si}$ , спустя нѣкоторое время, изслѣдуются въ спектроскопѣ. При этомъ важно именно сравнивать

всегда спектр нормальной крови съ изслѣдуемой. Изслѣдованіе нужно вести при свѣтѣ лампы, а не при сильномъ солнечномъ, такъ какъ при послѣднемъ слабое измѣненіе спектровъ маскируется.

### Качественное опредѣленіе окиси углерода въ воздухѣ (тѣмъ же методомъ).

Изслѣдуемый воздухъ, въ количествѣ 5—6 литровъ, набирается въ бутылъ тѣмъ, что въ нее вдуваютъ мѣхами воздухъ съ окисью углерода въ продолженіе, по крайней мѣрѣ, полчаса. Въ ту же бутылъ тотчасъ вливаютъ 20—30 к. с. разбавленной 1:20 крови, бутылъ затыкаютъ пробкой и взбалтываютъ кровь съ воздухомъ въ бутылѣ еще съ  $\frac{1}{2}$  часа для поглощенія окиси углерода. Послѣ этой манипуляціи кровь изслѣдуется качественными цвѣтными реакціями, или же, разбавленная еще въ 5 разъ, — спектроскопически. Въ послѣднемъ случаѣ при прибавленіи восстанавливающихъ веществъ двѣ полосы поглощенія у D и E остаются безъ измѣненія, тогда какъ въ нормальной крови эти двѣ полосы переходятъ въ одну — восстановленнаго гемоглобина. Смѣсь водорода съ СО даетъ, даже и при незначительномъ количествѣ послѣдней возможность открыть ее, тогда какъ при избыткѣ кислорода это не удается. Vogel совѣтуетъ поэтому изслѣдуемый воздухъ освободить отъ кислорода при помощи смѣси желѣзнаго купороса съ ѣдкимъ кали. Примѣненіе для такихъ цѣлей щелочнаго раствора пирогалла не рекомендуется, такъ какъ при этомъ получается отчасти СО.

На этомъ же принципѣ зиждется реакція Uffelmann'a:

Приготовленный растворъ бычачьей крови подвергаютъ дѣйствию СО въ различной пропорціи и такимъ образомъ искусственно получается кровь съ извѣстнымъ содержаніемъ СО. Ее сравниваютъ съ изслѣдуемой кровью спектроскопически; въ видѣ восстановителей авторъ примѣнялъ сѣрнистый аммоній съ ѣдкимъ кали.

Нѣкоторымъ видоизмѣненіемъ предыдущаго можно назвать методъ Kunkel'я, гдѣ также опредѣляется количество СО въ воздухѣ спектроскопически: для этого авторъ изготавляетъ опредѣленный растворъ окиси углерода въ крови, этотъ послѣдній разводится и полученныя разведенія сравниваются съ изслѣдуемой кровью. На основаніи этихъ разведеній авторъ вычисляетъ содержаніе окиси углерода. Очень сложный методъ примѣняетъ Cherbuliez:

Онъ основанъ на спектроскопическомъ изслѣдованіи и заключается въ сравненіи линий, получаемыхъ въ спектрофотометрѣ Dupré. Хотя это и очень сложная работа, но она, по автору, даетъ возможность опредѣлять СО тамъ, гдѣ всѣ вышеупомянутые способы не даютъ должныхъ результатовъ.

Eulenberg пропускалъ воздухъ сначала черезъ кровь съ СО, затѣмъ черезъ растворъ хлористаго палладія ( $\text{PdCl}_2$ ), при этомъ въ растворѣ  $\text{PdCl}_2$  произошло осадокъ.

Fodor открывалъ СО въ крови посредствомъ ея нагрѣванія и пропусканія ея паровъ сквозь  $\text{PdCl}_2$ , гдѣ получался также осадокъ. Сходнымъ, по принципу, методомъ Fokker<sup>1)</sup> опредѣлялъ содержаніе окиси углерода въ воздухѣ: въ небольшую рюмку, укрѣпленную между тремя проволоками, припаянными къ металлической пластинкѣ, помѣщаются 2—3 капли

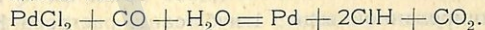
1) Archiv für Hygiene 1883 г. Band I pag. 508.

неразведенной водою отравленной крови. На некоторомъ разстояніи надъ рюмкой, на свободныхъ концахъ проволоки, устанавливается часовое стеклышко съ растворомъ хлористаго палладія. Аппаратъ помещается въ чашку съ водою, покрывается стекляннымъ колпакомъ, изъ-подъ котораго каучуковой трубкой высасывается воздухъ, пока уровень воды въ немъ не поднимается на  $\frac{2}{3}$ . Вода нагревается до кипѣнія, кровь свертывается, СО становится свободною и дѣйствуетъ на хлористый палладій, но не тотчасъ, а по истеченіи 24-хъ часовъ. По охлажденіи воды подъ колпакомъ развивается разрѣженное пространство и вода поднимается до прежняго уровня. Присасывающее дѣйствіе разрѣженнаго воздуха по мнѣнію Fokker'a значительно содѣйствуетъ выдѣленію окиси углерода изъ крови. Чувствительность этого способа, по автору, неограничена. На послѣднихъ же реакціяхъ Fodor основалъ методы количественнаго опредѣленія СО въ воздухѣ.

Первый методъ состоитъ въ томъ, что изготовляются бумажки съ  $\text{PdCl}_2$ , при этомъ въ извѣстной полоскѣ бумажки заключается извѣстное количество  $\text{PdCl}_2$ . Для опредѣленія берутъ бутылъ опредѣленной емкости, помѣщаютъ въ нее бумажку съ  $\text{PdCl}_2$ , смоченную водою, и затѣмъ отмѣчаютъ время, черезъ которое она почернѣетъ; Fodor на основаніи этого могъ приблизительно опредѣлять содержаніе СО въ воздухѣ. Этотъ авторъ также поглощалъ СО кровью, послѣднюю нагревалъ и получающійся при этомъ воздухъ просасывалъ черезъ  $\text{PdCl}_2$ .

Другой способъ Fodor'a состоитъ въ слѣдующемъ: воздухъ освобождаютъ отъ сѣроводорода и амміака, затѣмъ просасываютъ черезъ растворъ  $\text{PdCl}_2$ ; при этомъ, если въ воздухѣ находится СО,

то въ растворѣ хлористаго палладія получается пленка металлическаго палладія чернаго цвѣта; реакція идетъ такъ:



Поглощеніе СО въ растворѣ  $\text{PdCl}_2$  идетъ очень сильно. Полученный возстановленный Pd отфильтровываютъ, растворяютъ въ царской водкѣ, растворъ выпариваютъ немного, затѣмъ разводятъ въ соляной кислотѣ; въ полученномъ растворѣ опредѣляютъ содержаніе Pd при помощи титрованія іодистымъ калиемъ, гдѣ 1 с. с. раствора содержитъ 1,486 mmgr. KJ; это же количество соотвѣтствуетъ 0,1 с. с. СО.

Получивъ общее содержаніе СО, можно пересчитать его на %-ое содержаніе въ воздухѣ, если, конечно, объемъ просасываемаго воздуха былъ извѣстенъ.

Д-ромъ Величковскимъ<sup>1)</sup> и, независимо отъ него разработавшимъ такой же методъ, д-ромъ Троицкимъ<sup>2)</sup> сложная обработка металлическаго палладія была совершенно выпущена, взамѣнъ чего авторы, отфильтровавъ осѣвшій палладій, титровали полученный фильтратъ и по разницѣ титровъ опредѣляли количество окиси углерода. Величковскій употреблялъ для титрованія растворъ съ содержаніемъ іодистаго калия 3,118 гр. въ литрѣ (1 к. с. = 1 mmgr. Pd) и нашла, что 1 к. с. окиси углерода редуцируетъ 0,557 mmlgrm. Pd.

Д-ръ Троицкій, при опредѣленіи окиси углерода помощью титрованнаго раствора хлористаго палладія, поступалъ такъ:

1) Archiv für Hygiene 1883 г. Band I, Heft 2.

2) Окись углерода въ воздухѣ жилыхъ помѣщеній и новый способъ количественнаго опредѣленія титрованнымъ растворомъ хлористаго палладія. П. А. Троицкій, СПб. 1883 г.

Послѣ пропускания окиси углерода растворъ хлористаго палладія фильтруется, нагрѣвается и титруется іодистымъ калиемъ (1,483 грам. на 1 литръ дистиллированной воды; 1 куб. сант. раствора КJ соответствуетъ 0,1 куб. сант. СО). Довольно затруднительнымъ представляется опредѣленіе конца реакціи. Для этой цѣли авторъ совѣтуетъ брать двѣ пробирки, влить въ одну изъ нихъ нѣсколько капель дистиллированной воды, а въ другую фильтровать титруемую жидкость и прибавить къ ней каплю раствора КJ. Если жидкость при этомъ потемнѣетъ, то прибавляютъ ко всему титруемому раствору хлористаго палладія еще 0,3—0,5 куб. сант. раствора КJ и снова повторяютъ опытъ съ пробиркой. Если въ профильтрованной въ послѣднюю жидкости не появится никакого измѣненія послѣ прибавленія одной капли раствора КJ, (что узнается при сравненіи съ пробиркой, содержащей одну только дистиллированную воду), то къ титруемому раствору прибавляютъ 2—3 капли раствора хлористаго палладія. Послѣ этого жидкость снова фильтруютъ въ пробирку и сравниваютъ съ водой. Титрованіе считалось авторомъ оконченнымъ, если въ фильтратѣ снова начинало появляться замѣтное окрашиваніе отъ прибавленія капли іодистаго калия.

Rotain et Drouin<sup>1)</sup> также примѣняли для той же цѣли растворъ хлористаго палладія ( $PdCl_2$ ), причемъ они, пропуская струю СО — воздуха черезъ растворъ  $PdCl_2$  (1:1000), сравнивали потомъ въ тонкихъ пробиркахъ степень обезцвѣчиванія взятаго раствора съ другими, заранѣе приготовленными растворами  $PdCl_2$  съ различнымъ въ нихъ содержаніемъ

1) Comptes Rendus 1898 г. Т. I, стр. 938.

этой соли и достигали этимъ калориметрическимъ способомъ приблизительнаго опредѣленія количества окиси углерода въ воздухѣ.

Bertelot нашель, что слабый растворъ азотно-кислаго серебра въ аммиакѣ при пропускании черезъ него воздуха, содержащаго СО, даетъ побурѣніе и даже почернѣніе раствора; для этого нужны лишь слѣды окиси углерода. Кромѣ перечисленныхъ абсорпціонныхъ методовъ существуетъ много другихъ, напримѣръ съ щелочнымъ растворомъ желѣзнаго купороса (Treutler'a), кислымъ растворомъ хлористой мѣди (de Saint-Martin<sup>1)</sup>) и также аммиачнымъ растворомъ хлористой мѣди, наичаще примѣняемымъ въ техническомъ анализѣ газовъ (Muspgraff, Handbuch der technischen Chemie, Bd. III; Hempel, Gasanalytische Method. и друг. техническ. руководство).

Изъ методовъ вытѣсненія, или обмѣннаго разложенія, заслуживаютъ вниманія, кромѣ метода Fodor'a, способы французскихъ авторовъ Nicloux<sup>2)</sup> и Gautier<sup>3)</sup>, основанные на способности іодноватаго ангидрида ( $J_2O_5$ ) окислять СО въ  $CO_2$  и выдѣлять свободный іодъ, опредѣляемый различнымъ образомъ (подробно методъ Nicloux описанъ въ экспериментальной части).

По Nicloux изслѣдуемый воздухъ проводится черезъ U-образныя трубки, содержащія (см. рис. 1): а — куски ѣдкаго кали для поглощенія углекислоты, сѣроводорода и сѣрнистой кислоты, б — пемзу, пропи-

1) Comptes Rendus 1898 г. Т. I, стр. 1036.

2) Comptes Rendus: 1898 г. Т. I стр. 746. Maurice Nicloux: „Dosage chimique de l'oxyde de carbone contenu dans l'air même a l'état de traces.“

3) Ibid. стр. 793. Armand Gautier: „Sur le dosage de l'oxyde de carbone dilué dans de grandes quantités d'air.“

танную сѣрную кислоту для поглощенія влаги и *в* — трубку, содержащую 25—40 граммъ іодноватаго ангидрида.

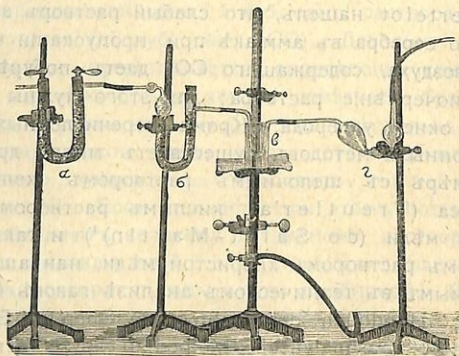
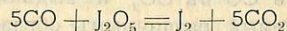


Рис. 1.

Трубка *в* помещается въ масляную баню и держится здѣсь во время опыта при температурѣ 150° С.

Реакція здѣсь протекаетъ по слѣдующему уравненію:



Выдѣлившійся іодъ поглощается въ приборѣ Will'я (*г*) растворомъ ѣдкаго натра, удѣльн. вѣса 1, 3, смѣшаннаго съ 5 к. с. дистилл. воды. По окончаніи опыта поглощенный іодъ выдѣляется изъ раствора помощью сѣрной кислоты съ нѣсколькими сентиграммами азотистокислаго натрія и выбалтывается 5-ю к. с. хлороформа, окрашивающагося при этомъ въ красный цвѣтъ. Сравниваютъ теперь окраску съ другимъ цилиндромъ, обработаннымъ такимъ же путемъ какъ и первый, причемъ вмѣсто поглощеннаго іода прибавляется до одинаковой окраски хлороформа

растворъ іодистаго калия (0,1 mmgr. на 1 с. с. воды; 1 mmgr. KJ = 2,97 к. с. CO при 0° 760<sup>mm</sup> давленія).

Методъ Gautier аналогиченъ, по принципу, методу Nicloux съ тою лишь разницею, что здѣсь количество іода улавливается порошокомъ мѣди, восстановленной водородомъ, а углекислота — U-образной трубкой, содержащей фарфоровые шарики, облитые щелочью, откуда послѣ опредѣляется углекислота обычными способами.

Поглотительные приборы передъ трубкой съ  $\text{J}_2\text{O}_5$  содержатъ баритовую воду. Трубка съ іодноватымъ ангидридомъ помѣщенная въ стаканъ съ водою, нагревается до 60—70° С, — температуры, которой авторъ отдаетъ предпочтеніе, указывая одновременно на то, что реакція начинается уже при 40° С и хорошо идетъ при 60—70° С.

Расположеніе приборовъ въ методѣ Gautier видно изъ рисунка 2-го.

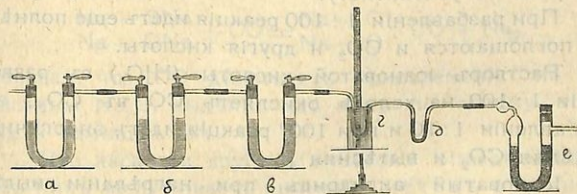


Рис. 2.

*а*, *б*, *в* — трубки, содержащія баритовую воду, *г* — приборъ съ  $\text{J}_2\text{O}_5$ , — *д* — трубка съ мѣднымъ порошокомъ, и *е* — трубка съ шариками, смоченными щелочью.

Опредѣленіе результатовъ здѣсь количественное и іодъ опредѣляется по привѣсу къ трубкѣ *д*. Хотя авторъ опредѣлялъ этимъ способомъ окись углерода

въ разведеніи 1 : 50,000, однако намъ не удалось получить по нему даже удовлетворительныхъ результатовъ, почему мы и не примѣняли его. При опредѣленіи окиси углерода прямо въ смѣси съ углеводородами оба изложенные методы страдаютъ нѣкоторыми неточностями, особенно въ присутствіи ацетилена который восстанавливаетъ  $J_2O_5$  уже при  $60^{\circ} C$ .

Въ статьѣ Armand Gautier<sup>1)</sup> „Action de quelques reactifs sur l'oxyde de carbone en vue de son dosage dans l'air de villes“ указываются почти всѣ заслуживающія вниманія методы. Авторъ сообщаетъ слѣдующія данныя: очень точенъ методъ съ хромовой кислотой при  $t^{\circ} 100^{\circ}$ , причѣмъ хромовая кислота переводитъ окись углерода въ углекислоту.

Далѣе не уступаетъ ему методъ съ примѣненіемъ марганцовокислаго калия ( $KMnO_4$ ), гдѣ въ разбавленіи 1 : 1000 эта соль очень медленно переводитъ окись углерода въ углекислоту.

При разбавленіи 1 : 100 реакція идетъ еще полнѣе, но поглощаются и  $CO_2$  и другія кислоты.

Растворъ іодноватой кислоты ( $HJO_3$ ) въ разведеніи 1 : 100 на холодѣ окисляетъ  $CO$  въ  $CO_2$ ; въ разбавленіи 1 : 10 и при  $100^{\circ}$  реакція идетъ энергично, выдѣляя  $CO_2$  и вытѣсняя  $J$ .

Іодноватый ангидридъ при нагреваніи выдѣляетъ свободный іодъ и  $CO$  переходитъ въ  $CO_2$ .

Это явленіе наблюдалъ еще M. Ditte (Bulletin Societ. Chim, T. XIII pag. 319).

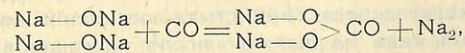
Самъ авторъ замѣтилъ, что реакція начинается при  $40^{\circ}$  и совершается вполнѣ при  $60^{\circ}$ .

Прекраснымъ и чувствительнымъ реактивомъ на  $CO$  служитъ хлорное золото. Эта реакція влечетъ за

собою измѣненіе цвѣта раствора золота за восстановленіемъ металлическаго золота. И этотъ способъ хорошъ, если бы на него, какъ и на всѣ предшествовавшіе не дѣйствовали восстанавливающимъ образомъ другіе углеводороды.

Schlagdenhauffen и Pagel<sup>1)</sup>, провѣряя методъ Nicloux, задались вопросомъ, какъ относятся къ окиси углерода, аналогично  $J_2O_5$  и другія кислоты содержащія вещества. Отрицательные результаты ими были получены съ кислотами: молибденовой, хромовой, мышьяковой, мышьяковистой, сурьмяной и сурьмянистой.

Н. Бекетовъ<sup>2)</sup> приводитъ описаніе способа восстановленія  $Na_2O$  помощью  $CO$ , окислившуюся въ  $CO_2$ , что имѣло мѣсто при нагреваніи между  $290$  и  $310^{\circ}$ .  $CO$  поглощалась  $Na_2O$ , причѣмъ выдѣлялся металлическій натрій, согласно воззрѣнію автора, по слѣдующей формулѣ :



полагая, что  $CO$  дѣйствуетъ одновременно на обѣ частицы  $Na_2O$ , выдѣляя изъ нихъ по одному атому  $Na$  и замѣщая ихъ.

Что касается другихъ методовъ опредѣленія, то изъ нихъ заслуживаетъ вниманія методъ вспышки, заключающійся въ слѣдующемъ: взятый объемъ  $CO$ , въ смѣси съ избыткомъ воздуха, переводится въ специально устроенный приборъ съ большимъ (въ 100 к. с.) шаромъ въ срединѣ, въ который впаяны платиновыя проволоки, имѣющія наружу ушки. Къ этимъ ушкамъ прикрѣпляются провода отъ электри-

1) Chemiker-Zeitung 1899 г. № 13.

2) Журналъ Русскаго Физ.-Химическаго О-ва Т. 15 стр. 294.

1) Comptes Rendus 1898 г. стр. 871.



ческой батареи и через смѣсь газовъ пропускается искра, слѣдуетъ легкій взрывъ и окись углерода, напримѣръ, превращается въ углекислоту. Оставшійся объёмъ отмѣривается и изъ него поглощается вся образовавшаяся углекислота, пересчитываемая на окись углерода.

Этотъ методъ очень точенъ, но при этомъ необходимо соблюдать приблизительное соотношеніе между объемами сжигаемаго газа и кислородомъ воздуха, такъ какъ при недостаткѣ послѣдняго взрыва не происходитъ, а при большомъ излишкѣ — часть азота воздуха сгораетъ въ азотную кислоту.

При анализахъ газовой смѣси, состоящей изъ углекислоты, сѣрнистой кислоты, сѣрводорода, амміака, окиси углерода, предѣльныхъ и непредѣльныхъ углеводородовъ, поступаютъ обыкновенно слѣдующимъ образомъ: отмѣриваютъ опредѣленный объёмъ газа въ измѣрительную пипетку и для поглощенія углекислоты, сѣрводорода, сѣрнистыхъ соединений и амміака проводятъ газъ на щелочь; послѣ поглощенія этихъ продуктовъ измѣряютъ убавившійся объёмъ и вновь проводятъ его на дымящуюся сѣрную кислоту, поглощающую ацетиленъ ( $C_2H_2$ ) и нѣкоторые другіе углеводороды непредѣльнаго ряда; объёмъ возвращеннаго газа снова отсчитывается и переводится на бромную воду, которая энергично поглощаетъ этиленъ ( $C_2H_4$ ), который этимъ путемъ можетъ опредѣляться количественно. Выведенный отсюда газъ содержитъ предѣльные углеводороды, водородъ и окись углерода. Изъ наиболѣе встрѣчающихся на практикѣ смѣсей газовъ для дальнѣйшихъ анализовъ остаются въ смѣси: метанъ, водородъ и окись углерода. Въ техническихъ анализахъ, гдѣ не требуется особенной точности, окись углерода обыкновенно поглощаютъ амміачнымъ

растворомъ полухлористой мѣди, но для точныхъ опредѣленій этотъ методъ неудобенъ, такъ какъ во 1) часть газовъ можетъ поглотиться вообще жидкостью и во 2) поглощеніе окиси углерода не всегда можетъ быть полнымъ, такъ какъ посторонніе газы уменьшаютъ растворимость  $CO$  въ поглотителяхъ.

Такъ, напримѣръ, Лоначевскій - Петрунѣяка<sup>1)</sup>, примѣнявшій для поглощенія  $CO$  даже шарики изъ папье-маше и каолина, пропитанные какъ кислымъ такъ и щелочнымъ (въ амміакѣ) растворомъ полухлористой мѣди, приводитъ слѣдующіе результаты.

Шарики, пропитанные кислымъ растворомъ полухлористой мѣди и вполне насыщенные  $CO$  въ атмосферѣ ея же, послѣ введенія въ атмосферу чистаго водорода или смѣси водорода и окиси углерода всегда выдѣляютъ изъ себя часть  $CO$ . Такіе же шарики, содержащіе окись углерода, но не насыщенные ею, будучи приведены въ соприкосновеніе со смѣсью  $CO$  и водорода, или выдѣляютъ изъ себя часть окиси углерода или же поглощаютъ новое количество послѣдней, смотря по содержанію ея въ газовой смѣси. Шарики, пропитанные щелочнымъ растворомъ полухлористой мѣди (въ амміакѣ) и вполне насыщенные окисью углерода, часть ея выдѣляютъ изъ себя въ атмосферѣ чистаго водорода. Изслѣдуя данныя явленія, авторъ привелъ подчиненность ихъ закону парціальнаго давленія.

Далѣе слѣдуетъ еще одна возможность опредѣленія  $CO$  въ смѣси съ другими газами (метаномъ и водородомъ), именно помощью фракціонированнаго или дробнаго сжиганія каждаго газа въ отдѣльности. Первыя попытки въ этомъ направленіи

<sup>1)</sup> Журналъ Русскаго Физико-химическ. О-ва Т. 20, стр. 108.

были сдѣланы W. Непгу<sup>1)</sup>, который примѣнялъ платиновые проволоки въ трубкахъ и при нагрѣваніи ихъ проводилъ газы. При этомъ сгорали метанъ и окись углерода. Впослѣдствіи авторъ примѣнялъ уже губчатый Pd (палладій), которымъ онъ могъ поглощать водородъ при обыкновенной  $t^0$ . Имъ предложена слѣдующая методика: смѣсь водорода съ избыткомъ кислорода проводится чрезъ губчатый палладій (съ поверхности нѣсколько окисированный) при комнатной  $t^0$ , при этомъ возникаетъ масса тепла и смѣсь, если она подходитъ подъ составъ гремучаго газа, — взрываетъ. Метанъ и кислородъ, проведенные надъ Pd при  $t^0$  100° С не показываютъ явленія горѣнія; послѣднее начинается лишь при 200° С; такъ, если провести газъ три раза черезъ палладіевую чернь при  $t^0$  200—220, то часть метана сжигается. Авторъ приводитъ такой примѣръ:

Взято 29,3 к. с. метана и 70,6 к. с. кислорода; проведенный три раза черезъ Pd, объемъ далъ сжатіе въ 3 к. с. ( $\text{CH}_4 = 1,5$  к. с.).

Водородъ, метанъ и кислородъ, въ пропорціяхъ ихъ объемнаго соединенія, при сжиганіи надъ Pd развиваютъ такую энергію, что происходитъ взрывъ, даже если трубку сильно охлаждать.

Смѣсь водорода, метана и воздуха сгораютъ, если достаточно воздуха, при обыкновенной  $t^0$  и при  $t^0$  до 100° С — безъ взрыва. Если заботиться о томъ, чтобы не особенно нагрѣвалась палладіевая чернь, то сгораетъ лишь водородъ, а въ противномъ случаѣ и метанъ. Pd здѣсь дѣйствуетъ каталитически; для сожженія H достаточно однократнаго проведенія газа.

1) „Annals of philosophy“ — 25, 428 цитировано по Hempel'ю: Gasanalytische Methoden.

С. I. Winkler предложилъ для этой цѣли обыкновенный капилляръ съ волоконномъ азбеста и примѣнялъ его для сжиганія, нагрѣвъ въ началѣ до температуры реакціи; если дѣло идетъ о водородѣ, то нагрѣванія не нужно. Если сжиганіе вести при  $t^0$  не выше 100° сгораетъ лишь водородъ, а выше 200°С не только водородъ, но и часть метана. Haber<sup>1)</sup> замѣняетъ палладіевую чернь палладіевой проволокой, 55 см. длиною, трижды сложенной и находящейся въ капиллярной трубкѣ. Трубка нагрѣвается до температуры кипящей сѣры и газъ ведется медленной струей (700—800 к. с. въ часъ). При этомъ сгораетъ лишь окись углерода и водородъ, а метанъ остается неизмѣненнымъ. Другой методъ фракціонированнаго сжиганія, путемъ специально устроеннаго прибора, описываетъ Dr. Spitta<sup>2)</sup> въ статьѣ: „Die Bestimmung kleiner Kohlenoxydmengen in der Luft.“

Авторъ примѣняетъ для своихъ цѣлей двѣ равнообъемныя бутылки, изъ которыхъ въ одной производится фракціонированное сжиганіе, а въ другой (контрольной) производится опредѣленіе углекислоты, содержащейся въ изслѣдуемомъ воздухѣ. Обѣ бутылки запираются стеклянными, хорошо шлифованными пробками, черезъ которыя пропущены 2 стеклянные трубки, съ кранами наружи, доходящія — одна до дна бутылки, другая — лишь до конца пробки. Въ той бутылки, которая служитъ для фракціонированнаго сжиганія, помимо трубокъ пропущены черезъ пробку двѣ мѣдныя проволоки, сообщающіяся во время сжиганія съ полюсами батареи, между которыми удержи-

1) Treadwell. Курсъ аналитической химіи. Т. II стр. 499.  
2) Priv.-Doz. Dr. Spitta. Archiv für Hygiene 1903 г.

вается „оксидационное тѣло“, конструированное слѣдующимъ образомъ: въ стеклянный небольшой цилиндръ, 14 мм. діаметромъ и 19 см. длины, впаянъ термометръ (съ дѣленіями на  $\frac{2}{10}^{\circ}$ ) на  $360^{\circ}$ ; этотъ цилиндръ окруженъ платиновой спиралью, концы которой соединены съ мѣдными проволоками; на этотъ цилиндрикъ натягиваютъ сверху другой, состоящій изъ серебрянаго листа, покрытаго слоемъ металлическаго палладія. Другая бутылъ имѣетъ лишь термометръ, впаянный въ пробку такъ, что наружу выходитъ вся его шкала.

Когда обѣ бутылки готовы къ употребленію, отмѣчается  $t^{\circ}$  и давленіе, открываютъ краны, и черезъ бутылки протягивается изслѣдуемый воздухъ въ потребномъ количествѣ. Обѣ бутылки по наполненіи ихъ воздухомъ запираются кранами; въ первую бутылъ, кромѣ того, впускается еще водородъ для успѣшности сжженія окиси углерода, послѣ чего мѣдная проволока, выступающія черезъ пробку, соединяютъ съ полюсами батареи, отчего происходитъ разогрѣваніе платиновой спирали и, слѣдовательно, находящагося на ней серебряно-палладіеваго цилиндрика, чѣмъ и достигается, при регулировкѣ  $t^{\circ}$ , сжиганіе окиси углерода, заключающейся во взятомъ объемѣ воздуха. По окончаніи процесса сжиганія бутылъ охлаждается и въ нее черезъ кранъ, доходящій до дна, впускается 150 к. с. титрованного раствора баритовой воды. Въ другую, контрольную бутылъ также вливается указанное количество баритовой воды и обѣ бутылки нѣкоторое время покачиваютъ для абсорпціи всей углекислоты. Послѣ этого баритовую воду изъ бутылей выливаютъ въ отдѣльные сосуды и по отстаиваніи обратно титруютъ щавеловой кислотой въ присутствіи фенолѣ фталейна.

Разница между количествами углекислоты, полученной въ обѣхъ бутылкахъ, т. е. углекислоты, находившейся въ воздухѣ (II бутылъ), и полученной сжиганіемъ въ оксидационной бутылки, указываетъ на количество опредѣленной такимъ путемъ окиси углерода. О температурахъ, при которыхъ сжигаются надъ палладіемъ разные газы, Dr. Spitta говоритъ, что по Винклеру легче и скорѣе сжигается водородъ, менѣе легко, но все же скоро сжигается окись углерода; медленно и при сильномъ нагрѣваніи — ацетиленъ, этиленъ и пары бензола, а вовсе не сжигается, или лишь въ маломъ количествѣ — метанъ. Болѣе подробныя указанія автору неизвѣстны, кромѣ лишь изслѣдованій Philipps'a, показанія котораго часто находятся въ противорѣчій съ сообщеніями Винклера.

По Philipps'у сжиганіе водорода съ воздухомъ надъ палладіевымъ азбестомъ начинается при  $50-60^{\circ}$  C.; изъ углеводородовъ, по его мнѣнію, самое сильное сопротивленіе окисленію представляютъ парафины, (метанъ, этанъ), а самое меньшее — олефины (этиленъ, бутиленъ); — ацетиленъ и окись углерода поддаются посрединѣ.

Метанъ по Philipps'у сжигается только при  $400^{\circ}$  до  $451^{\circ}$  C, а также отчасти и этанъ.

На основаніи же своихъ собственныхъ изслѣдованій Dr. Spitta выводитъ слѣдующія данныя о температурахъ сжиганія газовъ надъ палладіемъ:

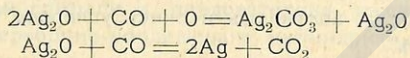
Окись углерода, начиная съ	125 <sup>o</sup>
Ацетиленъ при	250—300 <sup>o</sup>
Этанъ „	220—230 <sup>o</sup>
Пары этиловаго эфира „	180—200 <sup>o</sup>
„ петролейнаго „	190—210 <sup>o</sup>
„ бензола „	210—220 <sup>o</sup>

Харичковъ<sup>1)</sup> указываетъ, что точка горѣнія окиси углерода надъ Pd-азбестомъ равна 290° С а водорода 80° С.

Такимъ образомъ мы видимъ, что, несмотря на всѣ полученные результаты, вопросъ о точной температурѣ, при которой начинается сжиганіе окиси углерода надъ палладіемъ въ той или другой формѣ, въ общемъ не разрѣшенъ, и точка горѣнія, судя по авторамъ, колеблется отъ 125° до 290°, — на дистанціи довольно значительной.

Наряду съ другими окисями для фракціонированнаго сжиганія окиси углерода, метана и водорода предлагается между прочимъ и окись серебра.

Arm. Gautier<sup>2)</sup> говоритъ: " . . . . . также окисляющимъ образомъ дѣйствуетъ и влажная окись серебра, но долго; при этомъ получается черноватый, аморфный порошокъ, который содержитъ углекислую окись серебра; лучшие результаты наблюдались при аморфномъ сухомъ Ag<sub>2</sub>O, причемъ реакція происходитъ по слѣдующей формулѣ:

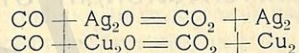


Прибавленіемъ къ полученной массѣ разведенной 1:3 уксусной кислоты углекислота вытѣсняется не сразу, а постепенно, понемногу, въ то время какъ образуется ацетатъ Ag; онъ составляетъ массу сѣраго цвѣта, главнымъ образомъ металлическаго серебра. Послѣднее зависитъ, повидимому, отъ образованія при этой реакціи муравьиной и щавеловой кислотъ.

1) Харичковъ. Журн. Физико-Химическаго О-ва. Т. XXXIV, вып. V 1902 г.

2) Comptes Rendus 1898, стр. 87.

Schlagdenhauffen и Pagel<sup>1)</sup> сообщаютъ: ". . . . . окиси серебра и мѣди редуцировались въ струѣ СО, причемъ первая уже при 60°, а вторая при 300° С.



Такъ какъ объемъ СО равенъ объему СО<sub>2</sub>, то, основываясь на вышеприведенныхъ реакціяхъ, по мнѣнію авторовъ, можно было бы установить новый методъ опредѣленія окиси углерода.

Что касается окиси мѣди, то она до сихъ поръ всегда примѣнялась въ накаленномъ состояніи для сжиганія вообще всѣхъ трудно сжигаемыхъ газовъ, на что указывается во всѣхъ почти специальныхъ учебникахъ. Въ отношеніи фракціонированнаго сжиганія она лежитъ какъ то въ сторонѣ, хотя, несомнѣнно, какъ окись металла, могла бы играть въ этомъ процессѣ большую роль.

Изъ обзорѣнія литературныхъ данныхъ мы видимъ, что въ вопросѣ о фракціонированномъ сжиганіи окиси углерода помощью Pd есть нѣсколько спорныхъ пунктовъ относительно t<sup>0</sup>, при которой начинается сжиганіе окиси углерода, а возможность примѣненія для тѣхъ же цѣлей окиси серебра и мѣди, повидимому, еще не испытана на практикѣ, каковыя обстоятельства и дали возможность намъ путемъ экспериментальныхъ наблюденій нѣсколько подробнѣе ориентироваться въ этихъ вопросахъ.

1) Chemiker-Zeitung 1899, № 13.

## Экспериментальный отдѣлъ.

### Приборы.

Не лишнимъ, думаю, будетъ мое указаніе на употреблявшіеся мною во время опытовъ приборы, что значительно облегчитъ пониманіе нѣкоторыхъ сокращенныхъ обозначеній, встрѣчающихся въ текстѣ и таблицахъ.

Для храненія газовъ мною употреблялись обыкновенные стеклянные газометры Бунзена.

Для поглощенія продуктовъ сжиганія, а равно для переведенія вообще объемовъ газа изъ бюретки примѣнялся приборъ, часто здѣсь называемый „поглощительнымъ приборомъ по Drehschmidtъ“, принципъ котораго дѣйствительно заимствованъ у этого автора. Приборъ этотъ состоитъ изъ стеклянной пипетки въ 100 к. с., верхній конецъ которой, начиная отъ расширенія, соединенъ съ капиллярной трубкой, изогнутой подъ прямымъ угломъ. На продолженіи этой капиллярной трубки былъ перпендикулярно ей внизъ впаянъ отростокъ такой же трубки, а на мѣстѣ ихъ соединенія находился 3-хъ ходовой кранъ. Однимъ изъ поворотовъ крана можно было сообщить отростокъ съ остальной частью прибора (расширеніемъ, вмѣщавшимъ 100 к. с. ртути или вообще жидкости), а другимъ поворотомъ — отростокъ можно было разъединить и установить прямое сообщеніе внутренности прибора съ продолженіемъ прямой капиллярной трубки, черезъ которую и вводили въ

приборъ обыкновенно газъ. Черезъ нижній отростокъ въ опытахъ вводили всегда щелочь для поглощенія углекислоты.

Нижній конецъ пипетки имѣлъ большой кранъ и маленькій стеклянный отростокъ, на который надѣвалась резиновая трубка, ведущая къ сосуду, наполненному ртутью. Черезъ эту резиновую трубку при открытомъ кранѣ и заполнялся ртутью поглотительный приборъ. Весь приборъ былъ вдѣланъ въ деревянную раму съ устойчивой подставкой.

Для анализова въ помощь взрыва служила обыкновенная „пипетка для взрыва газовъ Непреля“ съ впаянными въ шейку прибора платиновыми проволоками. Электрическая искра получалась нами отъ псслѣдовательной батареи Гренэ, токъ отъ которой шелъ въ спираль Румкорфа.

Измѣрительнымъ приборомъ вначалѣ служила „бюретка для анализова въ газъ съ коррекціей на температуру и давленіе Непреля“. Этотъ приборъ, изображенный на рисункѣ 7, состоитъ изъ двухъ прямыхъ стеклянныхъ трубокъ, изъ которыхъ одна (в) имѣетъ на своемъ верхнемъ концѣ кранъ съ двумя ходами, одинъ изъ которыхъ сообщаетъ трубку съ наружнымъ воздухомъ, а другой — съ манометромъ б. Трубка эта градуирована на 100 к. с. и каждый куб. сант. раздѣленъ на 5 дѣленій, равныхъ слѣдовательно, каждое  $\frac{1}{5}$  к. с.; она заполняется ртутью изъ сосуда а, идущую изъ него по резиновой трубкѣ, на которую надѣтъ регулирующей зажимъ.

Вторая, „коррекціонная“ трубка, помѣщающаяся рядомъ съ описанной и наполненная воздухомъ, однимъ концомъ соединяется также съ манометромъ б, а другимъ — съ наружнымъ воздухомъ. На днѣ трубки помѣщена капля воды и немного ртути. Это

дѣлалось съ тою цѣлью, чтобы не производить поправокъ на упругость водяныхъ паровъ, такъ какъ въ ту пипетку, въ которую вводили газъ, обыкновенно попадало вмѣстѣ съ послѣднимъ нѣсколько капель воды изъ капиллярной трубки, черезъ которую газъ вводили въ бюретку. Обѣ трубки помѣщены въ стеклянный цилиндръ, надѣтый на толстую резиновую пробку, въ который наливается вода. Весь приборъ покоится на фарфоровой подставкѣ — *a*. Передъ анализомъ обѣ трубки сначала сообщаются съ наружнымъ воздухомъ, послѣ чего онѣ соединяются между собою; такъ какъ давленіе въ нихъ теперь одинаковое, то ртутные столбики манометра устанавливаются на одномъ уровнѣ.

Набравъ въ трубку *b* воздуха въ смѣси съ другими газами, мы поворотомъ крана сообщаемъ ее съ манометромъ и, если теперь существуетъ разница давленій, то она отразится на уровняхъ ртутнаго столбика, которые будутъ неодинаковы, и, теперь, путемъ прибавленія или отливанія ртути изъ сосуда *a*, мы приводимъ объемъ къ тому же давленію, которое существуетъ въ другой трубкѣ, чѣмъ достигаемъ уравнианія или коррекціи на давленіе. Если мы изслѣдуемый газъ сжигаемъ, то по охлажденіи мы опять приводимъ его къ прежнему давленію и т. д., послѣ чего уже можемъ отсчитывать убавившійся объемъ.

Такъ какъ температура взятаго въ коррекціонную трубку воздуха принимаетъ температуру окружающей воды, то при условіи неизмѣняемости температуры послѣдней мы всегда достигаемъ и коррекціи на температуру. На дѣль же, когда въ сосѣдную трубку входитъ горячій газъ, то нагрѣвается не только сама трубка и ртуть въ ней, но и окружающая вода, отчего повышается температура въ коррекціонной трубкѣ и этимъ

измѣняется давленіе. Какъ выяснилось на опытахъ, для уравнианія температуры во всѣхъ частяхъ прибора требуется минимумъ 4—5 часовъ времени и вызывается тѣмъ, что обѣ трубки расположены слишкомъ близко другъ отъ друга и разъединены между собою очень небольшимъ столбомъ воды, которую, кстати сказать, трудно перемѣшивать.

Эти неудобства прибора Hempel'я и заставили насъ, въ срединѣ опытовъ фракціонированнаго сжиганія окиси углерода помощью окиси серебра, перейти къ другому прибору, предложенному профессоромъ Е. А. Шепилевскимъ и построенному по принципу прибора для опредѣленія углекислоты въ воздухѣ Petterson-Sonden'a.

Изъ прилагаемаго рисунка 3-го видно, что приборъ состоитъ изъ двухъ

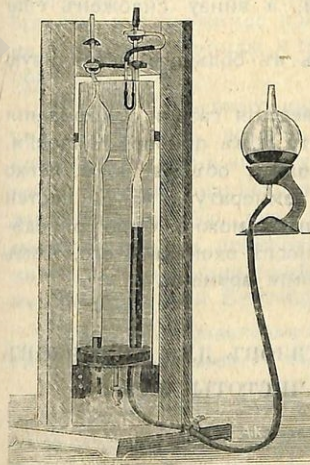


Рис. 3.

одинаковыхъ пипетокъ, находящихся на верхнихъ концахъ 2-хъ ходовые краны, дающіе возможность опредѣленнымъ поворотомъ крана соединять каждую отдѣльную пипетку съ наружнымъ воздухомъ. Между пипетками, въ соединеніи съ ними, находится небольшой ртутный манометръ, позволяющій въ началѣ опыта установить одинаковое давленіе въ обѣихъ пипеткахъ.

Какъ и въ бюреткѣ Hempel'я, пипетка служащая для измѣренія объема

анализируемаго газа, наполняется ртутью изъ рядомъ стоящаго сосуда, сообщающагося съ пипеткой помощью резиновой трубки, съ надѣтымъ на нее зажимомъ съ регуляторомъ.

Объ пипетки этого прибора въ верхней части расширены и вмѣщаютъ до начала градуированной нижней части 50 к. с. воздуха, а нижняя часть, представляющая узкую трубку, градуирована съ 0 до 27 к. с., причѣмъ каждый куб. сант. раздѣленъ, въ свою очередь, на 10 дѣлений, равныхъ  $\frac{1}{10}$  к. с. Эта мелкая градуировка позволяетъ отсчитывать даже 0,05 к. с.

Въ отличіе отъ бюретки Непрел'я стеклянный сосудъ (цилиндръ), окружающій объ пипетки, отстоящій далеко другъ отъ друга, довольно широкъ и позволяетъ вмѣстить большое количество воды, удобно перемѣшиваемой мѣшалкой, а внизу снабженъ еще краномъ для спуска воды.

Весь приборъ вдѣланъ въ большую устойчивую деревянную раму.

Самое производство введенія газа и отмѣриванія объема его то же самое, что и въ приборѣ Непрел'я.

Такъ какъ при большомъ объемѣ воды легко достигалась однообразная температура всѣхъ частей прибора, то результаты опыта можно было опредѣлять уже спустя полчаса послѣ окончанія его, чѣмъ достигалась большая экономія времени.

## Способы полученія газовъ для анализовъ и провѣрки чистоты ихъ.

### а) Окись углерода (CO).

Окись углерода для опытовъ добывалась нами изъ чистой щавелевой кислоты.

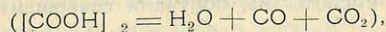
Въ колбочку, вмѣстимостью 150 граммъ, насыпалась химически чистая, трижды перекристаллизованная изъ воды, щавелевая кислота въ количествѣ 50—60 граммъ и сюда же вливалось одинаковое, по вѣсу, количество химически чистой сѣрной кислоты, уд. вѣса 1,84.

Колбочка тотчасъ устанавливалась на штативѣ и закрывалась точно пригнанною гуттаперчевою пробкою съ короткою отводною трубкою, изогнутою подъ прямымъ угломъ; подъ колбочку, на кольцо, помѣщалась азбестовая подкладка; на конецъ стеклянной трубочки надѣвалась резиновая, соотвѣтствующаго диаметра, длиною  $\frac{1}{8}$  аршина.

Для полученія тока газа подъ колбочку ставилась зажженная маленькая Бунзеновская горѣлка (Micro-brenner) и содержимое колбы нагрѣвалось до умѣреннаго кипѣнія, которое и поддерживалось во все время полученія газа.

Послѣ  $\frac{1}{2}$ -часового кипяченія газъ, вытѣснившій уже собою весь воздухъ изъ колбы, изслѣдовался предварительно на чистоту тѣмъ, что на конецъ резиновой трубочки надѣвался капилляръ и газъ, выходящій черезъ него, зажигался. Когда газъ горѣлъ ровнымъ синимъ пламенемъ, то снѣ условно принимался за болѣе или менѣе чистый и тогда вводился въ обыкновенный Бунзеновскій газометръ.

Такъ какъ щавелевая кислота, при нагрѣваніи ея съ сѣрной, разлагается съ образованіемъ углекислоты



то для поглощенія послѣдняго продукта въ Бунзеновскій газометръ наливалась, вмѣсто воды, натронная (10—15%) щелочь, заполнявшая собою, передъ

впускомъ газа, весь выводной кранъ газометра съ резиновой трубкой включительно. Послѣ пробы на чистоту газа капиллярная трубка плотно вставлялась въ резиновый наконечникъ и погружалась слѣдовательно въ находящуюся тамъ щелочь.

Тотчасъ отпирался кранъ газометра и газъ впускался туда подъ нѣкоторымъ давленіемъ.

Когда газъ вытѣснялъ въ уравнительную трубку газометра почти всю щелочь, кранъ запирался, приборы разъединялись и прекращался притокъ газа къ горѣлкѣ.

Полученный газъ, для поглощенія углекислоты, оставался въ соприкосновеніи со щелочью въ газометрѣ на сутки и лишь послѣ этого срока подвергался точному изслѣдованію. Въ теченіе сутокъ, какъ нами было неоднократно замѣчено, углекислота поглощалась вся и поднятія столбика щелочи въ газометрѣ, спустя это время, не наблюдалось.

Мы пробовали добывать окись углерода и изъ муравьиной кислоты, но никогда не получали чистой окиси углерода. Хотя по формулѣ:  $\text{HCOOH} = \text{H}_2\text{O} + \text{CO}$ . муравьиная кислота и должна бы давать чистую окись углерода, но, на самомъ дѣлѣ, мы получали СО лишь въ количествѣ „maximum“ 85—90%, плюсъ еще другія постороннія газовыя примѣси (сѣрнистый газъ и т. под.). Объяснить это можно тѣмъ, что мы подъ руками не имѣли чистой муравьиной кислоты, а имѣвшаяся у насъ не соотвѣтствовала требуемымъ условіямъ. Наоборотъ, окись углерода изъ щавелевой кислоты мы получали совершенно чистую (100%).

Для дальнѣйшей провѣрки чистоты окиси углерода газъ вводился въ бюретку съ коррекціей Непрел'я, гдѣ сначала опредѣлялся взятый объемъ газа.

При введеніи газа въ бюретку строго соблюдались условія полной изоляціи его отъ окружающаго воздуха, состоявшія въ слѣдующемъ:

Предварительно въ бюреткѣ Гемпеля ртуть поднималась до самого верха выводного крана такъ, что капля ртути выступала наружу. Въ свою очередь въ газометрѣ Bunsen'a открытая для воздуха выводная часть (считая наружу отъ крана) и трубочка на концѣ ея, для удаленія воздуха, заполнялись водою и туда теперь вставлялась толстая капиллярная трубка, служившая для перевода газа, изогнутая обоими концами внизъ.

Послѣ этихъ предосторожностей понемногу поворачивался кранъ газометра, причемъ выходящій отъ туда газъ вытѣснялъ воду, замѣщая ее собою. Когда вся вода изъ капилляра была уже вытѣснена и, сверхъ того, вышла часть изслѣдуемаго газа (10—15 куб. сант.), то, не прекращая тока газа, мы погружали другой загнутый конецъ переводной трубки въ ртуть бюретки, чѣмъ достигалось смыканіе обоихъ сосудовъ безъ доступа воздуха. Тотчасъ устанавливалось отрицательное давленіе и въ бюретку вводился извѣстный объемъ газа.

Отсчитавъ желательное намъ количество куб. сант. газа, мы запирали краны обоихъ приборовъ и ихъ разъединяли.

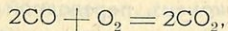
Измѣривъ, помощью имѣющагося при бюреткѣ манометра, объемъ газа, мы вводили туда воздухъ тѣмъ, что опустили ртуть при закрытомъ кранѣ, т. е. установили сильно отрицательное давленіе, быстрымъ поворотомъ крана впускали воздухъ и такъ поступали до помѣщенія въ бюретку требуемаго количества воздуха, объемъ котораго опять точно измѣрялся манометромъ. Покончивъ съ наполненіемъ бюретки га-



зомъ, мы соединяли конецъ ея съ пипеткой для взрыва газовъ Непреля, заполненной до верха ртутью.

Введя туда весь объемъ газа и часть ртути изъ бюретки Непреля, мы соединяли платиновые ушки пипетки проволоками со спиралью Румкорфа (токъ получался отъ 4-хъ элементовъ Гренэ) и пропускали черезъ газъ искру. Происходилъ небольшой взрывъ, послѣ чего газъ охлаждался и переходилъ обратно въ бюретку Гемпеля, гдѣ вторично измѣнялся его объемъ.

Послѣ этого бюретку Непреля соединяли съ поглотительнымъ приборомъ, содержащимъ крѣпкую щелочь и абсорбировали ею, повторными проведеніями всю углекислоту, образовавшуюся изъ окиси углерода. Если объемъ газа уже не измѣнялся, мы отсчитывали убыль объема, выражавшую содержаніе CO во взятой смѣси. Такъ какъ превращеніе CO въ CO<sub>2</sub> происходитъ по уравненію:



т. е. на 1 объемъ окиси углерода необходимо  $\frac{1}{2}$  объема кислорода, то по этому расчету на взятую порцію CO мы вводили  $2\frac{1}{2}$  объема воздуха<sup>1)</sup>. На практикѣ мы брали однако воздуха немного больше.

Слѣдующій примѣръ иллюстрируетъ намъ результаты опредѣленія чистоты окиси углерода.

Взято 10,8 к. с. изслѣдуемаго газа (CO).	
Прибавлено воздуха въ бюретку до об- щяго объема . . . . .	62,7 к. с.
Проведено въ бюретку для взрыва газовъ, пропущена искра; объемъ по охлажденіи . . . . .	57,6 " "

1) Кислородъ составляетъ  $\frac{1}{5}$  объема воздуха, почему на 1 объемъ окиси углерода нужно  $\frac{1}{2} = 2\frac{1}{2}$  объема воздуха.

Убыль объема. . . . .	5,1 к. с.
Соединено съ поглотительнымъ при- боромъ; CO <sub>2</sub> поглощена щелочью; оставшійся объемъ . . . . .	47,4 " "
Опредѣлено CO <sub>2</sub> (CO) . . . . .	10,2 " "

Во взятыхъ 10,8 к. с. газа содержалось, слѣдо-  
вательно 10,2 к. с. CO, откуда полученная нами  
окись углерода содержала чистой CO — 94,44%,  
по пропорціи:

$$10,8 : 10,2 = 100 : X,$$

$$X = \frac{10,2 \times 100}{10,8} = 94,44\%.$$

Въ тѣхъ случаяхъ, гдѣ окись углерода сильно  
разбавлена воздухомъ, для успѣшности взрыва необ-  
ходимо вводить нѣкоторый объемъ водорода, способ-  
ствующаго сжиганію CO; въ остальномъ опредѣленіе  
и вычисленіе результатовъ тѣже.

#### б) Водородъ (H).

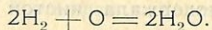
Водородъ для опытовъ добывался нами въ аппа-  
ратѣ Киппа взаимодействіемъ чистаго зерненаго цинка  
и разведенной 1 : 5 химически чистой сѣрной кислоты.  
Для очистки газа мы, согласно указаніямъ Проф.  
Менделѣева (Основы химіи), по пути тока газа  
ставили рядъ Дрежел'евскихъ стклянокъ съ различ-  
ными растворами.

Первая, непосредственно слѣдующая за аппара-  
томъ, стклянка содержала 2% -ый растворъ марганцо-  
вокислаго калия, вторая 50% растворъ ѣдкаго натра,  
третья — чистую дистиллированную воду и четвер-  
тая — acid. sulfuric. concentr. chem. purissim.

Газъ, равномерно выдѣлявшійся изъ аппарата,

вводился въ газометръ Бунзена лишь послѣ того, какъ выпускался предварительно для вытѣсненія воздуха не менѣе 1 часа.

Опредѣленіе чистоты водорода производилось тѣмъ же путемъ, что и окиси углерода, конечно, безъ поглощенія углекислоты; реакція здѣсь идетъ по уравненію:



Такъ какъ пропорціи водорода и кислорода для образованія воды сохраняются тѣ же, что и при сожженіи CO, то и здѣсь вводился воздухъ въ количествѣ не менѣе  $2\frac{1}{2}$  объемовъ на 1 объемъ изслѣдуемаго водорода.

Послѣ пропусканія черезъ газовую смѣсь искры въ пипеткѣ для взрыва, и охлажденія прибора, мы отмѣривали объемъ, по которому опредѣляли содержаніе чистаго водорода, руководствуясь слѣдующими положеніями.

При сгораніи 2-хъ объемовъ водорода исчезаютъ 3 объема газа (образующаяся вода практически не занимаетъ никакого объема) и при сгораніи 1 объема водорода —  $\frac{3}{2}$  объема газа. Поэтому сжатіе равно  $\frac{3}{2}$  сгорѣвшаго водорода, откуда  $\frac{2}{3}$  этого сжатія представляютъ чистый водородъ.

Примѣръ:

Взято водорода . . . . .	7,8 к. с.
Общій объемъ его съ воздухомъ . . . . .	32,5 " "
Послѣ взрыва смѣси газовъ объемъ . . . . .	20,8 " "
Убыль объема . . . . .	11,7 " "

$\frac{11,72}{3} = 7,8$  т. е. водорода опредѣлено 7,8 к. с. или 100<sup>0</sup>/<sub>0</sub>.

в) **Метанъ** (CH<sub>4</sub>).

Способовъ полученія метана существуетъ нѣсколько.

Такъ Д-ръ Beilstein<sup>1)</sup> приводитъ реакціи уксуснонатріевой соли съ окисью барія, разложеніе металлургическихъ соединеній метана водою (NaCH<sub>3</sub>, Zn(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, Hg(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), восстановленіе іодистаго метила металлическимъ Zn или Na и т. д., приче́мъ при послѣдней реакціи можетъ получиться и этанъ (C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>).

Мы пользовались способомъ, указаннымъ въ книгѣ проф. Меншуткина<sup>2)</sup>, состоящимъ въ нагрѣваніи 1 части безводнаго уксуснокислаго натрія и 2 частей натронной извести. Метанъ получался по реакціи:  $2\text{CH}_3\text{COONa} + \text{Ca}(\text{OH})_2 = 2\text{CH}_4 + \text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{CaCO}_3.$

Такъ какъ при полученіи метана не отпадаетъ возможность возникновенія этилена<sup>3)</sup>, то принимая это во вниманіе, мы при полученіи газа поступали слѣдующимъ образомъ.

Въ колбу Кьельдаля помѣщалась смѣсь безводныхъ 1 ч. уксуснонатріевой соли и 2 частей натронной извести и колба, снабженная газоотводною трубою, нагрѣвалась до краснаго каленія находящихся въ ней солей. Газъ вводился въ газопріемникъ спустя  $\frac{1}{4}$  часа послѣ начала накаливанія солей, дабы вытѣснить изъ колбы воздухъ, смѣсь котораго съ метаномъ даетъ взрывчатый гремучій газъ.

Принятый въ пріемникъ газъ для поглощенія могущаго образоваться этилена переводился въ погло-

1) Dr. Beilstein. Handbuch der organischen Chemie. III изд. В. I. pag. 100.

2) Меншуткинъ. Лекціи органической химіи. Стр. 64.

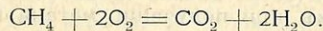
3) Ibid. стр. 90.

тительный приборъ съ бромной водой, гдѣ и остав-  
лялся на сутки.

Отсюда газъ переводился въ приборъ со щелочью  
для поглощенія паровъ брома и, уже очищенный та-  
кимъ путемъ, вводился въ газометръ Бунзена, гдѣ  
и хранился для дальнѣйшихъ опытовъ.

Испытаніе чистоты метана производилось по ме-  
тоду вспышки въ пипеткѣ для взрыва газовъ  
Hempel'я и поглощеніемъ образовавшейся угле-  
кислоты щелочью.

Описание этой операціи изложено при методѣ по-  
лученія окиси углерода. Въ отличіе отъ предыдущихъ  
газовъ для метана требовалось гораздо больше воздуха,  
такъ какъ 1 объемъ метана, образуя при взрывѣ одинъ  
же объемъ углекислоты, требуетъ 2 объема кисло-  
рода<sup>1)</sup>:



Примѣръ:

Введено для испытанія . . . . .	9,0 к. с. газа,
„ воздуха до общаго объема 90,0 к. с.	
Смѣсь введена въ пипетку для взрыва, пропущена искра; по охлажденіи объемъ	72,0 к. с.
Убыль объема . . . . .	18,0 „ „
Послѣ поглощенія щелочью $\text{CO}_2$ , остав- шейся объемъ . . . . .	63,0 „ „
Углекислоты, образовавшейся при сожженіи метана . . . . .	9 „ „

Такъ какъ этой углекислотѣ соотвѣтствуетъ и  
сжатіе объема (въ 2 раза большее), что также важно  
для контроля, то мы отсюда заключаемъ, что въ из-  
слѣдованномъ газѣ находилось 9 к. с. метана или  
100% его.

1) Hempel Walther. Gasanalytische Methoden. Braun-  
schweig 1900 г. Pag. 20.

Приступая къ изложенію результатовъ провѣрки  
методовъ количественнаго опредѣленія окиси углерода  
Fodor'a и Nicloux, я придерживался того по-  
рядка, что сначала описывалъ методъ въ томъ видѣ,  
какомъ онъ предложенъ тѣмъ или другимъ авторомъ,  
а затѣмъ уже слѣдовало описаніе постановки моихъ  
собственныхъ опытовъ и результатовъ, изъ нихъ  
полученныхъ.

### Методъ Fodor'a<sup>1)</sup>

Для производства опыта Фодоръ наполнял 6-ти  
литровую бутылъ опредѣленной смѣсью окиси угле-  
рода съ воздухомъ и вливалъ туда 15 куб. сант. свѣ-  
жей дефибрированной крови, разведенной водою до  
50-ти куб. сант. Кровь въ хорошо закупоренной  
бутылѣ взбалтывалась время отъ времени въ теченіе  
5—10 минутъ, послѣ того переливалась въ чистый  
сосудъ; бутылъ промывалась водою, продувалась воз-  
духомъ и вновь наполнялась прежней смѣсью окиси  
углерода, затѣмъ въ бутылъ вливалась таже самая  
порція крови и взбалтывалась, какъ и раньше.

Вся эта процедура съ одной и той же кровью  
повторялась 5—7 разъ. Подъ конецъ кровь перели-  
валась въ небольшую колбочку, въ которую черезъ  
пробку проходили двѣ стеклянныя трубочки: одна  
достигала до дна колбы и служила для проведенія  
воздуха; на свободномъ, подъ прямымъ угломъ согну-  
томъ, концѣ она замыкалась однимъ шаровиднымъ  
аппаратомъ съ  $\text{PdCl}_2$  для задержанія случайно находя-

1) Цитировано по Клепцову. Сборникъ работъ Гигіенич.  
Инст. Москов. Университета Вып. I.

щихся въ воздухѣ окиси углерода и углеводородовъ. Другая же трубка, оканчивающаяся тотчасъ подъ пробкой, соединялась свободнымъ концомъ съ прочей системой поглощающихъ снарядовъ (шаровидные аппараты съ  $\text{PdCl}_2$ ). Колбочка нагрѣвалась на водяной банѣ въ продолженіе  $\frac{1}{4}$ — $\frac{1}{2}$  часа до  $90$ — $95^\circ$  С. Освободившаяся, изъ соединенія съ гемоглобиномъ, окись углерода проводилась медленнымъ токомъ черезъ  $\text{PdCl}_2$ .

Для опредѣленія количества окиси углерода, прошедшей черезъ  $\text{PdCl}_2$ , Фодоръ отфильтровывалъ металлическій палладій и промывалъ его дистиллированной водой; затѣмъ оставшійся на фильтрѣ и на стѣнкахъ аппаратовъ палладій онъ растворялъ въ горячей царской водкѣ, фильтратъ выпаривалъ, высушивалъ при прибавленіи  $\text{HCl}$ , растворялъ въ слабой соляной кислотѣ и, наконецъ, полученный растворъ хлористаго палладія титровалъ титрованнымъ растворомъ іодистаго калия (KJ). Титръ послѣдняго былъ такой, что 1 куб. сант. его соотвѣтствовалъ 0,1 куб. сант. окиси углерода, для чего 1,486 грамма іодистаго калия растворяли въ 1 литрѣ воды.

Титрованіе  $\text{PdCl}_2$  Фодоръ велъ слѣдующимъ образомъ: кислый растворъ хлористаго палладія разогрѣвался на водяной банѣ и затѣмъ изъ бюретки прибавлялся іодистый калий до замѣтнаго еще появленія бураго облачка, т. е. до того момента, когда при дальнѣйшемъ нагрѣваніи и взбалтываніи жидкость обезцвѣчивается, а осадокъ іодистаго палладія осѣдаетъ на дно въ видѣ чернаго хлопчатаго порошка. Дальнѣйшее прибавленіе іодистаго калия производится уже по каплямъ, пока еще распознается образование облачка  $\text{PdJ}_2$ . Если это трудно замѣтить, то часть титруемой жидкости отфильтровывается въ пробирку.

Если въ этой послѣдней по прибавленіи капли раствора іодистаго калия еще замѣчается муть, то содержимое эпруветки переводится къ первоначальному раствору  $\text{PdCl}_2$  и затѣмъ къ нему прибавляется еще 2—3 капли іодистаго калия, послѣ этого, промывъ фильтру водой, фильтруютъ въ пробирку новую порцію общаго раствора и испытываютъ ее одной каплей іодистаго калия и т. д. до того момента, когда отъ одной капли іодистаго калия еще появляется муть въ пробиркѣ, а отъ другой въ слѣдующей порціи фильтрата этой мути уже не обнаруживается вовсе; это и будетъ указаніемъ на то, что весь  $\text{PdCl}_2$  перешелъ въ  $\text{PdJ}_2$ .

Затѣмъ по количеству израсходованнаго іодистаго калия вычисляется прямо объемное количество окиси углерода.

Этотъ способъ, по показанію Фодора, настолько чувствителенъ, что имъ можно опредѣлить присутствіе окиси углерода въ воздухѣ при содержаніи не болѣе 0,05 pro mille, т. е. 1-го объема  $\text{CO}$  на 20,000 объемовъ воздуха.

Нами этотъ методъ провѣрялся путемъ взвѣшиванія металлическаго палладія, выпавшаго изъ раствора хлористаго палладія послѣ проведенія черезъ него тока окиси углерода.

Предварительно нами заготовлялся растворъ кристаллич.  $\text{PdCl}_2$  (фабрики *Merck* въ Дармштадтѣ) такимъ образомъ, что кристаллы этой соли растворялись въ теплой водѣ и фильтровались въ стклянку съ притертой пробкой, откуда этотъ растворъ брался для опытовъ. Концентрація растворовъ была 1:500 и 1:750.

Слѣдуетъ замѣтить, что растворъ всегда обладалъ слабокислой реакціей на лакмусовую бумажку, при попыткѣ же нейтрализовать его щелочью появ-

лялась муть, вскорѣ осѣдавшая на дно и состоявшая, повидимому, изъ гидрата окиси палладія и, быть можетъ, основныхъ его солей. Такъ какъ кислотность раствора въ зависимости отъ концентраціи мѣнялась, то она нами обозначалась въ таблицахъ какъ болѣе сильная или слабая.

Первоначальная постановка опыта была такова: въ колбу, вмѣстимостью въ  $1\frac{1}{2}$  литра, наливалась вода, насыщенная окисью углерода. Колба плотно закрывалась пробкою съ 2-мя отверстиями, черезъ которыя проходили 2 стеклянныя трубки, изогнутыя, по выходѣ изъ колбы, подъ прямымъ угломъ; первая проходила до дна колбы, а вторая, короткая, оканчивалась непосредственно подъ пробкою. Рядомъ съ нею ставилась другая колба точно такого же объема и устройства.

Обѣ колбы соединялись между собою такимъ образомъ, что помощью резинового рукава, съ зажимомъ, смыкались трубки, проходящія въ обѣихъ колбахъ до дна ихъ, чѣмъ достигалась возможность переливать воду изъ одной колбы въ другую.

На конецъ короткой стеклянной трубки одной изъ колбъ надѣвался небольшой отрѣзокъ резиновой трубки, также съ зажимомъ; колба съ этимъ резиновымъ отрѣзкомъ служила для наполненія ея изслѣдуемымъ газомъ. Наполненіе колбы газомъ происходило такимъ путемъ:

обѣ колбы наполнялись до самаго верха такъ, что вода выливалась даже черезъ короткій отрѣзокъ резиновой трубки, который тотчасъ заpirался зажимомъ. Одна изъ колбъ присоединялась къ бюреткѣ Hempel'я, содержащей определенный объемъ окиси углерода, который и вводился въ колбу. При этой операціи другая колба ставилась ниже первой, изъ

которой переливалась вода, замѣщавшаяся окисью углерода. Выбравъ объемъ окиси углерода, подлежащій изслѣдованію, мы вводили въ колбу, для разбавленія окиси углерода, необходимое количество воздуха. Воздухъ этотъ предварительно очищался отъ углекислоты рядомъ свѣжеприготовленныхъ хлоръ-кальціевыхъ трубокъ съ натронной известью и трубокъ, содержащихъ 50% растворъ ѣдкаго натра (трубки Peligot).

Такъ какъ комната, въ которой набирался въ приборы воздухъ, предварительно вентилировалась и газовыя горѣлки въ ней не зажигались, то воздухъ не могъ содержать какихъ бы то ни было углеводородовъ, во всякомъ случаѣ въ количествѣ, влияющемъ на точность опыта. По окончаніи наполненія колбы смѣсью газовъ, послѣдняя заpirалась зажимомъ и присоединялась къ приборамъ, служившимъ для опредѣленія количества окиси углерода. Приборы эти состояли вначалѣ изъ 3-хъ колбъ Эрленмейера, вмѣстимостью въ 100 к. с., плотно закрытыхъ гуттаперчевыми пробками съ 2-мя отверстиями, черезъ которыя проходили стеклянныя трубки такого же устройства, какъ и въ въ большихъ колбахъ, т. е. одинъ конецъ касался дна колбы, а другой оканчивался непосредственно подъ пробкой. Трубки колбъ теперь соединялись между собою, причемъ каждая предшествующая короткая трубка колбочки соединялась съ длинною слѣдующей колбы и т. д.; послѣдняя колба соединялась съ 2-мя Pettenkoffer'овскими трубками, содержащими около 200 к. с. титрованного раствора  $\text{Ba}(\text{OH})_2$ , и, наконецъ, съ аспираторомъ.

Въ колбочки наливался растворъ (въ каждую около 20 к. с.)  $\text{PdCl}_2$ . Колба, содержащая газъ, устанавливалась на уровнѣ Эрленмейеровскихъ

колбъ, а содержащая воду, долженствовавшую вытѣснить собою газъ изъ первой колбы, поднималась значительно выше; всѣ приборы смыкались и отпирался кранъ аспиратора, вслѣдствіе чего газъ, выходящій подъ давленіемъ, регулируемымъ зажимомъ, изъ большой колбы, поступалъ въ маленькія колбочки съ  $\text{PdCl}_2$  и, проходя черезъ него пузырьками, вытѣснялъ изъ раствора возстановленный  $\text{CO}$  металлическій палладій. Скорость прохожденія газа черезъ приборы была почти вездѣ одинакова, именно: литръ проходилъ черезъ приборы въ теченіе почти 3-хъ часовъ.

Послѣ проведенія всего взятаго газа приборы разъединялись и тотчасъ же мы приступали къ дальнѣйшей обработкѣ растворовъ.

Баритовая вода сливалась въ колбу, предварительно освобожденную отъ углекислоты путемъ 2-хъ часового пропусканія черезъ нее воздуха, лишеннаго  $\text{CO}_2$ ; трубки споласкивались дистиллированной, прокипяченою водою, которая вливалась въ ту же колбу и послѣдняя закупоривалась пробкою. Для полного осажденія углекислаго барія мы оставляли колбочку на 24 часа, послѣ чего, отобравъ 50 к. с. прозрачной, отстоявшейся баритовой воды въ колбу, тоже предварительно освобожденную отъ  $\text{CO}_2$  (какъ и пипетка, которую отбирали пробу), титровали вторично въ присутствіи феноль-фталеина свѣжимъ растворомъ трижды перекристаллизованной щавелевой кислоты (*Acidum oxalicum pro analysi Merck*), 1 куб. сант. котораго отвѣчалъ  $\frac{1}{2}$  куб. сант.  $\text{CO}_2$  по уравненію:

$$44:126 = \frac{1,9652^1)}{2} : X, X = 2,8138$$

1) 1,9652 грам. — вѣсъ литра углекислоты при  $0^\circ$  и 760 мм.

щавелевой кислоты на 1 литръ воды. Разница между предварительнымъ и окончательнымъ титрами  $\text{Va}(\text{OH})_2$  давала намъ показанія относительно углекислоты. Такъ какъ 1,9652 грам. — вѣсъ литра углекислоты при  $0^\circ$  и 760 мм. давленія, то мы приводили нашъ объемъ газовъ къ  $0^\circ$  и 760 мм. по формулѣ:

$$V_o = \frac{vt.Bmm}{(1+at).760},$$

а также дѣлали поправку на упругость водяныхъ паровъ по таблицамъ *Regnault's*).

Растворъ  $\text{PdCl}_2$ , находившійся въ колбочкахъ Эрленмейера, мы фильтровали въ особую склянку, послѣ чего счищали съ колбочекъ приставшій ко дну и стѣнкамъ металлическій  $\text{Pd}$  на тотъ же фильтръ, промывали фильтръ хорошо водою, высушивали его при  $100^\circ \text{C}$ . и далѣе сжигали его въ платиновой спирали надъ предварительно взвѣшеннымъ и прокаленнымъ фарфоровымъ тиглемъ.

Затѣмъ тигель съ содержимымъ слегка прокаливался на паяльномъ пламени, охлаждался въ эксикаторѣ надъ сѣрной кислотой и взвѣшивался на точныхъ химическихъ вѣсахъ. Привѣсъ къ тиглю, минусъ зола фильтра, давалъ намъ, количество металлическаго палладія, а такъ какъ 1 mmgrm.  $\text{Pd}$  отвѣчаетъ 0,21 к. с.  $\text{CO}$ , по пропорціи:  $1,254^2)$ :  $1 = 0,26337 : x$ ;  $x = 0,21$  к. с. (отношеніе  $\text{Pd}$  къ  $\text{CO}$  выражается такъ:  $106,2 : 27,97 = 0,26337$ ), то одновременно мы имѣли показаніе абсолютнаго количества  $\text{CO}$ . Полученные результаты опредѣленія  $\text{CO}$  и образовавшейся изъ нея  $\text{CO}_2$  (для контрольнаго

1) Hempel: Gasanalytische Methoden. Tafel II.

2) 1,254 mmgr. — вѣсъ 1 к. с.  $\text{CO}$  при  $0^\circ$  760 мм.

опредѣленія), помѣщенные въ концѣ книги въ таблицѣ 1, мы для удобства перечисляли еще на проценты.

Явленія, наблюдавшіяся при прохожденіи тока СО и воздуха черезъ растворъ  $\text{PdCl}_2$  были таковы.

Желтый, прозрачный въ началѣ растворъ  $\text{PdCl}_2$  при прохожденіи первыхъ же порцій СО — воздуха покрывался какъ бы пленочкой металлическаго, блестящаго палладія, который при дальнѣйшемъ прохожденіи газа, увеличиваясь въ количествѣ, медленно осѣдалъ на дно, дѣлая растворъ  $\text{PdCl}_2$  мутнымъ.

Помутнѣніе раствора сильно было выражено въ первой колбочкѣ, непосредственно слѣдовавшей за газовой, постепенно ослабѣвая въ дальнѣйшихъ. Такъ какъ растворъ  $\text{PdCl}_2$  мутился во всѣхъ 3-хъ колбочкахъ, мы, полагая, что СО поглощается не вся, добавили еще 2 колбы и оперировали такимъ образомъ въ дальнѣйшемъ съ 5-ью колбочками.

Кромѣ того, во время опыта мы помѣщали колбочки въ водяныя бани при  $t^{\circ} 70^{\circ} \text{C}$ , чѣмъ полагали достигнуть болѣе полного выдѣленія Pd. Результаты, сравнительно съ предыдущими, были болѣе благоприятны, но въ общемъ далеко не достаточны. Такъ съ 3-мя колбочками мы получили (см. табл. 1) изъ 100% СО лишь 36,8%, а съ 5-ью колбочками — maximum 40,6%.

Исходя изъ того предположенія, что полного поглощенія СО, несмотря на обиліе, какъ кажется, колбочекъ съ  $\text{PdCl}_2$ , не наблюдается повидимому вслѣдствіе небольшой площади соприкосновенія газа съ растворомъ, мы рѣшили замѣнить колбочки стеклянными цилиндриками, заимствуя этотъ принципъ изъ прибора *Rosenthal's* для опредѣленія углекислоты, гдѣ токъ ея, соприкасаясь съ титрованнымъ растворомъ  $\text{Ba}(\text{OH})_2$ , подкрашеннымъ феноль-фталеи-

номъ, по мѣрѣ образованія углекислаго барія обезцвѣчиваетъ растворъ.

Для этого мы изготовили цилиндрики, которые закрывались пробками съ пропущенными черезъ нихъ тонкими стеклянными трубками, изъ которыхъ одна оканчивалась подъ пробкой, а другая, доходящая до дна, къ концу была вытянута къ капилляръ; цилиндрики эти были длиною въ 25 сант., въ діаметрѣ  $1\frac{1}{2}$  сантим. и до мѣтки *a* (см. рис. 4) вмѣщали 20 куб. сант. раствора  $\text{PdCl}_2$ ; цилиндриковъ было 5.



Рис. 4.

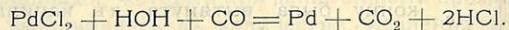
Здѣсь мы получили болѣе благоприятные результаты, опредѣливъ до 41,9% изъ 100% взятой нами окиси углерода. Но и здѣсь въ послѣдней пробиркѣ наблюдалось помутнѣніе, хотя и очень слабое.

Такъ какъ увеличеніе площади соприкосновенія газовъ насчетъ увеличенія числа приборовъ не имѣло за собою практическаго значенія, мы рѣшили видоизмѣнить способъ, пропуская газъ черезъ рядъ трубокъ *Peligo*t, вмѣщающихъ большее количество (28—30 к. с.) раствора  $\text{PdCl}_2$ , чѣмъ предыдущіе приборы и болѣе приспособленныхъ для поглощенія газовъ.

Результаты по этому способу были положительно хорошіе, но все таки полного поглощенія окиси углерода мы здѣсь опять не наблюдали, несмотря на то, что послѣдняя трубка *Peligo*t была совершенно прозрачна (опыты №№ 19 и 20). Какъ видно изъ таблицы I-ой, въ этой части опытовъ мы получали отъ 58,9 до 85,7% окиси углерода. Несмотря на всѣ благоприятныя, какъ кажется, условія для анализа, мы не получали всетаки полныхъ результатовъ, почему

пришлось обратиться за разъясненіемъ этого вопроса къ реакціи раствора  $\text{PdCl}_2$ .

Провѣряя реакцію  $\text{PdCl}_2$  до и послѣ анализа, мы видѣли сильное измѣненіе реакціи въ сторону кислотности; такое увеличеніе кислотности могло происходить лишь насчетъ соляной кислоты, вслѣдствіе разщепленія хлористаго палладія по уравненію;



Дабы выяснитъ вопросъ о томъ, какъ вліяютъ слабо- и сильно-кислые растворы  $\text{PdCl}_2$  на поглощаемость  $\text{CO}$ , нами были произведены предварительные опыты, изъ которыхъ выяснилось, что въ очень кисломъ растворѣ  $\text{PdCl}_2$  поглощенія  $\text{CO}$  не наблюдается совершенно.

Но, помимо нарастающей кислотности палладіеваго раствора, неполное поглощеніе окиси углерода могло зависѣть также и отъ того, что въ предыдущихъ опытахъ воздухъ, содержащій  $\text{CO}$ , проводился черезъ растворъ  $\text{PdCl}_2$  только одинъ разъ. Этого могло быть и недостаточно, почему въ слѣдующихъ опытахъ мы измѣнили постановку ихъ въ томъ направленіи, чтобы была возможность проводить одну и ту же порцію газа нѣсколько разъ черезъ тотъ же растворъ  $\text{PdCl}_2$ .

Расположеніе приборовъ здѣсь было слѣдующее (рисунокъ 5, стр. 71).

Въ трубку Peligot (*a*), помѣщенную въ водяную баню, вливалось 30 к. с. раствора  $\text{PdCl}_2$  и она соединялась съ колбами (1,1 и 2,2), изъ которыхъ въ среднихъ колбахъ (1,2) циркулировалъ газъ, а въ крайнихъ (тоже 1 и 2), соединенныхъ съ аспираторами, находилась вода.

При показанномъ на рисунокѣ положеніи прибо-

ровъ вода изъ колбы 1 слѣва переливалась въ колбу 2, откуда струя газа, вытѣсненная водою и регулируемая зажимомъ *b*, проходила въ трубку *a*. Прошедшій газъ выходилъ къ колбу 1 справа, вытѣсня

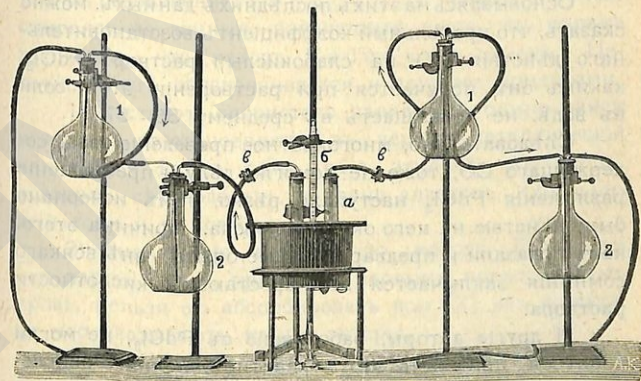


Рис. 5.

отсюда воду въ колбу 2. Проведя всю порцію газа, мы, для обратнаго переведенія его, перемѣщали колбы наоборотъ, т.е. 1,1 внизъ, а 2,2 вверхъ, почему газъ шель обратнымъ токомъ, и т. д. За температурой воды, нагрѣваемой газовой горѣлкой съ регуляторомъ, мы слѣдили по термометру *b*.

При такой постановкѣ опытовъ было замѣчено, что вначалѣ поглощеніе  $\text{CO}$  и выдѣленіе  $\text{Pd}$  идетъ очень энергично, но уже послѣ 7—8 разъ проведенія дальнѣйшее поглощеніе прекращалось. Для того, чтобы замѣтить это явленіе, мы приостанавливали токъ газа и давали раствору просвѣтлиться отсѣданіемъ металлическаго  $\text{Pd}$ . Послѣ этого мы вновь пропускали газъ, иногда 20 разъ, но помутнѣнія раствора уже не



наблюдалось. Изъ таблицы I мы видимъ, что наибольшее количество окиси углерода, которое мы могли опредѣлить такимъ видоизмѣненнымъ способомъ, равнялось 58,8%, а въ среднемъ 56—57%.

Основываясь на этихъ послѣднихъ данныхъ, можно сказать, что предѣльный коэффициентъ восстановительнаго дѣйствія CO на слабокислый растворъ PdCl<sub>2</sub>, какимъ онъ получается при раствореніи этой соли въ водѣ, не превышаетъ въ среднемъ 56—57%.

Слѣдовательно, многократное проведение газа, содержащаго CO, тоже не помогло дѣлу и прекращеніе разложенія PdCl<sub>2</sub> наступало рѣзко, чѣмъ исчерпано было дѣйствіе на него окиси углерода. Причина этого, какъ показали и предварительные опыты, внѣ всякаго сомнѣнія заключается въ нарастающей кислотности раствора.

И другіе авторы, работавшіе съ PdCl<sub>2</sub>, не могли добиться, примѣняя этотъ реактивъ, полного окисленія окиси углерода.

Д-ръ Клепцовъ<sup>1)</sup>, работавшій по методу Фодора, установилъ предѣлъ опредѣлимой CO по этому методу, равный 44,7%, т.-е. на 11,3—12,3% меньше, нежели у насъ, тогда какъ Д-ръ Троицкій<sup>2)</sup> этимъ способомъ опредѣлялъ въ среднемъ до 75,6% окиси углерода.

Несмотря на то, что Fodor, Welitschkowsky, Gotschalk<sup>3)</sup> считаютъ PdCl<sub>2</sub> очень чув-

1) Клепцовъ: „Къ вопросу о методахъ количественнаго и качеств. опредѣленія окиси углерода въ жилыхъ помѣщеніяхъ.“ Сборникъ раб. Гиг. Инст. Московск. Универ. Т. I, выпускъ I.

2) Ibid. стр. 13.

3) Ibid. стр. 18.

ствительнымъ реактивомъ, а Potain et Drouin<sup>1)</sup> говорятъ, что этимъ методомъ (т.-е. методомъ Фодора) различаютъ легко и съ достаточной точностью присутствіе 1 с. с. CO въ 10 литрахъ воздуха, т.-е. въ разбавленіи газа  $\frac{1}{10000}$  . . .“ тѣмъ не менѣе, опираясь на данныя, полученные нами, мы вправѣ заключить, что методъ Fodor'a не точенъ. Неточность его обуславливается и другими моментами:

1) растворъ хлористаго палладія, помимо окиси углерода, восстанавливаютъ въ черной металлическій палладій и другіе газы, какъ этиленъ, ацетиленъ, водородъ, сѣродородъ, а равно алкоголь, муравьиныя соли и т. под.<sup>2)</sup>;

2) анализируя воздухъ по методу Fodor'a „en nature“, т.-е. примѣняя первымъ поглотителемъ кровь, нельзя ею абсорбировать всю CO изъ воздуха, на что указываютъ многіе авторы.

Такъ, Gruber<sup>3)</sup>, въ отношеніи метода Fodor'a, говоритъ, что восстановленный Pd показываетъ лишь малое количество окиси углерода, такъ какъ кровью абсорбируется лишь малая часть CO. Всей окиси углерода при опытахъ не абсорбировалось кровью — находилась ли она 3 часа или 20 минутъ въ соприкосновеніи съ газовой смѣсью. Напротивъ, каждая проба воздуха, даже послѣдняя, давала въ аппаратѣ реакціи на CO.

Д-ръ Костинъ<sup>4)</sup> указываетъ на то, что да-

1) Comptes Rendus 1898 г. стр. 938.

2) Schmidt. Pharmaceutische Chemie. Band I. pag. 1083.

3) Dr. Spitta. „Die Bestimmung kleiner Kohlenoxydmengen in der Luft“. Archiv für Hygiene. 1903 г.

4) Д-ръ Костинъ: „Поглощеніе кровью минимальныхъ количествъ окиси углерода и новый способъ опредѣленія ихъ въ воздухѣ.“ Русскій архивъ патологіи и т. д. (Подвысоцкаго). Томъ XI. Вып. I.

лением кислорода изъ воздуха увеличивается чувствительность W e l z e l'евской пробы съ 0,2 до 0,023%; ему удалось опредѣлять качественно помощью крови лишь минимальныя количества окиси углерода даже при условіи предварительнаго поглощенія кислорода помощью влажной амміачной закиси желѣза.

Исходя изъ изложеннаго, мы можемъ сказать, что методъ F o d o r'a въ своемъ первоисточникѣ не применимъ для количественнаго опредѣленія окиси углерода по слѣдующимъ причинамъ.

1) *Полнаго поглощенія окиси углерода изъ воздуха кровью не происходитъ.*

2) *Растворъ хлористаго палладія, применяемаго въ качествѣ реактива, восстанавливается, кромѣ окиси углерода, и другими газами (водородъ, этиленъ, ацетиленъ, сѣроводородъ и т. под.).*

3) *Полной реакціи хлористаго палладія съ окисью углерода препятствуетъ увеличеніе кислотности раствора этой соли, по мѣрѣ выпаденія металлическаго палладія.*

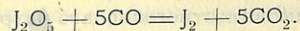
4) *При содержаніи окиси углерода 10—12 к. с. на 1000 к. с. воздуха методомъ Фодора удаётся опредѣлить лишь около 50% ея.*

5) *Сложность и кропотливость постановки опытовъ, вслѣдствіе чего, замыкая собою рядъ старыхъ количественныхъ методовъ опредѣленія окиси углерода; методъ F o d o r'a, по справедливости, можетъ считаться лишь качественною пробой на окись углерода.*

## Методъ Nicloux.

Этотъ методъ построенъ на способности окиси углерода восстанавливать свободный іодъ изъ іодноватаго ангидрида ( $J_2O_5$ ) и самой окисляться при этомъ

въ углекислоту насчетъ кислороднаго остатка, по уравненію:



По Nicloux опредѣленіе окиси углерода помощью выдѣленнаго іода основывается на калориметрическомъ опредѣленіи послѣдняго. Методъ состоитъ въ слѣдующемъ: газъ, выходящій изъ газопріемника, проходитъ черезъ 3 U-образныя трубки, содержащія: первая — ѣдкое кали въ кускахъ для удержанія углекислоты, сѣроводорода и сѣрнистаго ангидрида ( $SO_2$ ), вторая — пемзу, смоченную сѣрною кислотою, для удержанія паровъ воды и третья трубка содержитъ 25—40 граммъ іодноватаго ангидрида и во время опыта помѣщена въ масляную баню съ температурой въ  $150^{\circ}C$ .

Затѣмъ слѣдуетъ абсорпціонный приборъ Will'я для удержанія іода и углекислоты, содержащій 5 к. с. раствора ѣдкаго натра уд. вѣса 1,3, смѣшаннаго съ 5-ю же куб. с. дистиллированной воды. Весь комплектъ приборовъ заканчивается аспираторомъ. Анализируемый газъ пропускаютъ черезъ аппаратъ со скоростью, не превышающею 10 к. с. сантиметровъ въ минуту (maximum). При этой реакціи окись углерода производитъ обѣнное разложеніе съ іодноватымъ ангидридомъ и вытѣсняетъ свободный іодъ, улавливаемый щелочью въ приборъ Will'я: образуется соединеніе NaJ.

Для удаленія слѣдовъ іода изъ трубки съ  $J_2O_5$  послѣ проведенія газа, содержащаго CO, пропускаютъ еще нѣкоторое время струю чистаго, свободнаго отъ органическихъ примѣсей воздуха.

Окончивъ пропусканіе воздуха, разнимаютъ приборы, сливаютъ щелочь въ узкій цилиндръ, вмѣсти-

мостью въ 100 к. с., доводятъ до 50 к. с., подкисляютъ смѣсь сѣрною кислотою съ прибавленіемъ нѣсколькихъ сентиграммовъ азотистокислаго натрія ( $\text{NaNO}_3$ )<sup>1)</sup>, причѣмъ весь растворъ бурьеть отъ выдѣляющагося іода.

Теперь прибавляютъ 5 к. с. чистаго хлороформа и, закрывъ цилиндръ пробкою, энергично взбалтываютъ его. Выдѣленный смѣсью сѣрной и азотистой кислоты іодъ переходитъ въ хлороформъ, окрашивая его, смотря по количеству іода, въ розовый, красный или малиновый цвѣта.

Для сравненія въ другой цилиндръ, вмѣстимостью 100 куб. сант., вливаютъ смѣсь, состоящую изъ 5. к. с. раствора ѣдкаго кали уд. вѣса 1,3 и 45 к. с. дистиллированной воды. Одновременно приготавливаютъ растворъ іодистаго калия съ содержаніемъ 0,1 mmgr. его въ 1 куб. сант. воды.

Нѣсколько куб. сант. этого раствора вливаютъ во 2-ой цилиндръ, подкисляютъ смѣсью сѣрной кислоты съ нѣсколькими сентиграммами  $\text{NaNO}_3$  и прибавляютъ еще 5 к. с. чистаго хлороформа. Цилиндръ энергично взбалтывается и выдѣлившійся изъ іодистаго калия свободный іодъ окрашиваетъ хлороформъ въ розово-красный цвѣтъ. По прошествіи нѣкотораго времени, когда слои хлороформа съ раствореннымъ въ нихъ іодомъ осядутъ на дно, цилиндры 1-ый и 2-й сравниваютъ между собою по окраскѣ слоя хлороформа и, если теперь во второмъ цилиндрѣ окраска хлороформа очень слабая, то прибавляютъ еще нѣсколько куб. сант. раствора іодистаго калия, взбалтываютъ смѣсь и вновь сравниваютъ окраску и

1) Прибавленіе азотистокислаго натрія необходимо, такъ какъ безъ этой прибавки сѣрная кислота не выдѣляетъ изъ раствора  $\text{JNa}$  свободнаго іода.

продолжаютъ прибавлять  $\text{KJ}$  и взбалтывать цилиндръ до тѣхъ поръ, пока окраска хлороформнаго слоя въ обоихъ цилиндрахъ не будетъ одинакова, послѣ чего опредѣляютъ количество окиси углерода на нижеприведенныхъ основаніяхъ:

70 вѣсовыхъ частей окиси углерода отвѣчаютъ 127 вѣсовымъ частямъ іода или 166 ч.  $\text{KJ}$ , откуда 1 вѣсовая часть (1 граммъ)  $\text{CO} = \frac{166}{70} = 2,37$  грамма іодистаго калия.

Такъ какъ вѣсъ 1 к. с. окиси углерода при  $0^\circ$  и 760 mm. составляетъ 1,254 mmgr., то отсюда по пропорціи,

что 2,37 грамма  $\text{KJ}$  отвѣчаютъ 1 гр.  $\text{CO}$   
и x " " " " 1,254 mmgr.  $\text{CO}$ ,  
мы получаемъ:  $(x : 2,37 = 0,001254 : 1 = 0,00297198)$ ,  
что 1 куб. сантиметру  $\text{CO}$  соотвѣтствуетъ: 2,97 mmgrm.

$\text{KJ}$  или 1 mmgr.  $\text{KJ} = \frac{1}{2,97}$  к. с. окиси углерода.

На это число (или на практикѣ прямо на 3) дѣлать, для нахождения куб. сант. окиси углерода, число израсходованныхъ куб. сант. раствора іодистаго калия съ содержаніемъ 0,1 mmgrm. его въ 1 к. с.

Nicloux приводитъ примѣръ: израсходовано 12 к. с. раствора  $\text{KJ}$ , содержаніе  $\text{CO}$  будетъ 0,4 к. с. Водородъ и метанъ при одинаковыхъ условіяхъ не вызываютъ, по автору, никакой редуціи  $\text{J}_2\text{O}_5$ .

Для выполненія анализовъ по этому методу нами былъ выписанъ іодноватый ангидридъ фабрики Merck (Darmstadt) подъ названіемъ „Acidum Jodicum anhydricum chem. purissimum“.

Полученный препарат представляется бѣлымъ, мелко-кристаллическимъ порошкомъ, довольно гигроскопическимъ. Этотъ порошокъ смѣшивался передъ употребленіемъ съ волокнами азбеста, набивался въ *U*-образную широкую трубку, подвергался высушиванію въ сушильномъ шкафу до 175°С., послѣ чего охлаждался въ эксиккаторѣ надъ сѣрной кислотою.

Такъ какъ въ своей статьѣ Maurice Nicloux указываетъ, что на точность реакціи вліяютъ органическія примѣси къ воздуху, то мы рѣшили провѣрить это явленіе опытнымъ путемъ. Для этой цѣли мы помѣщали трубочку съ  $J_2O_5$  въ масляную баню при различныхъ градусахъ, а за трубочкою ставили миниатюрный приборъ Will'я, содержащій 1% растворъ крахмального клейстера; позади аппаратовъ (въ концѣ) помѣщался аспираторъ, состоящій изъ 2-хъ большихъ бутылей. Приборъ Will'я и трубочка съ  $J_2O_5$  смыкались плотно резиновой трубкой соотвѣтствующаго діаметра. Самый опытъ состоялъ въ томъ, что черезъ приборы пропускалась струя воздуха, сначала нефилътрованная, а затѣмъ филътрованная черезъ слой ваты, заложенный въ началѣ *U*-образной трубки съ  $J_2O_5$ . Результаты видны изъ таблицы № 1. (Стр. 79.)

Изъ таблицы видно, что дѣйствительно органическія составныя части воздуха легко восстанавливаютъ при нагрѣваніи іодноватый ангидридъ, почему для послѣдующихъ точныхъ опытовъ съ газами мы примѣняли только филътрованный черезъ вату воздухъ. Установивъ этотъ важный фактъ, мы приступили къ опытамъ опредѣленія окиси углерода.

Первоначально мы поставили опыты опредѣленія СО помощью калориметрическаго способа, т.-е. такъ какъ рекомендуетъ авторъ, причемъ ни на іоту

не отступали отъ предписаній Nicloux. Хлороформъ для поглощенія выдѣливаемаго изъ JNa, помощью сѣрной кислоты, іода мы употребляли фирмы Schering'a и предварительно его испытывали на чистоту общепринятыми способами.

Таблица № 1.

Филътрованный воздухъ.		Нефилътрованный воздухъ.
Т-ра ванны.	Измѣненія въ приборѣ Will'я.	
40° С.	Измѣненій . . . .	въ крахмальномъ растворѣ нѣтъ.
50° С.	. . . . нѣтъ	На мѣстѣ соединенія 2 трубокъ едва замѣтное посинѣніе.
60° С.	. . . . "	Окрашиваніе интенсивнѣе предыдущаго.
70° С.	. . . . "	Окраска крахмалн. клейстера усилилась.
100° С.	. . . . "	Ярко-синее окрашиваніе раствора.
120° С.	. . . . "	Синее окрашиваніе.
150° С.	. . . . "	Темно-синее окрашиваніе; въ трубкѣ съ $J_2O_5$ густые фіолетовыя пары.

Опыты ставились слѣдующимъ образомъ: газъ отмѣривался въ бюретку Непрел'я, разбавлялся филътрованнымъ черезъ вату воздухомъ и тогда проходилъ черезъ приборъ, состоящій изъ трубки съ  $J_2O_5$ , помѣщенной въ масляную баню при 150°С, и слѣдовавшаго за ней прибора Will'я со щелочью; приборъ Will'я соединялся съ аспираторомъ.

Когда вся газовая смѣсь изъ бюретки израсходовалась, мы отнимали бюретку, а трубку съ  $J_2O_5$ , для удаленія оставшихся въ ней слѣдовъ іода соединяли тотчасъ съ 2-мя *U*-образными трубками, содержащими: одна — куски ѣдкаго кали, а другая — пемзу, пропитанную сѣрною кислотою; на первую трубку (съ КОН) надѣвалась небольшая резиновая трубочка, въ кото-

рую вложена была вата. Аспираторъ пускался въ ходъ и черезъ трубку съ  $J_2O_3$  проходилъ теперь фильтрованный сухой воздухъ, увлекавшій собою весь выдѣлившійся іодъ, осѣвшій въ этой трубкѣ. Такъ какъ температура ванны была все время  $150^{\circ}C$ , то подѣ влияніемъ этой температуры и сильнаго тока воздуха іодъ легко перегонялся въ сосѣдній приборъ Will'я, гдѣ и удерживался щелочью, образуя соединеніе  $JNa$ . По окончаніи опыта приборы разъединялись и жидкость изъ прибора Will'я выливалась въ цилиндръ и обрабатывалась сѣрною кислотою (съ прибавленіемъ  $0,05 NaNO_2$ ) для выдѣленія іода, который выбалтывался 5 к. с. хлороформа. Какъ уже описано раньше, мы готовили другой цилиндръ, въ который вмѣсто іода, поглощеннаго при опытѣ щелочью, прибавляли растворъ JK съ содержаніемъ его  $0,1 \text{ mmgr.}$  въ 1 к. сантиметрѣ воды, прибавляли сѣрной кислоты и азотисто-кислаго натрія, взбалтывали смѣсь, прибавляли затѣмъ туда 5 к. с. хлороформа и затѣмъ сравнивали окраску хлороформнаго слоя въ обоихъ цилиндрахъ.

При отмѣриваніи газа передъ опытами отмѣчались температура и давленіе и объемы приводились къ нормальнымъ условіямъ ( $0^{\circ}$  и  $760 \text{ mm.}$ )

Результаты опытовъ приведены въ слѣдующей таблицѣ 2 (стр. 81).

Въ среднемъ выходитъ, что мы въ опытахъ не получили  $8,2\%$  изъ взятой  $CO$  въ началѣ опыта.

Такой разницѣ при точныхъ опредѣленіяхъ нельзя было удивляться, такъ какъ анализы были необычайно затруднительны въ смыслѣ достиженія точности.

Обработка какъ перваго такъ и втораго цилиндровъ, конечно, не представлялась затруднительной; іодъ легко выбалтывался въ хлороформъ и легко вы-

дѣлялся изъ раствора щелочи, но при сравненіи окраски слоевъ хлороформа, толщиною лишь въ 1 куб. сантиметръ, дѣло обстояло не такъ.

Таблица 2.

Температура  $150^{\circ} C$ .

№ № опытовъ.	Количество окси углерода при $0^{\circ}$ и $760 \text{ mm.}$ взятой для анализа.	Израсхо- довано куб. сант. КJ.	Опредѣлено $CO$ :		Не получено окисн углерода:	
			въ куб. с.	въ $\%$	въ куб. с.	въ $\%$
1	0,67	16,4	0,552	82,3	0,118	17,7
2	1,42	39,1	1,3	91,5	0,12	8,5
3	3,42	98,5	3,3	96,7	0,11	3,3
4	3,10	85,9	2,9	93,5	0,2	6,5
5	3,80	99,0	3,3	86,7	0,5	13,2
6	3,90	100	3,3	84,6	0,6	15,4
7	3,10	85,9	2,9	93,5	0,2	6,5
8	4,30	122,1	4,11	95,8	0,19	4,2
9	4,50	132,5	4,4	97,7	0,1	2,3
10	4,80	120,0	4,0	83,3	0,8	16,7
11	5,2	150,0	5,0	96,1	0,2	3,9
12	5,2	150,0	5,0	96,1	0,2	3,9
13	5,9	168,0	5,6	94,9	0,3	5,1

Прибавивъ, благодаря нѣкоторому навыку, сразу приблизительное количество раствора  $KJ$ , мы при дальнѣйшихъ прибавленіяхъ его почти никогда не могли уловить тончайшихъ оттѣнковъ въ цвѣтѣ хлороформной вытяжки, благодаря, главнымъ образомъ, тонкому слою ея, почему и не могли, повидимому, достигнуть полнаго результата опредѣленій, хотя на глазъ окраска обоихъ цилиндровъ была одинакова. Чтобы лучше ориентироваться въ разницѣ оттѣнковъ, мы вставляли въ хлороформную вытяжку каждого цилиндра тонкую трубочку и, втянувъ ея жидкость, разсматривали оттѣнки на фонѣ бѣлой бумаги; это и

служило намъ главнымъ критеріемъ въ сужденіи о достаточности количества прибавленнаго  $KJ$ , болѣе надежнымъ и легче сравнимымъ.

Изъ результатовъ опыта оказалось, что это видоизмѣненіе дѣлу не помогло и разницу оттѣнковъ улавливать не удавалось. Послѣднее обстоятельство прямо слѣдуетъ отнести къ индивидуальностямъ зрительнаго аппарата изслѣдователя, а такъ какъ эти особенности не поддаются никакому учету, то, само собою разумѣется, за этимъ способомъ опредѣленія окиси углерода, какъ и за всѣми калориметрическими, нельзя удержать названія точнаго.

Въ статьѣ Д-ра Spitta<sup>1)</sup>, гдѣ говорится также о методѣ Nicloix, приводится слѣдующее: „въ слѣдующихъ опытахъ Kappicut и Sanford указали, что опредѣленіе іода калориметрическимъ путемъ или опредѣленіе образовавшейся углекислоты дали плохіе результаты. Хорошіе результаты они получали, когда титровали выдѣлившійся іодъ  $\frac{1}{100}$  норм. растворомъ сѣрноватистокислаго натра ( $Na_2S_2O_3$ ). Они могли доказать присутствіе  $CO$  въ воздухѣ 0,025%.“ — Полагаю, что при первоначальной постановкѣ опыта опредѣленіе углекислоты, задерживаемой щелочью, прямо немислимо и поэтому я прямо обратился къ возможности опредѣленія выдѣленнаго изъ  $J_2O_5$  свободного іода помощью титрованія. Такъ какъ въ работѣ Spitta не указываются детали способа Kappicut и Sanford'a, то я рѣшилъ поставить опыты слѣдующимъ образомъ.

Какъ и въ предыдущихъ опытахъ анализъ произ-

водился вначалѣ тѣмъ же способомъ и съ тѣми же приборами и лишь ѣдкая щелочь въ приборѣ Will'я была замѣнена 20-ью куб. сант. титрованнаго  $\frac{1}{10}$  норм. раствора сѣрноватистокислаго натрія, въ который и поглощался выдѣлившійся изъ  $J_2O_5$  свободный іодъ. По окончаніи опыта и продуванія трубки съ  $J_2O_5$  чистымъ, фильтрованнымъ воздухомъ, растворъ  $Na_2S_2O_3$  выливался изъ прибора Will'я въ чистую колбочку, остатки раствора споласкивались туда же дистиллированной водою и растворъ титровался обратно точно установленнымъ  $\frac{1}{10}$  норм. іодомъ въ присутствіи крахмального клейстера. Разница въ титрахъ раствора  $Na_2S_2O_3$  до и послѣ опыта показывала количество поглощеннаго растворомъ іода.

Такъ какъ 1 к. с. окиси углерода при  $O^0$  и 760 mm. выдѣляетъ изъ  $J_2O_5$  — 2,268 mmgr. іода<sup>1)</sup>, то отсюда легко было вычислить опредѣленное опытомъ количество окиси углерода.

Напримѣръ: взято 2,0 к. с. окиси углерода при  $O^0$  и 760 mm. Титръ 20 к. с.  $\frac{1}{10}$  норм. раствора сѣрноватистокислаго натра до опыта = 20 к. с.  $\frac{1}{10}$  норм. раствора іода; послѣ опыта = 19,64 к. с., разница 0,36 к. с. Одинъ куб. сант.  $\frac{1}{10}$  норм.  $Na_2S_2O_3$  (или  $J$ ) равняется 12,7 mmgr. іода, откуда  $0,36 = 4,572$  mmgr. іода. Раздѣливши 4,572 на 2,268, мы получаемъ количество окиси углерода въ куб. сант., въ данномъ случаѣ, круглымъ числомъ, 2 к. сант.

$$\frac{4,572}{2,268} = 2 \dots \dots$$

Результаты опредѣленія окиси углерода помощью

1) Dr. Spitta. Archiv f. Hygiene 1903. „Die Bestimmung kleiner Kohlenoxydmengen in der Luft“.

1) Gautier, Armand: „Sur le dosage de l'oxyde de carbone dilué dans de grandes quantités d'air.“ Comptes Rendus, 1898 г. T. I. стр. 793.

титрования видны из приводимой здѣсь сравнительной таблицы обоихъ методовъ:

Таблица 3. Температура 150° С.

№ № опытовъ.	Кол-во, куб. сант. СО при 0° 760 мм.	Израсходов. к. с. К по мет. Niconx.	Получено СО калориметр.		Разница въ %.	Получено СО титрованиемъ.		Разница въ %.	Примѣчанія.
			въ к. с.	въ %		въ к. с.	въ %		
1	5,31	153,2	5,15	96,98	3,02	5,30	99,84	0,16	
2	3,32	92,1	3,1	93,37	6,63	3,32	100	—	
3	4,72	134,8	4,53	95,97	4,03	4,72	100	—	
4	6,3	182,1	61,3	97,3	2,7	6,3	100	—	
5	4,18	120,0	4,04	96,65	3,35	4,18	100	—	
6	4,6	—	—	—	—	4,6	100	—	
7	4,88	—	—	—	—	5	—	—	} Определено больше на 0,02 к. с.
8	5,7	—	—	—	—	5,69	99,8	0,2	
9	6,2	—	—	—	—	6,2	100	—	
10	8,9	—	—	—	—	9,4	—	+ 0,5 к. с.	} Опрокинута масляная ванна, сильный дымъ, запахъ акролеина.

Изъ приведенной таблицы видно, что опредѣленіе окиси углерода помощью титрования іода, по сравнению съ калориметрическимъ способомъ, даетъ очень хорошіе результаты, если, конечно, не считать опытовъ 1, 7, 8 и 10.

Причину увеличенія выдѣливагося іода въ опытѣ 10-омъ легко объяснить возникновеніемъ отъ пригоранія масла альдегида акролеина, безъ сомнѣнія, какъ всякій альдегидъ, дѣйствовавшаго возстановляющимъ образомъ; неточности же въ опытахъ 1, 7 и 8 я не могъ себѣ объяснить ничѣмъ, такъ какъ соблюдалъ, какъ и во всѣхъ способахъ вообще, всѣ мѣры предосторожности.

Для провѣрки вліянія водорода и метана на точность опредѣленія окиси углерода, въ смѣси съ этими газами, мы поставили опыты тѣмъ же путемъ, что и

раньше, но результаты опыта, т. е. количество выдѣленного іода, опредѣляли только титрованіемъ, какъ болѣе точнымъ, нежели калориметрической, способомъ.

Результаты опытовъ совмѣстнаго съ метаномъ и водородомъ опредѣленія окиси углерода приводятся на прилагаемой таблицѣ 4.

Таблица 4. Температура 150° С.

№ № опытовъ.	Взято для анализовъ въ к. с.			Опредѣлено титрованиемъ окиси углерода		Разница въ %.	Примѣчанія.
	метана.	водорода.	окиси углерода	въ к. с.	въ %.		
1	—	10,4	9,0	9,0	100	—	
2	—	8,4	5,0	4,9	98	—	Не дополучено 2 %.
3	—	10,4	10,6	10,6	100	—	
4	—	15,0	4,8	4,8	100	—	
5	—	6,5	9,0	8,8	97,7	2,3	Не дополучено СО 2,3 %.
6	—	6,4	8,0	8,0	100	—	
7	—	5,6	10,4	10,4	100	—	
8	—	4,9	8,5	8,5	100	—	
9	5,4	4,8	9,2	9,2	100	—	
10	10,2	8,4	6,3	6,3	100	—	
11	3,4	4,9	3,6	3,5	97,2	2,8	Не дополучено 2,8 %.
12	10,0	5,4	2,1	2,2	—	—	Определено больше на 0,1 к. с.
13	6,4	7,2	5,4	5,3	98	2	Не дополучено 2 %.

Изъ приведенныхъ опытовъ очевидно, что метанъ и водородъ дѣйствительно не вліяютъ на точность опредѣленія окиси углерода въ смѣси ея съ этими газами. Хотя въ нѣкоторыхъ опытахъ результаты оказывались и не совсѣмъ точные (то больше, то меньше), но вліяніе на результаты водорода и метана, я думаю, не могло имѣть мѣста, такъ какъ съ подобными маленькими неточностями мы встрѣчались и раньше, при опредѣленіи чистой окиси углерода.

Впрочемъ, если откинуть эти неточные опыты, мы все же можемъ признать правильнымъ положеніе Nicloux, что водородъ и метанъ не имѣютъ вліянія на опредѣленіе окиси углерода въ смѣси ея съ этими газами.

Резюмируя всѣ опытные данныя, полученныя нами относительно метода Nicloux въ его первоисточникѣ и также видоизмѣненія его титрованіемъ, мы можемъ сказать слѣдующее.

1) *Опредѣленіе окиси углерода путемъ вытѣсненія ею свободнаго іода изъ іодноватнаго ангидрида основано на совершенно правильномъ и удачномъ принципѣ, но опредѣленіе результатовъ рекомендованнымъ авторомъ калориметрическимъ способомъ не отличается особенною точностью.*

2) *Больше точный способъ опредѣленія результатовъ анализа — помощью титрованія выдѣливавшегося іода  $\frac{1}{10}$  нормальнымъ растворомъ сѣрноватистокислаго натрія ( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ).*

3) *Метанъ и водородъ въ смѣси съ окисью углерода не вліяютъ на процессъ выдѣленія послѣдней іода изъ іодноватаго ангидрида, такъ какъ при  $t^\circ 150^\circ\text{C}$  не вовлекаются въ реакцію.*

Основываясь на этихъ выводахъ, можно заключить о пригодности метода Nicloux для количественнаго опредѣленія окиси углерода, даже въ смѣси съ метаномъ и водородомъ, но метода, требующаго для своего выполненія большаго вниманія и аккуратности.

Какъ уже упоминалось раньше, нѣкоторые углеводороды, встрѣчающіеся часто рядомъ съ окисью углерода, также какъ и эта послѣдняя, способны раскислять большинство веществъ, взятыхъ для опредѣленія окиси углерода. Это довольно существенное

затрудненіе, входящее почти во всѣ предлагаемые методы, естественно желательно было бы устранить, и, судя по имѣющимся литературнымъ указаніямъ, для этого могъ бы оказать пользу принципъ фракціонированнаго сжиганія газовъ при различныхъ температурахъ.

Этотъ принципъ въ газовомъ анализѣ за послѣднее время обратилъ на себя особое вниманіе и, благодаря работамъ Henry<sup>1)</sup>, Hempel<sup>2)</sup> и Jäger<sup>3)</sup>, былъ съ успѣхомъ будто бы примѣняемъ къ отдѣленію водорода, метана и, отчасти, окиси углерода.

Jäger, напримѣръ, сжигалъ такимъ образомъ водородъ надъ окисью мѣди при  $250^\circ\text{C}$ , а затѣмъ уже, при температурѣ краснаго каленія, и метанъ, выдѣляя его этимъ способомъ изъ смѣси другихъ газовъ,

Д-ръ Spitta<sup>4)</sup>, какъ выше было указано, примѣнивъ этотъ принципъ къ гигиенической методикѣ, изслѣдовалъ температуру сгорания разныхъ газовъ въ своемъ аппаратѣ для опредѣленія малыхъ количествъ окиси углерода въ воздухѣ и вынесъ убѣжденіе, что сжиганіе газовъ при различныхъ температурахъ можетъ быть съ этою цѣлью примѣняемо.

Хотя Харичковъ<sup>5)</sup>, съ другой стороны, своими изслѣдованіями значительно умалываетъ примѣнимость этого принципа для раздѣленія этихъ газовъ, указывая на то, что въ смѣсяхъ температура сжиганія газовъ сильно измѣняется, однако принципъ этотъ, на нашъ взглядъ, заслуживалъ просмотра и провѣрки. Надежды выяснить въ этой области годные для методики опредѣленія окиси углерода въ газовыхъ смѣ-

1—2) Hempel: Gasanalytische Methoden.

3) Zeitschrift für Gasbeleuchtung. 1898 г. стр. 764.

4) Archiv für Hygiene. Band 46. 1903 г.

5) Журналъ Русскаго Физико-Химическаго О-ва. 1902 г. Т. XXXIV. Вып. V.



схъ принципы тѣмъ болѣе умѣстны, что не всѣ окиси металловъ предыдущими авторами были съ этой цѣлью изслѣдованы.

Окисью серебра, напримѣръ, никто для этого не пользовался, а между тѣмъ, отдавая свой кислородъ легко окисляющимся веществамъ при сравнительно низкой и легче поэтому регулируемой температурѣ, она, казалось, наиболѣе будетъ пригодна для раздѣльнаго сжиганія.

Имѣя въ виду сказанное, а также пробные опыты, указывавшіе на полную возможность при невысокой температурѣ (17,5—70° С) точно опредѣлять СО въ смѣси съ чистымъ воздухомъ помощью  $\text{Ag}_2\text{O}$ , я задался далѣе цѣлью опытнымъ путемъ предварительно установить: возможно ли, и при какихъ условіяхъ, воспользоваться вообще принципомъ фракціонированнаго сжиганія для опредѣленія окиси углерода въ газовыхъ смѣсяхъ.

Эти изслѣдованія, если бы оправдались возбужденныя ими надежды, должны были предшествовать выработкѣ опредѣленнаго метода.

Непрел относительно этой возможности говорить, что фракціонированное сжиганіе газовъ могло бы быть примѣнимо въ томъ случаѣ, если бы для удержанія опредѣленной температуры въ теченіе опыта могъ бы быть конструированъ соответствующій приборъ.

Руководясь нашей задачей, мы приступили къ провѣркѣ возможности раздѣленія окиси углерода, метана и водорода изъ смѣси ихъ фракціонированнымъ сжиганіемъ газовъ надъ окисями серебра и мѣди, а также надъ палладіевымъ азбестомъ, къ описанію результатовъ чего я сейчасъ и перехожу.

## Опыты

съ примѣненіемъ фракціонированнаго сжиганія для раздѣленія окиси углерода, метана и водорода между собою.

### I. Раздѣленіе водорода и окиси углерода фракціонированнымъ сжиганіемъ смѣси ихъ надъ окисью серебра.

Для выполненія опыта намъ необходимо было имѣть въ своемъ распоряженіи смѣсь азбеста съ окисью серебра. Съ этою цѣлью окись серебра (фабрики *Merc*) тщательно смѣшивалась на чистой, глянцевиой бумагѣ съ чистымъ же азбестомъ (въ волокнахъ), вслѣдствіе чего получалась мелко-волокнистая масса темно-бураго цвѣта. Приготовленный такимъ образомъ азбестъ помѣщался въ трубку, служившую для сжиганія, причемъ слой азбеста съ  $\text{Ag}_2\text{O}$  въ 4-хъ мѣстахъ переслаивался порошкомъ чистой окиси серебра; заполненная трубка высушивалась въ сушильномъ шкафу при 150°С въ теченіе  $\frac{1}{2}$  часа, послѣ чего помѣщалась въ эксиккаторъ съ сѣрной кислотой и оставлялась здѣсь до опытовъ. Такимъ путемъ мы получали совершенно сухую окись серебра.

Самая трубка, готовая къ употребленію, представляется въ слѣдующемъ видѣ (рис. 6).

Часть А трубки, которая собственно и подвергается высушиванию, состоит изъ капиллярной трубочки *a*, изогнутойъ внизъ концомъ соединяемой съ бюреткой Непрел'я, и расширенной на другомъ концѣ части, набитой азбестомъ съ  $\text{Ag}_2\text{O}$  слѣдующимъ порядкомъ: I—X слои чистаго азбеста (для закладки), II, IV, VI и VIII слои азбеста съ окисью серебра и

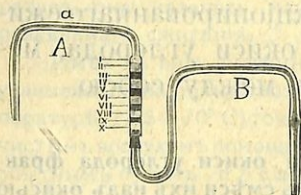


Рис. 6.

III, V, VII и IX слои чистой окиси серебра. Оттянутый конецъ второй части трубки (В) помощью надѣтаго на нее отръзка резиновой трубочки соединяется съ частью А (входя въ расширенный конецъ ея),

послѣ чего трубка для сжиганія готова къ употребленію.

Въ дальнѣйшемъ мы поступали слѣдующимъ образомъ.

Газъ, подлежащій изслѣдованію, набирался въ пипетку Непрел'я, отмѣривался, разбавлялся воздухомъ, объемъ снова отмѣривался и теперь смѣсь газовъ подвергалась анализу.

Самый ходъ анализа газа, состоявшаго изъ окиси углерода и воздуха, я начну съ описанія расположенія частей приборовъ, помѣщенныхъ на прилагаемомъ рисункѣ (7).

Бюретка *a*, въ части *b* которой находится окись углерода и воздухъ, отмѣренные по манометру *b*, соединялась съ трубкой для сожженія *e* (см. рис. 6), которая помѣщалась въ стаканчикъ съ водою и соединялась далѣе съ поглотительнымъ приборомъ *p*, въ двухъ расширенияхъ котораго *г* и *з* находился титрованный растворъ баритовой воды. Часть *з* поглотитель-

наго прибора сверху закрывалась хлоръ-кальціевою трубкой со смѣсью ѣдкаго кали въ кускахъ и хлористаго кальція. Передъ опытомъ баритовая вода въ сосудѣ *p* доводилась до опредѣленной черты, помѣченной на шейкѣ прибора, до которой и доводили всегда взятый объемъ поглотительнаго раствора.

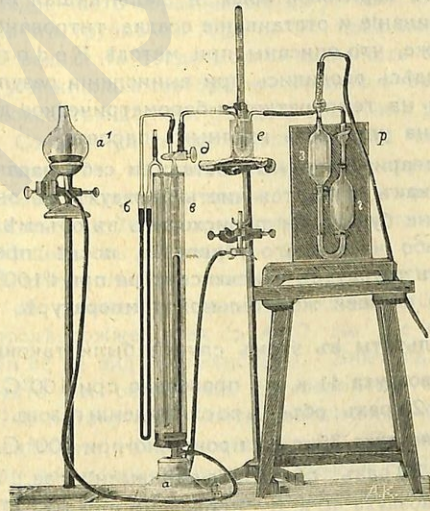


Рис. 7.

Когда всѣ части приборовъ были соединены и вода въ стаканчикѣ достигла желаемой температуры, открывались краны: *d* бюретки Непрел'я и прибора *p* и изъ сосуда съ ртутью *a1* выпускалась ртуть, истечение которой регулировалось зажимомъ; смѣсь окиси углерода съ воздухомъ проходила черезъ трубку *e* съ  $\text{Ag}_2\text{O}$  и окись углерода трансформирова-

лась тамъ въ углекислоту, которая поглощалась  $\text{Ba}(\text{OH})_2$ , въ которой появлялась муть и затѣмъ осадокъ. Скорость проведенія смѣси газовъ во всѣхъ опытахъ была одинакова съ расчетомъ, что 1 литръ газа долженъ былъ пройти черезъ приборъ  $\epsilon$  въ теченіе 3-хъ часовъ.

Титръ баритовой воды и дальнѣйшая его обработка: сливаніе и отстаиваніе осадка, титрованіе и т. д. были тѣ же, что описаны при методѣ F o d o r'a, причемъ и здѣсь вводились при вычисленіи результатовъ поправки на температуру и барометрическое давленіе, а равно на упругость водяныхъ паровъ.

Предварительно мы поставили себѣ задачу выяснить: какъ отнесется чистый воздухъ къ окиси серебра и не будетъ ли происходить въ объемѣ воздуха какого-либо частичнаго убавленія, послѣ проведенія его черезъ трубку съ окисью серебра при  $t^{\circ}100^{\circ}\text{C}$ , какъ возможно высшей желательной температурѣ.

Результаты въ этомъ случаѣ были таковы:

- 1) взято воздуха 41 к. с.; проведено при  $100^{\circ}\text{C}$ . черезъ  $\text{Ag}_2\text{O}$  20 разъ; объемъ по охлажденіи газовъ: 41 к. с.;
- 2) взято воздуха 35 к. с.; проведено при  $100^{\circ}\text{C}$ . черезъ  $\text{Ag}_2\text{O}$  30 разъ; объемъ по охлажденіи газ.: 35 к. с.;
- 3) взято воздуха 40 к. с.; проведено при  $100^{\circ}\text{C}$ . черезъ  $\text{Ag}_2\text{O}$  40 разъ; объемъ по охлажденіи газ.: 40 к. с.

то есть выяснилась полная индифферентность воздуха къ окиси серебра при  $100^{\circ}\text{C}$ .

Установивъ этотъ важный для дальнѣйшаго фактъ, мы уже имѣли возможность перейти къ выясненію тѣхъ условій, при которыхъ возможно было бы наиболѣе успѣшно и скоро опредѣлять окись углерода.

На пути къ этому насъ задерживалъ вопросъ,

вытекавшій изъ сообщенія Gautier<sup>1)</sup>, что окись углерода съ окисью серебра образуетъ углекислое серебро, и такъ какъ разрѣшеніе этого вопроса было связано съ общими цѣлями освѣщенія деталей процесса сжиганія  $\text{CO}$  съ окисью серебра, то мы и приступили къ этому, руководясь слѣдующими соображеніями: если часть образовавшейся углекислоты задерживается въ трубкѣ съ  $\text{Ag}_2\text{O}$  и не показывается баритовою водою, то тогда можно заключать объ образованіи углекислаго серебра, что въ свою очередь необходимо доказать еще хотя бы качественными реакціями на  $\text{CO}_2$ . Съ такимъ то расчетомъ и были поставлены наши опыты, въ которыхъ результаты опредѣлялись титрованною баритовою водою. Объемы газовъ приводились къ  $0^{\circ}$  и 760 mm. давленія и въ такомъ видѣ уже помѣщены въ таблицу на 94 стр.

Изъ этихъ опытовъ видно, что дѣйствительно, несмотря на полное исчезновеніе объема  $\text{O}^{\circ}$  изъ бюретки послѣ сожженія ея съ  $\text{Ag}_2\text{O}$ , мы все же не получали ее въ видѣ углекислоты. Значитъ, часть ея какъ будто бы оставалась въ соединеніи съ окисью серебра, а потому намъ оставалось только качественными реакціями убѣдиться въ этомъ. Съ этою цѣлью мы взяли всѣ порціи азбеста съ окисью серебра, бывшія у насъ въ употребленіи, и, раздѣливъ ихъ на части, произвели слѣдующія качественныя реакціи:

а) серебро помѣщалось въ пробирку съ пробкой и отводной маленькой трубкой, погруженной въ прозрачный растворъ  $\text{Ba}(\text{OH})_2$ , слабо подкрашенный феноль-фталеиномъ и обливалось небольшимъ количествомъ разведенной соляной кислоты.

1) Gautier. "Action de quelques reactifs sur l'oxide de carbone en vue de son dosage dans l'air de villes". Comptes Rendus, 1898 г., стр. 871.

На холоду, а еще скорѣе при нагрѣваніи, выдѣлялся газъ, мутившій и въ концѣ обезцвѣчивавшій растворъ баритовой воды.

Таблица 5. Температура 100° С.

№№ опытовъ	Взятый объемъ чистой окиси углерода при 0° 760 mm въ к. с.	Уменьшеніе изъ общаго съ воздухомъ объема послѣ сожженія и охлажденія прибора въ к. с.	Объемъ определенной углекислоты (resp. CO), высчитанной по Ва(ОН) <sub>2</sub> при 0° и 760 mm въ к. с.
1	18,3	18,3	17,8
2	17,9	17,9	17,25
3	17,8	17,8	17,3
4	17,6	17,6	17,1
5	18,3	18,3	17,8
6	25,6	25,6	24,9
7	20,6	20,6	20,0
8	20,2	20,2	19,6
9	24,2	24,2	23,5
10	20,6	20,6	20,0
11	20,9	20,9	20,2
12	17,8	17,8	17,4
13	20,4	20,4	20,0.

б) Къ другой порціи обработаннаго HCl серебра въ открытой пробиркѣ мы подносили каплю известковой воды, которая тотчасъ дѣлалась бѣлою отъ выдѣлявшагося съ шипѣніемъ газа.

Этихъ двухъ реакцій совершенно было достаточно, чтобы убѣдиться въ присутствіи углекислоты, тѣмъ болѣе, что порціи серебра, не бывшія еще въ употребленіи, не давали реакцій на углекислоту.

Выяснивъ попутно, что при реакціи CO съ Ag<sub>2</sub>O образуется углекислое серебро, мы все же могли идти далѣе по намѣченному пути, такъ какъ намъ важно было лишь знать, можно ли по уменьшенію общаго объема опредѣлять количество окиси углерода.

Чтобы точнѣе провѣрить это на опытѣ, мы дѣлали смѣси окиси углерода съ воздухомъ и брали одну чистую окись углерода. Въ послѣднемъ случаѣ рядомъ опытовъ мы убѣдились, что окись углерода стораеетъ съ Ag<sub>2</sub>O на-цѣло при t 100°. Но этимъ наша задача не исчерпывалась; намъ интересно было знать, сколько нужно было проведеній черезъ трубку съ Ag<sub>2</sub>O, чтобы достигнуть сжиганія того или другого объема CO, для чего мы начали съ максимальнаго проведенія 24 раза, и когда убѣждались путемъ вторичныхъ контрольныхъ опытовъ, что 24-разоваго проведенія газа надъ окисью серебра при 100°С. было достаточно, мы дальнѣйшія порціи газа пробовали сжигать при меньшемъ числѣ проведеній и т. д. Трансформировавшаяся изъ CO углекислота поглощалась прямо щелочью.

Результаты нашихъ наблюденій приведены въ слѣдующей таблицѣ:

Таблица 6. Температура 100° С.

№№ опытовъ.	Взято для анализа		Проведено черезъ трубку съ Ag <sub>2</sub> O разъ:	Оставшій послѣ сожженія и охлажденія объемъ газа, въ к. с.	Определено CO по поглощенію щелочью CO <sub>2</sub> въ к. с.	То же определenie въ %	Разница между взятъ и определеннымъ количествомъ окиси углерода въ %
	окиси углерода въ куб. сант.	общій съ воздухомъ объемъ к. с.					
1	22,9	40,6	24	17,7	22,9	100	—
2	18,0	30,3	24	12,3	18,0	100	—
3	16,4	32,2	20	15,8	16,4	100	—
4	17,1	31,0	20	13,9	17,1	100	—
5	22,6	50,4	20	28,0	22,4	99,1	0,9
6	22,6	45,2	20	22,8	22,4	99,1	0,9.

Если мы подсчитаемъ результаты нашихъ опытовъ, то увидимъ, что въ среднемъ для сжиганія

10 куб. сант. окиси углерода необходимо ее провести при 100° С. через сухую окись серебра 12 разъ или сдѣлать 6 парныхъ проведеній. Если же проводить меньшее число разъ, то можетъ иногда случиться, что окись углерода окислится не вся, какъ видно изъ опытовъ 5 и 6. Это указаніе было нелишне намъ въ дальнѣйшемъ, когда мы работали со смѣсью водорода и окиси углерода, гдѣ послѣ соответствующаго числа проведеній могли, сообразно съ взятымъ объемомъ СО, заканчивать опытъ и охлаждать приборъ.

На основаніи всѣхъ предыдущихъ опытовъ мы могли вывести слѣдующее заключеніе:

1) окись углерода при помощи окиси серебра сжигается при 100°С сполна въ углекислоту;

2) при этомъ часть образовавшейся углекислоты поглощается щелочью, часть образуетъ углекислосое серебро;

3) въ смѣси съ воздухомъ окись углерода можно опредѣлять по уменьшенію общаго объема, поглощая полученную часть углекислоты щелочью.

Такъ какъ наиболѣе близкимъ къ окиси углерода по температурѣ сгорания судя поопытамъ Харичкова<sup>1)</sup>, является водородъ, то мы, установивъ возможность окисленія окиси углерода въ углекислоту помощью Ag<sub>2</sub>O, направили теперь опыты къ опредѣленію наиболѣе низкой температуры, при которой еще сгораетъ водородъ при этихъ условіяхъ.

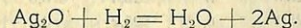
Предварительно поставлены были опыты съ цѣлью выяснить: можно ли руководиться въ данномъ слу-

1) Харичковъ. Дробное сжиганіе водорода, окиси углерода и изопентана. Журн. Русск. Физ.-Хим. О-ва. т. XXIV вып. 5. 1902 г.

чаѣ однимъ уменьшеніемъ насчетъ взятаго объема водорода, или же при этомъ кислородъ воздуха также входитъ въ реакцію.

Послѣднее соображеніе исходило изъ того факта, что нѣкоторыя окиси металловъ при подобныхъ анализахъ являются каталитическими веществами для кислорода воздуха, смѣшаннаго съ анализируемыми газами, отчего соотвѣтственно уменьшается общій объемъ.

Опытами каталитическое дѣйствіе окиси серебра не подтвердилось, а потому въ дальнѣйшихъ опытахъ мы для опредѣленія результатовъ руководствовались вышесказаннымъ положеніемъ, т.-е. каждую убыль объема относили къ водороду. На основаніи предварительныхъ опытовъ мы могли представить себѣ реакцію опредѣленія водорода помощью Ag<sub>2</sub>O слѣдующимъ уравненіемъ:



Это заключеніе насчетъ хода реакціи имѣло ту почву подъ собою, что при долгомъ пропусканіи водорода черезъ окись серебра послѣдняя изъ бурой массы превращалась въ бѣлую, т.-е. происходило, повидимому, восстановленіе окиси серебра въ металлическое Ag.

Опыты съ опредѣленіемъ низшей температуры, при которой еще реагируетъ съ окисью серебра водородъ, явствуютъ изъ таблицы, приводимой на стр. 98.

На основаніи полученныхъ данныхъ можно сдѣлать заключеніе, что низшая предѣльная температура, при которой уже водородъ не реагируетъ съ окисью серебра — 30°С. Тутъ не лишне замѣтить, что чѣмъ ближе къ 1<sup>0</sup> 30° С., тѣмъ медленнѣе идетъ сожженіе водорода.

Установивъ предѣлъ сжиганія водорода, намъ нужно было выяснить, въ видахъ фракціонированнаго сжиганія, при какой минимальной температурѣ еще

окисляется окись углерода помощью окиси серебра въ углекислоту.

Такъ какъ, очевидно, фракціонированное сжиганіе было бы возможно лишь въ томъ случаѣ, если бы

Таблица 7.

№№ опытовъ	t° во время опыта сжиганія водорода.	Взято для опыта водорода въ куб. сант.	Проведено черезъ трубку съ окисью серебра разн.	Оставшія не сожженныя объемы водорода въ к. с.	Сожжено водорода въ к. с.	Примѣчанія.
1	100°	26,5	34	0	26,5	
2	100°	10,0	14	0	10,0	
3	50°	20,8	22	18,2	2,6	
4	35°	26,6	6	26,4	0,2	
5	34°	26,4	6	26,0	0,4	
6	33°	26,0	6	25,4	0,6	
7	32°	25,4	6	25,2	0,2	
8	31°	25,2	6	25,1	0,1	
9	<b>30°</b>	<b>30,0</b>	<b>30,0</b>	<b>30,0</b>	<b>0</b>	} водородъ не сжигается.
10	25°	30,0	30	30,0	0	
11	20°	30,0	30	30,0	0	
12	17½°	25,0	30	25,0	0	
13	17½°	25,0	30	25,0	0	

окись углерода вступала въ реакцію съ Ag<sub>2</sub>O при температурѣ низшей, чѣмъ водородъ, то мы начали опыты въ этомъ направленіи, сжигая окись углерода при t° 30° С. и ниже.

Какъ и раньше въ подобныхъ опытахъ, мы газъ заставляли циркулировать между бюреткой Непреля и поглотительнымъ приборомъ со щелочью (15% NaOH) и результаты опредѣляли по уменьшенію объема.

Результаты этихъ опытовъ собраны въ слѣдующей таблицѣ:

Таблица 8.

№№ опытовъ	Температура, при которой опредѣлялось сжиганіе CO.	Взятый для анализа объемъ окиси углерода въ к. с.	Проведено черезъ трубку съ Ag <sub>2</sub> O разн.	Оставшія после сжиганія и охлажденія объемы въ к. с.	Сожжено изъ взятаго для анализа количества окиси углерода въ куб. сант.	Примѣчанія.
1	30°	31,4	2	26,4	5,0	
2	28°	26,4	2	22,4	4,0	
3	26°	22,4	2	18,9	3,5	
4	25°	32,4	64	0	32,4	} полное сжиганіе CO
5	25°	16,0	18	0	16,0	
6	17,5°	5,4	20	0	5,4	
7	17,5°	10,4	32	0	10,4	
8	17,5°	10,6	34	0	10,6	
9	17,5°	8,9	32	0	8,9	

На 25° С. мы умышленно остановились, чтобы нѣсколько отграничиться, хотя бы на 5° отъ 30-ти, интерваломъ, въ которомъ могутъ быть колебанія температуры.

Къ нашему удовлетворенію окись углерода реагировала довольно успѣшно даже при 17,5° (комнатной температурѣ), обстоятельство очень благоприятствовавшее нашимъ цѣлямъ.

Предьдущими опытами мы установили, что окись углерода окисляется въ углекислоту помощью окиси серебра при такой температурѣ, при которой водородъ уже въ реакцію съ этой окисью не входитъ.

Такимъ образомъ, благодаря этой температурной разницѣ, какъ бы открывается возможность фракціонированнаго отдѣленія этихъ двухъ газовъ, стоящихъ близко другъ къ другу въ отношеніи температуры, при которой начинается процессъ окисленія, къ провѣркѣ чего мы и приступили.

Для того, чтобы имѣлась возможность контролировать результаты опытовъ, мы ставили ихъ слѣдующимъ образомъ: смѣсь газовъ, т. е. окиси углерода, водорода и воздуха, послѣ прохождения ихъ черезъ трубку съ  $\text{Ag}_2\text{O}$  принималась въ приборъ со щелочью. Послѣ того какъ объемъ уже больше не убавлялся, мы, охладивъ приборъ до той температуры, при которой вводили анализируемый газъ въ бюретку, отсчитывали убыль объема и перечисляли его на окись углерода, предполагая, что водородъ при намѣченныхъ нами температурахъ не будетъ сжигаться.

Затѣмъ, установивъ отрицательное давление въ бюреткѣ, мы разнимали трубку съ  $\text{Ag}_2\text{O}$  и поглотительнымъ приборомъ, вслѣдствие чего воздухъ устремлялся въ бюретку, увлекая за собою тѣ частицы анализируемыхъ газовъ, какія могли оставаться въ трубкѣ. Послѣ этого, вновь отсчитывъ объемъ по манометру, мы переводили газъ въ пипетку для взрыва, пропускали искру, охлаждали приборъ и вводили газъ назадъ въ бюретку Гемпеля, гдѣ снова отсчитывали объемъ. Убавленіе объема послѣ взрыва (въ куб. сантим.), умноженное на  $\frac{2}{3}$ , давало намъ содержаніе чистаго водорода. Допуская, что если мы начнемъ сжигать смѣсь обихъ газовъ при  $t^0$   $25^0$  С., то водородъ, начинающій окисляться при  $t^0$  выше  $30^0$  С, въ реакцію не будетъ вовлеченъ, а будетъ сжигаться лишь окись углерода, почему и поставили опыты сначала при этой температурѣ.

Результаты видны изъ таблицы на стр. 101.

Какъ выяснилось изъ опытовъ, фракціонированное сжиганіе водорода и окись углерода при  $t^0$   $25^0$  С. помощью окиси серебра, не дало положительныхъ результатовъ. Часть водорода, вопреки предположе-

Таблица 9.

№ № опытовъ.	Взвѣ для анализа куб. сантим.		Общій объемъ окиси углерода, водорода и воздуха, прошедшаго черезъ трубку съ $\text{Ag}_2\text{O}$ и отпреципитированнаго въ к. с.				Уменьшеніи объема газъ съ $\text{Ag}_2\text{O}$ и отпреципитированнаго въ к. с.				Результаты анализа:				Контроль оставшагося въ бюреткѣ газа на содержаніе водорода.				Температура $25^0$ С.
	окиси углерода.	водорода.	Объемъ послѣ сжиганія съ $\text{Ag}_2\text{O}$ и лорью въ к. с.	Убыль объема, пересчитанная на окись углерода.	Разница во взвѣтахъ окиси углерода.	Прибавъ къ оставшемуся отъ сжиганія объему воздуха; объемъ въ к. с.	Почвъ взрыва въ пипеткѣ объема оставшагося газа въ к. с.	Убыль объема послѣ взрыва въ к. с.	Пересчетъ умноженнаго на $\frac{2}{3}$ убыли на водородъ.	Разница между взвѣтами въ анализѣ и оставшимся водо- и лорью въ к. с.	Разница общаго результата анализа.	Почвъ взрыва въ пипеткѣ объема оставшагося газа въ к. с.	Убыль объема послѣ взрыва въ к. с.	Пересчетъ умноженнаго на $\frac{2}{3}$ убыли на водородъ.	Разница между взвѣтами въ анализѣ и оставшимся водо- и лорью въ к. с.	Разница общаго результата анализа.			
1	10,3	10,2	48,7	10	38	10,7	+ 0,4	50,2	35,5	14,7	9,8	— 0,4	—	—	—	—			
2	11,2	10,3	37,4	28	25,2	12,2	+ 1,0	44,4	30,5	13,9	9,3	— 1,0	—	—	—				
3	12,5	13,2	50,2	20	35,6	14,6	+ 2,1	61,3	44,6	16,7	11,1	— 2,1	—	—	—				
4	12,8	14,15	47,0	22	31,4	15,6	+ 2,8	57,3	40,4	16,9	11,26	— 2,89	+ 0,09*	—	—				

\*) Остаток  $\frac{1}{100}$  какъ долей на бюреткѣ считанъ приблизительно.

ніямъ, все таки сжигалась. Привода объясненія этому явленію въ дальнѣйшемъ, мы имѣли, основываясь на способности окиси углерода сжигаться при 17,5° С., возможность, хотя и послѣднюю, воспользоваться этими условіями, почему и рѣшили провести опыты фракціонированнаго сжиганія водорода и окиси углерода при температурѣ 17,5° С.

Результаты видны изъ помѣщенной на стр. 103 таблицы, въ которой я привожу лишь окончательныя данныя анализа, минуя вычисления и данныя контроля водорода, которыя остаются тѣми же, что и въ только что приведенной таблицѣ результатовъ фракціонированнаго сжиганія при 25° С.

Какъ видно изъ таблицы на стр. 103, мы не могли достигнуть положительныхъ результатовъ, несмотря на то, что въ началѣ опытовъ фракціонированіе удавалось (опыты 1, 2 и 3). Между прочимъ въ тѣхъ опытахъ, гдѣ результаты неудовлетворительны (съ 4 по 9), я замѣтилъ нѣкоторое повышеніе температуры воды, окружающей трубку съ окисью серебра. Это обстоятельство, стоящее въ связи съ неудачами при фракціонированномъ сжиганіи, сдѣланномъ раньше (25° С), позволяетъ намъ ближе подойти къ причинамъ, вызывающимъ препятствіе къ сжиганію.

Во время опытовъ мы отсчитывали, строго говоря, t° находящейся въ стаканчикѣ воды по термометру, въ нее погруженному, но заключать отсюда, что наблюдаемая нами t° была и внутри самой трубки съ Ag<sub>2</sub>O, было бы неправильно, тѣмъ болѣе, что температуру эту непосредственно опредѣлить мы не могли. Что температура была въ трубкѣ съ Ag<sub>2</sub>O выше — подтвержденіемъ этого могли служить мои послѣднія наблюденія надъ поднятіемъ температуры воды, окружавшей

Таблица 10.

№ опы- товъ.	Взято для ана- лиза въ к. с.		Проверено че- резъ трубку съ Ag <sub>2</sub> O раз- разъ.	Объемъ, убавившійся послѣ сже- гания Ag <sub>2</sub> O и про- веденія на пелюль, пе- реиспеленный на ок. угле- рода въ к. с.	Разница между пер- воначаль- нымъ объ- емомъ СО и объемомъ послѣ сже- гания въ к. с.	Определено водорода по- слѣ ана- лиза по мо- щью вспышки въ куб. сант.	Разница между перво- начальнымъ объемомъ водо- рода и объемомъ его послѣ принятнаго опредѣленія въ к. с.	Примѣчанія.
	окиси угле- рода.	водо- рода.						
1	10,4	10,0	34	10,4	0	10,0	0	Сгорѣла часть водорода.
2	6,4	10,2	24	6,4	0	10,2	0	
3	5,8	9,6	22	5,8	0	9,6	0	
4	6,7	7,8	32	7,0*	+ 0,3	7,5	- 0,3	
5	5,5	9,9	16	5,9	+ 0,4	9,5	- 0,4	
6	5,4	7,8	16	6,0	+ 0,6	7,2	- 0,6	
7	8,8	11,2	28	9,0	+ 0,2	11,0	- 0,2	
8	7,4	10,5	28	7,9	+ 0,5	10,0	- 0,5	
9	8,5	8,4	24	8,8	+ 0,3	8,1	- 0,3	

Температура 17,5° С.



трубку съ окисью серебра. Я уже говорилъ, что, проводя газы черезъ трубку съ  $\text{Ag}_2\text{O}$  при  $t^0$  воды  $17,5^0$  С. я, въ неудачныхъ опытахъ, замѣчалъ повыше-  
 ніе  $t^0$  до  $20-21^0$  С, такъ что приходилось охлаждать  
 воду опять до  $17,5^0$  С. Стоявшій рядомъ комнат-  
 ный, провѣренный термометръ не показывалъ въ это  
 время какого-либо увеличенія температуры окружаю-  
 щаго воздуха, и отсюда было ясно, что вода въ стака-  
 нчикѣ получала тепло отъ трубки съ  $\text{Ag}_2\text{O}$ . Полагая,  
 что въ стаканчикѣ находилось 100 к. с. воды и  
 температура ея повысилась на  $2,5^0$ , то и тогда нужно  
 было для этого 250 малыхъ калорій тепла. Если эти  
 250 калорій были отданы трубкой съ  $\text{Ag}_2\text{O}$  окру-  
 жающей водѣ, то, значитъ, температура внутри самой  
 трубки была, безъ сомнѣнія, значительно выше. Изъ  
 элементарной химіи извѣстно, что при взаимодействіи  
 двухъ веществъ возникаетъ нѣкоторое количество  
 тепла, вполне достаточнаго, чтобы вызвать полную  
 реакцію и развить необходимую для этого дальнѣй-  
 шую теплоту.

Аналогично, повидимому, этому дѣло обстояло и  
 у насъ: наступленіе взаимодействія окиси углерода  
 съ окисью серебра начинается при низкой темпера-  
 турѣ ( $17,5^0, 25^0$  С), но затѣмъ, вслѣдствіе этого взаимо-  
 дѣйствія, температура повышается и доходитъ до той,  
 при которой вовлекается въ реакцію и водородъ. —  
 обстоятельство, представляющее серьезное препятствіе  
 для фракціонированнаго раздѣленія этихъ газовъ  
 Кромѣ того въ опытѣ 6-омъ я повелъ газъ слишкомъ  
 скоро и это сказалося на результатахъ: вода, окружаю-  
 щая трубку, показывала  $21^0$  С вмѣсто  $17,5^0$  и водорода  
 сожглося 0,6 к. с., т.-е. больше чѣмъ въ другихъ  
 опытахъ; ясно, что быстрое проведеніе газа ускорило  
 наступленіе реакціи между  $\text{Ag}_2\text{O}$  и водородомъ и отъ

сильнаго тока газовъ температура повысилась болѣе,  
 чѣмъ въ другихъ опытахъ.

При  $t^0$  ниже  $17,5^0$  С я не рѣшился испытывать  
 окисляющую способность окиси углерода, не видя  
 въ этомъ никакой практической пользы, такъ какъ  
 для сожженія 1 к. с. потребовалось бы, быть можетъ,  
 20 или 30 проведеній.

Эти данныя, какъ самопроизвольное повышеніе  
 температуры внутри трубки для сжиганія, такъ и за-  
 висимость результатовъ отъ быстроты проведенія  
 тока газа черезъ трубку съ  $\text{Ag}_2\text{O}$ , не поддающіяся пря-  
 мому контролю, заставляютъ насъ отказаться отъ воз-  
 можности опредѣленія окиси углерода, въ смѣси съ  
 водородомъ, путемъ фракціонированнаго раздѣленія  
 ихъ помощью окиси серебра.

Слѣдовательно реальные результаты всѣхъ на-  
 шихъ опытовъ сжиганія окиси углерода надъ окисью  
 серебра можно резюмировать слѣдующимъ образомъ.

*Хотя окись углерода и водородъ, каждый въ  
 отдѣльности, обладаютъ способностью сжигаться  
 помощью окиси серебра при значительно разныхъ  
 температурахъ, тѣмъ не менѣе фракціонированный  
 способъ раздѣленія этихъ газовъ между собою прак-  
 тически невыполнимъ вслѣдствіе условій, не завися-  
 щихъ отъ изслѣдователя: а) повышенія во время  
 сжиганія газовъ температуры въ трубкѣ съ окисью  
 серебра, имѣющее мѣсто даже при  $17,5^0$  С, до той  
 температуры, при которой вовлекается въ реакцію  
 водородъ, и б) зависимости результатовъ отъ ско-  
 рости проведенія газовой смѣси черезъ приборъ для  
 сожженія, фактора очень трудно регулируемаго.*

Въ виду выяснившихся условій непримѣнимости  
 окиси серебра для цѣлей фракціонированнаго сжига-

нія окиси углерода и водорода мы не производили уже опытовъ съ метаномъ, какъ совершенно без-  
полезныхъ.

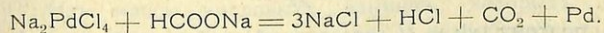
## II. Раздѣленія водорода, метана и окиси углерода фракціонированнымъ сжиганіемъ смѣси ихъ съ воздухомъ надъ палладіевымъ азбестомъ.

Такъ какъ изъ предыдущаго выяснилась непримѣнимость окиси серебра для фракціонированнаго раздѣленія окиси углерода и водорода, то мы въ дальнѣйшемъ обратились къ выясненію вопроса о возможности воспользоваться въ тѣхъ же цѣляхъ палладіевымъ азбестомъ. Эта возможность, судя по литературнымъ даннымъ, была уже использована для техническихъ цѣлей и Treadwell<sup>1)</sup>, на примѣръ, въ своемъ учебникѣ прямо указываетъ на палладіевый азбестъ, помощью котораго можно раздѣлять смѣси окиси углерода, водорода и метана. Но считаясь съ тѣмъ, что результаты технического газоваго анализа не претендуютъ всегда на особенную точность, а съ другой стороны, принимая во вниманіе разнорѣчивость показаній относительно температуры сгорания при этомъ способѣ окиси углерода и водорода, откуда снова могутъ простекать практическія ошибки, намъ необходимо было болѣе подробно разобратъ въ условіяхъ, сопровождающихъ производство опредѣленія окиси углерода сжиганіемъ ея надъ палладіевымъ азбестомъ, почему мы и поставили себѣ задачу путемъ опытовъ выяснить: 1) при какихъ тем-

пературныхъ условіяхъ происходитъ сгораніе водорода, 2) при какой температурѣ начинается сгораніе надъ палладіемъ окиси углерода, а также метана, 3) возможно ли, руководясь полученными данными, воспользоваться палладіемъ для точнаго раздѣленія этихъ трехъ газовъ между собою.

Слѣдую этой программѣ, мы приступили къ опытамъ, для выполненія которыхъ нами былъ выписанъ въ готовомъ видѣ палладіевый азбестъ отъ фирмы Franz Hegershoff, Leipzig. Считаю здѣсь не лишнимъ упомянуть о способѣ приготовления такого азбеста, заимствуя описаніе изъ учебника аналитической химіи Treadwell'я.

Растворяютъ 3 грамма хлористаго палладій-натрія въ возможно маломъ количествѣ воды, прибавляютъ 3 к. с. насыщеннаго на холоду раствора муравьинокислаго натрія и соды до сильно-щелочной реакціи, затѣмъ 1 граммъ длинныхъ волоконъ мягкаго азбеста, которыя всасываютъ всю жидкость. Волокна, пропитанныя жидкостью, сушатъ на водяной банѣ, причемъ на азбестъ равномерно выдѣляется черный, мелко раздробленный палладій:



Соляная кислота нейтрализуется прибавленіемъ углекислаго натрія.

Въ кислотъ растворѣ муравьиная кислота едва ли дѣйствуетъ возстановляюще на хлористый палладій.

Послѣ полной просушки на водяной банѣ массу размягчаютъ теплой водой, палладіевый азбестъ пе-

1) Treadwell. Курсъ аналитической химіи, часть II.

реносятъ на воронку и промываютъ теплой водой до удаленія приставшихъ къ нему солей. Массу затѣмъ сушатъ и сохраняютъ въ хорошо закрывающейся бутылкѣ.

Имѣвшійся въ нашемъ распоряженіи палладіевый азбестъ помѣщался въ U-образную трубку, которая погружалась, смотря по надобности, или въ водяную ( $100^{\circ}$  C), масляную ( $150$ — $200^{\circ}$  C), или песочную ( $200$ — $300^{\circ}$  C) ванны.

Итакъ, прежде всего мы приступили къ опредѣленію наименьшей  $t^{\circ}$ , при которой начинается сгораніе надъ палладіемъ водорода.

Способъ опредѣленія водорода сжиганіемъ его надъ палладіемъ былъ выработанъ Cl. Wincle'ромъ<sup>1)</sup> и состоялъ въ томъ, что смѣсь водорода и воздуха, пропущенная черезъ слабо накалиный палладіевый азбестъ, количественно сгораетъ въ воду. Вычисленіе результатовъ анализа основано на уменьшеніи объема, такъ какъ при сгораніи двухъ объемовъ водорода исчезаютъ 3 объема газа и при сгораніи 1 объема водорода —  $\frac{3}{2}$  объема газа. Поэтому сжатіе равно  $\frac{3}{2}$  объема сгорѣвшаго водорода. Если сжатіе обозначить черезъ  $vc$ , объемъ водорода — черезъ  $vh$ , то

$$vc = \frac{3}{2} vh$$

и поэтому  $vh = \frac{2}{3} vc$ , т. е.  $\frac{2}{3}$  убыли объема составляютъ чистый водородъ. Нами водородъ опредѣлялся тѣмъ же путемъ съ тою только разницею, что трубку, содержащую Pd, мы предварительно не нагревали. Нагреваніе было совершенно излишне въ

1) Hempel. Gasanalytische Methoden.

виду слѣдующаго: когда мы, набравъ въ бюретку смѣсь водорода и воздуха, соединили ее съ трубкой, содержащей Pd — азбестъ, а послѣднюю въ свою очередь съ сосудомъ, содержащимъ ртуть (по принципу поглотительнаго прибора Drehschmidt'a), и пропускали смѣсь газовъ, мы замѣтили, что первые же слѣды водорода вызывали накаливаніе той части азбеста съ палладіемъ, который лежалъ въ передней части трубки, противъ тока газа.

Это накаливаніе было настолько сильно, что трубку нужно было даже охлаждать, и послѣ одного проведенія черезъ Pd водорода послѣдній сгоралъ въ воду полностью. Въ соотвѣтствіи съ нашими наблюденіями находятся указанія Hempel'я<sup>1)</sup>, что для полнаго сжиганія водорода достаточно однократное проведеніе водорода черезъ палладіевый азбестъ при обыкновенной  $t^{\circ}$ .

Харичковъ<sup>2)</sup>, однако, сообщаетъ, что  $t^{\circ}$  сжиганія водорода помощью палладіеваго азбеста —  $80^{\circ}$  C. На основаніи опытныхъ данныхъ, мною полученныхъ, можно скорѣе всего согласиться съ указаніями Hempel'я, что водородъ количественно сгораетъ въ воду помощью палладіеваго азбеста безъ предварительнаго подогреванія послѣдняго.

Изь массы числовыхъ данныхъ, которыхъ я здѣсь не привожу изъ-за сходства и однообразія ихъ, я укажу лишь на одинъ примѣръ изъ опытовъ опредѣленія водорода: взято водорода 6 к. с., объемъ съ прибавленнымъ воздухомъ 75,4 к. с.

1) Hempel. Gasanalytische Methoden.

2) Журналъ Русскаго Физико-Химическаго Общ. Т. XXXIV. Вып. V.

Послѣ проведенія газовой смѣси надѣ палладіевымъ азбестомъ и охлажденія ея, новый объемъ = 66,4 к. с.

Убыль изъ объема 9 к. с., умноженная на  $\frac{2}{3}$ , даетъ намъ представленіе о количествѣ сожженного водорода, въ данномъ случаѣ 6 к. с., каковыя и были взяты для анализа.

Послѣ того какъ опыты съ опредѣленіемъ водорода были закончены, мы перешли къ опредѣленію  $t^0$ , при которой начинаютъ сжигаться окись углерода и метанъ.

Какъ тотъ, такъ и другой газъ послѣ сожженія образуетъ углекислоту, по которой и возможно опредѣлять количество ихъ.

Постановка опытовъ для опредѣленія  $t^0$  сжиганія окиси углерода и метана была такова: отмѣренные объемы окиси углерода (или метана), смѣшанные съ воздухомъ находились въ бюреткѣ для анализа газовъ. Эта бюретка соединялась съ U-образной трубкой, содержащей палладіевый азбестъ и помѣщаемой въ ванну (смотря по требующейся температурѣ: въ водяную, масляную или песочную). Газъ, прошедшій черезъ трубку съ палладіевымъ азбестомъ, принимался на ртуть поглотительнаго прибора, откуда опять переводился въ бюретку, гдѣ газъ охлаждался и объемъ его отсчитывался. Отмѣтивъ теперь объемъ, мы черезъ боковой отростокъ поглотительнаго прибора вводили туда сверхъ ртути щелочь, на которую и переводили охлажденный объемъ газа. Понятно, что трубка съ палладіевымъ азбестомъ тоже охлаждалась помѣщеніемъ ея въ стаканчикъ съ холодною водою. Поглотивъ образовавшуюся углекислоту щелочью, мы вновь переводили его въ бюретку, замѣчали объемъ и опять проводили на

щелочь, дѣлая это до тѣхъ поръ, пока объемъ уже не измѣнялся, т. е. пока не поглотится вся углекислота. Разница между объемами послѣ сожженія газа и послѣ поглощенія углекислоты давала намъ количество опредѣленной окиси углерода (или метана).

Результаты этихъ опредѣленій видны изъ слѣдующихъ таблицъ А и В:

Таблица А.

Опредѣленіе температуры, при которой начинается сжиганіе окиси углерода.

№ опыта.	Температура, при которой произошли опредѣленіе.	Объемы:		Объемъ послѣ сжиганія газовой и охлажденія прибора въ к. с.	Убыль объема послѣ сжиганія и охлажденія въ к. с.	Объемъ послѣ проведенія оставшаго послѣ сожженія газа на щелочь въ к. с.	Убыль объема послѣ проведенія на щелочь, пересчитываемая на окись углерода въ к. с.	Опредѣленіе CO <sub>2</sub> (resp. CO) въ %.	Однократное проведеніе черезъ Pd.
		взятой для опытовъ окиси углерода въ к. с.	общій вмѣстѣ съ воздухомъ въ к. с.						
1	15° С.	4,55	64,8	64,8	0	64,8	0	—	
2	30°		Т ъ	же	о	б ъ	е м ѡ.		
3	50°		"	"	"	"	"		
4	80°		"	"	"	"	"		
5	100°		"	"	"	"	"		
6	110°		"	"	"	"	"		
7	115°		"	"	"	"	"		
8	120°	<b>4,55</b>	<b>64,8</b>	<b>62,8</b>	<b>2,0</b>	<b>58,8</b>	<b>4,0</b>	<b>87,8%</b>	
9	120°	4,93	65,2	63,1	2,1	58,8	4,3	87,2%	
10	160°	4,55	64,8	62,6	2,2	58,2	4,4	93,4%	
11	240°	4,50	64,7	61,8	2,9	57,3	4,50	100%.	

Изъ приведенной таблицы видно, что окись углерода помощью палладіеваго азбеста начинаетъ сжигаться при 120° С. Не лишнимъ будетъ, думаю, привести здѣсь указанія нѣкоторыхъ авторовъ на температуру, при которой начинается горѣніе окиси углерода

надъ палладіемъ. Такъ Spitt'a<sup>1)</sup> помощьюъ своего прибора опредѣлилъ эту  $t^0$  въ  $125^0$  С., а Харичковъ  $290^0$  С. Съ послѣднимъ трудно согласиться, такъ какъ судя по описанію Харичкова, опыты его были поставлены такъ же какъ мои, а въ моихъ опытахъ, какъ видно изъ таблицы, окись углерода при  $160^0$  С сгораетъ въ количествѣ 93,4%, а при  $240^0$  С — вся сполна (100%).

Для опредѣленія температуры, при которой начинается сжигаться метанъ, мы ставили опыты такъ же, какъ при опредѣленіи  $t^0$  сгорания окиси углерода.

Результаты видно изъ таблицы В.

Таблица В.

Опредѣленіе температуры, при которой начинается сжиганіе метана.

№ № опытовъ.	Температура при которой производилось опредѣленіе.	Объемы:		Объемъ послѣ сжиганія газовъ и охлажденія прибора въ к. с.	Убыль объема послѣ сжиганія и охлажденія прибора въ к. с.	Объемъ послѣ проведенія на щелочъ оставшаго послѣ сжиганія газа въ к. с.	Убыль объема послѣ проведенія на щелочъ, пересчитанная на металлъ въ к. с.	Определено $CO_2$ (resp. $CH_4$ ) въ %.
		взято для опыта метана въ к. с.	общій объемъ въ воздухомъ въ к. с.					
1	$15^0$ С.	5,8	66,25	66,25	0	66,25	0	—
2	$30^0$		Т	ж	е	о	бъ	е
3	$60^0$		"	"	"	"	"	"
4	$80^0$		"	"	"	"	"	"
5	$100^0$		"	"	"	"	"	"
6	$130^0$		"	"	"	"	"	"
7	$140^0$		"	"	"	"	"	"
8	$145^0$		"	"	"	"	"	"
9	$150^0$	5,8	66,25	65,8	0,45	65,6	0,2	3,4%

Однократное проведеніе газа черезъ Pd.

Изъ опытовъ мы видимъ, что температура, при которой начинается сжиганіе метана помощьюъ палладіевого азбеста —  $150^0$  С.

Предшествующіе опыты показали, что при проведеніи первыхъ порцій водорода черезъ палладіевый азбестъ возникаетъ такъ много тепла, что азбестъ накаливается самъ собою, безъ предварительнаго подогреванія его, и вслѣдствіе этого остальной водородъ проходитъ уже черезъ раскаленный палладій, чѣмъ и вызывается полное сжиганіе его.

Разъ это такъ, то въ дальнѣйшемъ возникаетъ вопросъ слѣдующаго свойства: если мы возьмемъ смѣсь окиси углерода и водорода, то не будетъ-ли, при проведеніи этой смѣси черезъ палладіевый азбестъ, происходить сжиганіе окиси углерода насчетъ того тепла, которое развивается при взаимодействіи водорода и палладія уже при обыкновенной температурѣ. Если бы это происходило, то раздѣленіе этихъ двухъ газовъ даже при условіи ихъ одновременнаго сгорания, конечно не было бы затруднительно, такъ какъ окись углерода могла бы опредѣляться по углекислотѣ и не требовалось бы нагрѣванія трубки съ палладіевымъ азбестомъ. Исходя изъ этихъ соображеній мы и поставили опыты совмѣстнаго сжиганія водорода и окиси углерода, причемъ результаты наши высчитывались слѣдующимъ образомъ: окись углерода, для превращенія ея въ углекислоту, требуетъ для одного своего объема  $1/2$  объема кислорода и продуцируетъ изъ одного объема такой же объемъ углекислоты. Убыль на водородъ, изъ общаго объема, будетъ равна  $3/2$  взятаго въ анализъ объема водорода, откуда  $2/3$  этой убыли представятъ количество чистаго водорода. Если объемъ окиси углерода обозначимъ  $V_k$ , объемъ водорода  $V_p$ , объемъ образовавшейся углекислоты черезъ

1) Dr. Spitta Archiv für Hygiene. 1903 г.

$V_n$  и величину сжатія общаго объема черезъ  $V_m$ , то результаты мы можемъ высчитать по слѣдующей формуль:

$$V_m = \frac{1}{2} \text{ объема } V_k + \frac{3}{2} \text{ объема } V_p.$$

$$V_k = V_n.$$

$$V_p = (V_m - \frac{1}{2} \text{ объема } V_n) \times \frac{2}{3}.$$

Привожу для примѣра вычисленіе результатовъ одного изъ опытовъ:

взято для анализа водорода . . . . . 5,4 к. с. ( $V_p$ ).

" " " " окиси углерода . . . . . 3,6 " " ( $V_k$ ).

Убыль объема до проведенія газа на щелочь . . . . . 9,9 " " ( $V_m$ ).

Опредѣлено образовавшейся углекислоты . . . . . 3,6 " " ( $V_n$ ),

отсюда:

$$\text{общая убыль } 9,9 (V_m) = \frac{3,6}{2} + \frac{5,4 \times 3}{2} = 1,8 + 8,1;$$

количество окиси углерода 3,6 ( $V_k$ ) = 3,6 ( $V_n$ ),

" водорода 5,4 ( $V_p$ ) =  $(9,9 - 1,8) \times \frac{2}{3}$ .

Результаты опытовъ видны изъ таблицы С на стр. 115.

Опыты, такимъ образомъ, показали, что окись углерода во взятыхъ нами количествахъ сжигалась сполна. Но это обстоятельство, какъ я уже говорилъ раньше, не имѣло значенія при раздѣленіи только водорода и окиси углерода.

Но если бы тѣ же результаты получались при проведеніи черезъ Pd-азбестъ смѣси водорода и метана, то фракціонированному сжиганію было бы поставлено серьезное препятствіе.

Въ виду этого мы поставили опыты совмѣстнаго сжиганія водорода и метана.

Таблица С.

№№ опытовъ	Взято для анализа	окиси углерода въ к. с.		водорода въ к. с.	$V_k$	$V_p$	Общая убыль объема по сжиганію и охлажденію приборовъ въ к. с.	Общая убыль объема по сжиганію оставшихся газовъ, вытѣсн. изъ незахлѣпнутой, въ к. с.	Объемъ по сжиганію оставшихся газовъ, вытѣсн. изъ незахлѣпнутой, въ к. с.	Объемъ по сжиганію оставшихся газовъ, вытѣсн. изъ незахлѣпнутой, въ к. с.	Убыль по сжиганію на щелочь въ куб. сант., пересч. на литръ по сжиганію на щелочь въ к. с.	Сжатая на образующее $CO_2$ изъ $CO$ въ к. с.	Разница между общей убылью по сжиганію и сжатіемъ для образования $CO_2$ въ к. с.	Определено по сжиганію водорода въ к. с. $V_p$ .	Сожжено окиси углерода въ к. с. $V_k$ .	Сожжено водорода въ к. с. $V_p$ .	Примѣчанія	
		3,6	5,4															
1	3,6	5,4					9,9	50,3	3,6	1,8	8,1	5,4	3,6	5,4				
2	4,0	6,2					11,3	56,0	4,0	2,0	9,3	6,2	4,0	6,2				
3	6,5	2,3					6,7	56,0	6,5	3,25	3,45	2,3	6,5	2,3				

Однократное проведеніе газа  
Трубка съ Pd не нагревается предварительно.

Оставляя для определения водорода, по сжатию  
общаго объема, тѣ же объясненія, что приведены при  
описаніи опытовъ сжиганія смѣси водорода и окиси  
углерода, я позволю себѣ указать лишь на способъ  
вычисленія метана по полученной при сожженіи его  
углекислотѣ. Такъ какъ 1 объемъ метана, продуци-  
руя 1 объемъ CO<sub>2</sub>, требуетъ для этого 2 объема ки-  
слорода, то сжатіе общаго объема на метанъ будетъ  
равняться двойному объему его.

Если, слѣдовательно, теперь примѣнять по преды-  
дущему формулы для вычисленія анализовъ, то онѣ  
представятся въ такомъ видѣ.

Объемъ метана обозначимъ Vv, объемъ водорода  
Vp, объемъ образовавшейся углекислоты Vn и величину  
общаго сжатія объема Vm, то будемъ имѣть:

$$\begin{aligned} Vm &= 2 \text{ объема } Vn + \frac{3}{2} \text{ объема } Vp. \\ Vv &= Vn. \\ Vp &= \frac{2(Vm - 2 Vn)}{3}. \end{aligned}$$

Примѣръ :

- Взято для анализа метана . . . . . 5,8 к. с. (Vv).
- " " " водорода . . . . . 8,0 " " (Vp).
- Величина сжатія общаго объема . . . 14,8 " " (Vm).
- Объемъ образовавшейся углекислоты 1,4 " " (Vn).

Величина сжатія:

$$Vm = 1,4 \times 2 = 2,8 (2 Vn) + \frac{8 \times 3}{2} = 12 (\frac{3}{2} Vp) = 14,8.$$

Колич. метана Vv = 1,4 (Vn).

$$Vp = \frac{2[14,8 (Vm) - 2,8 (2 Vn)]}{3} = 8.$$

Постановка опытовъ была та же, что и въ опытахъ  
совмѣстнаго сжиганія водорода и окиси углерода.

Результаты получены слѣдующіе (Таблица D.):

Таблица D.

№№ опы- товъ.	Взято для опыта	Взято для опыта				Результаты опыта:			Примѣчанія.			
		опы- товъ.	ме- та- на въ к. с. Vv.	во- до- рода въ к. с. Vp.	ме- та- на въ к. с. Vn.	Со- сѣ- жено	ме- жо- жено	Со- сѣ- жено				
1	4,8	5,3	70,7	62,8	7,9	62,8	0	0	5,26	5,26	Медленное проведеніе газа.	
2	6,7	8,0	75,45	63,45	12,0	63,45	0	0	8	8	Медленное проведеніе газа.	
3	5,1	4,5	70,0	62,95	7,05	62,8	0,15	3	4,5	4,5	Усиленный токъ газа.	
4	5,8	8,0	74,25	59,45	14,8	58,0	1,4	25	8,9	8	Очень быстрое проведеніе газа; сильное накаливаніе палладиі.	

Въ опытахъ 1 и 2 я проводилъ газъ очень медленнымъ токомъ такъ, что чуть замѣтна была накаленная точка въ палладіевомъ азбестѣ. При этомъ, какъ видно, метанъ не сжигался; при опытѣ 3 и особенно 4-омъ я умышленно повелъ газъ настолько быстро, что передняя часть палладіеваго азбеста, обращенная къ току газа, ярко накалилась и въ результатѣ въ опытѣ 3-ьемъ сожглось таки 3% и въ 4-омъ 25% метана.

Эти опыты, какъ и предшествующіе съ окисью углерода, позволяютъ намъ сдѣлать слѣдующее предположеніе о причинахъ сгорания окиси углерода и метана въ смѣси съ водородомъ.

Водородъ, входя во взаимодействіе съ палладіемъ, развиваетъ большое количество тепла и температура внутри трубки видимо выше 120° С., такъ какъ въ смѣси водорода и окиси углерода, которая начинаетъ сжигаться при 120° С., послѣдняя тоже сжигается.

Но изъ опытовъ было видно, что для полного сжожения окиси углерода необходимо t° въ 240° и потому съ вѣроятностью можно сказать, что температура внутри трубки при проведеніи черезъ палладіевый азбестъ водорода во всякомъ случаѣ не меньше 240° С., чѣмъ и вызывается полное сжиганіе окиси углерода, метанъ-же при этихъ условіяхъ не сгораетъ. Усиливая теперь токъ газа и увеличивая такимъ образомъ, вслѣдствіе большого накаливанія, температуру, мы вовлекаемъ въ реакцію и метанъ; отсюда естественно допустить, что метанъ на самомъ дѣлѣ сгораетъ надъ палладіемъ при t° гораздо высшей, нежели 240° С., но для начала реакціи, повидимому, достаточно нагрѣванія до 150° С., раньше которой сгораніе метана не начинается. Слѣдовательно, выводами изъ предшествующихъ опытовъ мы можемъ счи-

тать слѣдующее: начальная температура, которая необходима для того, чтобы вызвать горніе окиси углерода, равна 120° С., полное сжиганіе ея происходитъ при 240° С., температура, при которой происходитъ сгораніе метана съ палладіевымъ азбестомъ, выше 240° С., но для того, чтобы вызвать эту реакцію, необходимо предварительно подогрѣть палладіевый азбестъ до 150° С. Но очень можетъ быть присутствіе водорода вообще имѣетъ вліяніе на успѣшность сжожения того или другого изъ упомянутыхъ газовъ, такъ какъ мы еще въ началѣ экспериментальной части, въ главѣ о добываніи и провѣркѣ окиси углерода, замѣтили, что въ пипеткѣ для взрыва успѣшное сжиганіе окиси углерода достигается присутствіемъ нѣкотораго количества водорода. Полное выясненіе всѣхъ этихъ особенностей относительно температуры сжиганія различныхъ газовъ я полагаю затруднительно до тѣхъ поръ, пока не представится возможность опредѣлить точную температуру внутри приборовъ, служащихъ для сжиганія газовъ, въ моментъ реакціи.

Выяснивъ себѣ теперь хотя отчасти условія сжиганія окиси углерода, водорода и метана, мы обратились къ испытанію возможности примѣнить здѣсь для раздѣленія этихъ газовъ между собою фракціонированное сжиганіе; задачей нашей было, кромѣ вышесказаннаго, опредѣлить еще значеніе скорости проведенія газа черезъ палладіевый азбестъ, чтобы тѣмъ самымъ нормировать условія для успѣшнаго сжиганія только окиси углерода, не касаясь метана. На основаніи этого часть опытовъ мы поставили такимъ путемъ, что вели токъ газа медленно (не болѣе 1 литра въ часъ), чтобы вызвать сжиганіе только водорода и окиси углерода, а часть опытовъ провели быстрымъ пропусканіемъ газа (для 1 литра въ  $\frac{1}{2}$  и  $\frac{1}{4}$  часа), чтобы



узнать, какое количество метана при этих условиях сгорает; с другой стороны такая постановка опытов служила проверкой наших предварительных испытаний. Так как при сгорании окиси углерода и метана образуется углекислота, то для того, чтобы определить, из какого газа она образовалась, мы воспользовались способностью окиси меди, при нагревании ее до  $250^{\circ}\text{C}$ ., служить для точного разделения окиси углерода и метана (смотри дальше о фракционированном сжигании  $\text{H}_2\text{CO}$  и  $\text{CH}_4$  помощью окиси меди ( $\text{CuO}$ ), вследствие чего опыты и контроль результатов их поставили следующим образом.

После однократного проведения газовой смеси, состоящей из водорода, метана, окиси углерода и воздуха, через трубку с палладиевым асбестом, мы по охлаждении отсчитывали объем, отмечали его и общую убыль; оставшийся объем поглощали щелочью, после чего вновь отсчитывали объем без  $\text{CO}_2$ .

Для того, чтобы судить теперь от какого газа произошла углекислота, мы поступали так: опустив ртуть в бюретку и установив этим сильно отрицательное давление, мы разъединяли трубку с палладиевым асбестом и поглотительный прибор (со ртутью). Устремившийся через трубку воздух увлекал за собою весь находившийся там остаток газа, после чего мы вновь отсчитывали объем. Трубку с палладием мы заменяли теперь U-образной трубкой с окисью меди, соединяли ее с поглотительным прибором и, нагрев ее в песочной бане до  $250^{\circ}\text{C}$ ., проводили через нее три раза именьющийся у нас объем. По охлаждении мы снова отсчитывали объем, образовавшуюся углекислоту поглощали щелочью и эту последнюю убыль объема пересчитывали на окись углерода. Переведа газъ,

свободный от  $\text{CO}_2$ , в бюретку, мы вновь, установив отрицательное давление и разъединив трубку с окисью меди от поглотительного прибора, впускали туда воздух для удаления остатка газа в трубке, после чего конечно опять измеряли общий объем.

После измерения мы вводили наш газ в пипетку для взрыва и помощью вспышки определяли метан: выведенный, по охлаждении пипетки, отсюда объем переводился в бюретку, отсчитывалась происшедшая убыль и газ переводился в поглотительный прибор с щелочью через трубку, соединявшую этот прибор с бюреткой. Абсорбированная теперь углекислота нами считалась происшедшею из метана и принималась за таковую.

Что касается водорода, то мы определяли его по общей убыли объема после сжигания над палладиевым асбестом смеси взятых газов (до поглощения углекислоты щелочью). Из этой убыли мы сначала отнимали величину сжатия или расхода кислорода на преобразование метана и окиси углерода, а остаток убыли умножали на  $\frac{2}{3}$ . Мы уже знаем, что объем окиси углерода для превращения его в углекислоту требует  $\frac{1}{2}$  объема кислорода, а 1 объем метана 2 объема кислорода. Если теперь из общей убыли объема (общего сжатия) вычтем сжатие, потребовавшееся на окисление окиси углерода и метана, то  $\frac{2}{3}$  остатка этой убыли составят количество водорода. Необходимо заметить, что этот расчет применим именно здесь, где известны взятые для анализа объемы горючих газов.

Следующий пример показывает вычисление результатов одного из опытов: взято для анализа:

Окси углерода . . . . .	4,5	к. с.
Метана . . . . .	4,9	" "
Водорода . . . . .	4,7	" "
Общій объемъ съ воздухомъ . . . . .	73,9	" "
Послѣ сожженія надъ Pd объемъ . . . . .	64,6	" "
Убыль . . . . .	9,3	" "
Объемъ послѣ поглощенія щелочью . . . . .	60,1	" "
Углекислоты . . . . .	4,5	" "
прибавлено воздуха до объема . . . . .	66,0	" "
проведено 3' раза надъ окисью мѣди при 250° С.; объемъ по охлажденіи . . . . .	66,0	к. с.
послѣ поглощенія этого объема щелочью осталось . . . . .	66,0	" "
Окси углерода . . . . .	0	" "
Вновь прибавлено воздуха до 70 к. с. и введено въ пипетку для взрыва; по охлажденіи объемъ . . . . .	60,2	" "
Убыль объема . . . . .	9,8	" "
послѣ поглощенія щелочью объемъ . . . . .	55,3	" "
Метана . . . . .	4,9	" "

Расчетъ: въ реакцію вошла только окись угле-  
рода, присутствія которой, при контролъ остатка газа  
отъ сожженія его надъ палладіевымъ азбестомъ, обна-  
ружено не было, тогда какъ метанъ оказался пол-  
ностью.

Общая убыль у насъ выразилась въ 9,3 куб.  
сантиметра. Изъ нихъ на образованіе 4, 5 к. с.  
углекислоты (происшедшей отъ СО) потребовалось  
4,5 : 2 = 2,25 к. сант. кислорода.

Остатокъ убыли равенъ 9,3 — 2,25 = 7,05 к. с.,  
 $\frac{2}{3}$  котораго представляютъ — водородъ

$$\left( \frac{7,05 \cdot 2}{3} \right) = 4,7 \text{ к. с.}$$

Изъ опытовъ, подтвердившихъ наши предвари-

### ОПЫТЫ ФРАКЦИОНИРОВАНИЯ

№№ опытовъ.	Взято для опыта въ к. с.			Общій объемъ съ воздухомъ въ к. с. передъ анализомъ.	Объемъ газа послѣ сожженія надъ паллад. азбест. въ к. с.	Убыль изъ объема (общая) послѣ сожженія съ Pd въ к. с.	Объемъ послѣ проведенія оставшагося газа на щелочь, въ к. с.
	CO	CH <sub>4</sub>	H				
1.	4,5	4,9	4,7	73,9	64,6	9,3	60,1
2.	5,1	2,6	5,7	74,4	63,4	11,0	58,3
3.	4,3	3,1	9,1	76,4	60,2	16,2	55,7
4.	7,0	4,0	5,9	75,9	61,2	14,7	53,0
5.	6,2	3,3	4,8	74,2	62,2	12,0	55,2

литра газа черезъ трубку съ палладіевымъ азбестомъ.

Окиси углерода . . . . . 4,5 к. с.

Изъ опытовъ, подтвердившихъ наши предварительныя данныя, выяснилось слѣдующее: если вести газъ (смѣсь окиси углерода, метана, водорода и воздуха) черезъ палладіевый азбестъ, безъ предварительнаго его нагрѣванія, со скоростью, не превышающею 1 часа для литра газа, то, несмотря на слабое накачиваніе палладіеваго азбеста, въ реакцію входятъ лишь водородъ и окись углерода, метанъ же, даже частично, не сжигается. Если проводить газъ быстро (литръ отъ  $\frac{1}{2}$  часа до  $\frac{1}{4}$  часа), то вслѣдствіе сильнаго повышенія температуры внутри трубки съ палладіевымъ азбестомъ происходитъ, помимо окиси углерода и водорода, частичное сгораніе (до 25—30%) метана.

На этихъ основаніяхъ можно, конечно, было бы построить методъ фракціонированнаго сжиганія, если бы было изучено вліяніе на процессъ сгоранія еще другихъ предѣльныхъ углеводородовъ, напр. этана, бутана и т. д., что не входило въ мою задачу.

На основаніи полученныхъ результатовъ можно вывести слѣдующія заключенія:

1) Температура, при которой начинается сжиганіе окиси углерода надъ палладіевымъ азбестомъ, —  $120^{\circ}$  С., полное сжиганіе ся происходитъ при  $240^{\circ}$  С.

2) Опредѣленіе окиси углерода въ смѣси съ водородомъ и метаномъ достигается помощью фракціонированнаго сжиганія смѣси этихъ газовъ съ достаточнымъ количествомъ кислорода (воздуха) надъ палладіевымъ азбестомъ безъ предварительнаго нагрѣванія послѣдняго, но при соблюденіи определенной скорости проведенія этихъ газовъ, долженствующей не превышать 60 минутъ для прохожденія литра газа черезъ трубку съ палладіевымъ азбестомъ.

3) Раздѣленіе водорода и окиси углерода между собою помощью сжиганія ихъ надъ палладіевымъ азбестомъ достигается легко и безъ соблюденія точной скорости въ проведеніи этихъ газовъ надъ палладіемъ, такъ какъ окись углерода опредѣляется по образовавшейся углекислотѣ.

### III. Опыты примѣненія, для раздѣленія окиси углерода, водорода и метана, фракціонированнаго сжиганія этихъ газовъ надъ окисью мѣди (CuO).

Окись мѣди съ давнихъ поръ служила для цѣлей газоваго анализа и ее употребляли и употребляютъ теперь въ тѣхъ случаяхъ, когда изъ смѣси газовъ необходимо удалить всѣ газообразные углеводороды безъ раздѣленія ихъ между собою, или же когда требуется опредѣлить количество какого-либо завѣдомо одного изъ нихъ, сжигающагося при высокой температурѣ. Такимъ образомъ J ä g e r<sup>1)</sup>, напримѣръ, опредѣлялъ содержаніе метана въ газовыхъ смѣсяхъ. Въ этихъ случаяхъ окись мѣди всегда употреблялась въ состояніи темнокраснаго каленія и реакція основывалась на отдачѣ ею кислорода, такъ какъ послѣ реакціи въ трубкѣ, служившей для сжиганія, оставалась возстановленная мѣдь. На этомъ же свойствѣ окиси мѣди, какъ извѣстно, основанъ методъ опредѣленія органическихъ веществъ по Liebig'у, въ которомъ органическое вещество сжигаютъ въ струѣ воздуха или кислорода и продукты горѣнія пропускаютъ черезъ накаленную окись мѣди, причѣмъ углеродъ количественно спораегъ въ двуокись углерода, а водородъ — въ воду.

1) Zeitschr. für Gasbeleuchtung, 1898 г.

Для цѣлей фракціонированнаго сжиганія окиси углерода, насколько это доступно изъ литературныхъ источниковъ, окись мѣди, повидимому, совершенно не употреблялась и лишь встрѣчаются кое-гдѣ отрывки сообщеній, въ которыхъ говорится о возможности раздѣлять окись углерода помощью окиси мѣди отъ другихъ газовъ. Но эти сообщенія, въ которыхъ лишь кроются намеки на возможность фракціонированнаго сжиганія окиси углерода, настолько неполны и разбросаны, что я не рѣшаюсь даже ихъ привести.

Между тѣмъ, какъ мнѣ кажется, свойство окиси мѣди отдавать свой кислородъ при умѣренномъ нагрѣваніи и могло бы быть утилизовано для нашихъ цѣлей. Если бы окись углерода при той температурѣ, при которой метанъ, напр., не реагируетъ — сжигалась помощью окиси мѣди, то мы пришли бы къ желательнымъ результатамъ и въ смыслѣ удобства и въ отношеніи дешевизны.

На разрѣшеніи у насъ, прежде всего, находился вопросъ: при какой температурѣ могло бы происходить сжиганіе окиси углерода помощью окиси мѣди и чѣмъ обусловливалось бы при положительныхъ результатахъ такое сжиганіе: кислородомъ окиси мѣди или кислородомъ воздуха, для котораго она, по аналогіи съ палладіемъ, также, быть можетъ, служить лишь передатчикомъ его, т.-е. дѣйствуетъ каталитически, каковое обстоятельство позволяло бы здѣсь вводить тѣ же вычисленія, которыя примѣнялись для вычисленія результатовъ анализа газа помощью сжиганія его надъ палладіевымъ азбестомъ.

Итакъ, приступая къ опытамъ, мы приготовили прежде всего смѣсь окиси мѣди съ волокнами азбеста, прокачивали ее въ такомъ видѣ до темно-краснаго каленія и, по охлажденіи ея въ эксиккаторѣ, помѣщали

ее въ трубку, U-образно изогнутую, служившую намъ для сожженія газовъ.

Вся постановка опытовъ была та же самая, что и въ предыдущихъ опытахъ, т. е. къ взятому объему окиси углерода въ бюретку прибавлялся воздухъ, объемъ отсчитывался, бюретка соединялась съ трубкой, содержащей окись мѣди и объемъ газа, прошедшаго черезъ трубку, принимался въ поглотительный сосудъ по Drehschmidt'y (въ которомъ находилась только ртуть), соединенный съ трубкою, содержащею окись мѣди.

Охладивъ газъ и отсчитавъ его объемъ, переведенный изъ поглотительнаго прибора опять въ бюретку, мы, черезъ отростокъ въ поглотительномъ приборѣ, впускали сверхъ ртути крѣпкую щелочь и для поглощенія образовавшейся углекислоты перегоняли объемъ нашего газа на щелочь. Послѣ нѣсколькихъ такихъ проведеній, когда объемъ уже не убавлялся, мы отсчитывали убыль углекислоты, образовавшейся изъ окиси углерода.

Конечно, при опытахъ съ метаномъ мы поступали такимъ же образомъ, а при опредѣленіи объема водорода не вводили, понятно, послѣ его сожженія въ поглотительный приборъ щелочи, а учитывали прямое уменьшеніе объема.

Предварительными опытами проведенія одного только воздуха черезъ трубку съ окисью мѣди при  $t^{\circ}$  отъ 100 до  $300^{\circ}\text{C}$ . мы убѣдились, что кислородъ воздуха остается безъ измѣненія, такъ какъ объемы его, взятые до анализа и послѣ опредѣленія сожженіемъ, оставались тѣ же самыя.

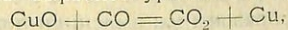
Послѣ этого мы приступили къ опредѣленію возможности сжиганія окиси углерода надъ окисью мѣди при различныхъ температурахъ и различномъ числѣ проведеній надъ окисью мѣди и со второго же опыта

убѣдились въ томъ, что при сожженіи какого-либо объема окиси углерода происходитъ сжатіе объема на то количество кислорода, которое необходимо для переведенія окиси углерода въ углекислоту.

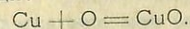
Несомнѣнно, что мы встрѣтились съ тѣми же явленіями, какія наблюдались при опытахъ сожженія надъ палладіевымъ азбестомъ, т. е. что окись мѣди дѣйствовала также, какъ и палладій, потребляя при сожженіи газа часть кислорода воздуха.

Какъ мнѣ кажется, реакція сопровождалась такими явленіями: окись мѣди для сжиганія окиси углерода отдавала часть своего кислорода, насчетъ котораго послѣдняя окислялась въ углекислоту, сама же, при многократномъ проведеніи воздуха черезъ нее, видимо вновь окислялась насчетъ кислорода воздуха. Этотъ обмѣнъ кислородомъ могъ найти подтвержденіе въ томъ, что если бы окисленіе окиси углерода происходило исключительно насчетъ связаннаго съ окисью мѣди кислорода, то въ этомъ случаѣ не происходило бы уменьшенія взятаго объема, такъ какъ 1 объемъ CO равенъ 1 объему  $\text{CO}_2$  и въ трубкѣ послѣ опыта оставалась бы возстановленная мѣдь, чего мы совершенно не наблюдали.

Это явленіе обмѣна кислородомъ между окисью мѣди и воздухомъ, во время сжиганія окиси углерода, можно было бы выразить уравненіемъ:



но послѣдняя тотчасъ заимствовала кислородъ изъ воздуха, отчего возстановленная мѣдь вновь обращалась въ окись мѣди:



Результаты нашихъ изслѣдованій сожженія окиси углерода надъ окисью мѣди при различныхъ температурахъ видны изъ таблицы 1 (на стр. 128).

Таблица 1.

№ № опытов.	Взяты для опыта объемы		Температура ванны, въ которую погружалась трубка съ окисью мѣди во время опыта.	Проведено черезъ трубку съ окисью мѣди разъ:	Объемъ послѣ сожженія газа и по охлажденіи прибора въ к. с.	Убыль послѣ сожженія съ $\text{SiO}$ въ к. с.	Объемъ послѣ пропеленія оставшаго объема на щелочъ въ к. с.	Объемъ образовавшейся отъ $\text{CO}$ углекислоты въ куб. сант.	Чѣ сожглось окисъ углерода въ к. с.
	окисъ углерода въ к. с.	общій съ воздухомъ въ к. с.							
1	9,2	69,8	100° С.	10	69,8	0	69,8	0	9,2
2	9,2	69,9	150°	22	68,2	1,7	64,8	3,4	5,8
3	6,4	65,8	200°	20	63,0	2,8	57,3	5,7	0,7
4	5,3	64,6	200°	10	62,2	2,4	57,3	4,9	0,4
5	5,3	67,1	200°	16	64,6	2,5	59,6	5,0	0,3
6	5,8	64,2	250°	4	61,6	2,6	56,4	5,2	0,6
<b>7</b>	<b>10,3</b>	<b>70,9</b>	<b>250° С.</b>	<b>6</b>	<b>65,8</b>	<b>5,1</b>	<b>55,5</b>	<b>10,3</b>	<b>0</b>
8	7,8	68,3	250°	6	64,5	3,9	56,6	7,8	0
9	8,4	68,8	250°	6	64,6	4,2	56,2	8,4	0

Какъ видно изъ приведенной таблицы, окисъ углерода начинаетъ сжигаться при 150° С., сжиганіе идетъ полнѣе при 200° С., хотя и въ томъ и другомъ случаѣ требуется многократное (до 20) проведеніе газовой смѣси черезъ окисъ мѣди. При 250° С. и при проведеніи газовой смѣси черезъ окисъ мѣди 3 парныхъ раза окисъ углерода сжигалась на цѣло.

Такимъ образомъ мы выяснили первый и главный поставленный нами вопросъ о возможности сожженія окиси углерода съ окисью мѣди, не доводя послѣднюю до краснаго каленія.

Встрѣтившись, при опытахъ съ окисью мѣди, съ аналогіей хода реакціи, наблюдавшейся при опытахъ сжиганія газовъ надъ палладіевымъ азбестомъ, мы, приступая, въ дальнѣйшемъ, къ опытамъ опредѣле-

нія водорода, путемъ сжиганія его надъ окисью мѣди, à priori могли предположить о возможности опредѣлять водородъ на основаніи уменьшенія объема смѣси съ водородомъ воздуха, вычисленіемъ  $\frac{2}{3}$  были, должнствующи́хъ представлять чистый водородъ. Для контроля водорода, могущаго остаться несожженнымъ, мы остатокъ газа переводили въ пипетку для взрыва газовъ и этимъ способомъ доказывали наличность водорода по сжатію объема, послѣ взрыва, умноженіемъ его на  $\frac{2}{3}$ .

Результаты опытовъ видны изъ слѣдующей таблицы 2.

Таблица 2.

№ № опытовъ.	Взяты для опыта объемы въ к. с.		Температура ванны, въ которую погружалась трубка съ окисью мѣди во время опыта.	Проведено черезъ трубку съ окисью мѣди разъ:	Объемъ послѣ пропеленія смѣси водорода и воздуха черезъ трубку съ $\text{SiO}$ въ к. с.	Убыль объема послѣ сожженія въ к. с.	Определено на основаніи предельной убыли водорода въ к. с.	Не сожглось водорола (контроль пошью лавра) въ к. с.
	водорода.	общій въ воздухе и водородо.						
1	10,6	70,6	100° С.	5	69,7	0,9	0,6	10,0
2	9,6	69,6	150° С.	4	68,7	0,9	0,6	9,0
3	5,8	65,8	200° С.	3	58,9	6,9	4,6	1,2
4	6,4	66,4	250° С.	1	56,8	9,6	6,4	0.

Изъ результатовъ мы видимъ, что дѣйствительно водородъ можно вычислять по уменьшенію объема, какъ и при сожженіи его надъ палладіемъ, чѣмъ подтвердились наши предположенія. Температура, при которой начинается сжиганіе водорода — 100° С., при чемъ сжигается его 5, 7% (опытъ № 1, табл. 2), а при t° 250° С. сжигается весь водородъ послѣ одного кратнаго проведенія его черезъ окисъ мѣди. Не-

вольно приходитъ желаніе сравнить температуры сжиганія водорода надъ окисью мѣди и надъ палладіемъ.

При проведеніи окиси углерода черезъ палладій она сгорала при 240° С., а при проведеніи смѣси водорода и окиси углерода черезъ Pd — азбестъ, безъ предварительнаго нагрѣванія его, окись углерода сгорала вся при проведеніи 1 раза черезъ трубку съ палладіемъ, откуда мы должны были заключить, что температура, которая находилась внутри трубки въ моментъ сжиганія, не меньше 240° С., такъ какъ иначе окись углерода не сгорѣла бы.

При опытахъ же съ проведеніемъ водорода черезъ окись мѣди послѣдній также сжигался при 250° С., какъ и окись углерода. Нельзя сказать увѣренно, но во всякомъ случаѣ будетъ близко къ истинѣ предположеніе, что t° внутри трубокъ при томъ и другомъ способѣ сжиганія водорода 250° С., что практически пока невозможно, впрочемъ, проверить.

Въ виду того, что окись углерода въ смѣси съ водородомъ легко опредѣлима по углекислотѣ, то совмѣстное ихъ нахожденіе въ газовой смѣси не можетъ, конечно, представить затрудненій при опредѣленіи какъ водорода, такъ и окиси углерода. Но если бы кромѣ окиси углерода въ смѣси находился и метанъ и самъ метанъ сжигался бы при той же температурѣ, что и окись углерода — то это служило бы препятствіемъ для раздѣленія этихъ послѣднихъ газовъ между собою.

Въ этомъ направленіи мы и поставили опыты сжиганія: метана и воздуха, метана и водорода, метана и окиси углерода (съ воздухомъ) 6-ти кратнымъ проведеніемъ этихъ смѣсей черезъ трубку съ окисью мѣди, нагрѣтую до 250° С.

Результаты получены слѣдующіе (Табл. 3, стр. 131):

Таблица 3.

Метанъ и смѣси его.	Взито для опыта.	Общій объемъ газовъ съ воз- духомъ въ куб. сант.	Объемъ послѣ сожженія надъ СпО при 250° С. въ к. с.	Убыль объема въ к. с.	Объемъ послѣ поглоще- ния щелочью образо- вавшейся угле- кислоты въ к. с.	Объемъ образо- вавшейся угле- кислоты въ к. с.	Опредѣ- лено угле- кислоты после проведе- ния газа въ ш- петку для взвѣса и вспышки въ к. с.	С о ж ж е н о	
								газа.	въ к. с.
Метанъ и воздухъ.	Метана.	65,9	65,9	0	65,9	0	5,9	метана.	0
Метанъ и водородъ.	Метана и водорода	71,6	62,6	9,0	—	0	5,5	метана водорода	0 6,0
Метанъ и окись углерода.	Метана и окиси углерода	75,4	74,2	1,2	—	2,4	3,4	метана окиси углерода	0 2,4

Судя по убыли объемовъ и по образовавшейся углекислотѣ очевидно, что метанъ во веѣхъ трехъ случаяхъ (опыты нѣсколько разъ повторялись) не сжигался надъ окисью мѣди при  $250^{\circ}$  С., наоборотъ — окись углерода и водородъ при этой температурѣ сжигались сполна.

Контрольные опыты съ оставшимся послѣ сжиганія надъ окисью мѣди объемомъ, помощью метода вспышки, были вполне убѣдительны въ томъ, что въ этомъ остаткѣ находился именно метанъ, такъ какъ получалось послѣ этого соответствующее ему количество углекислоты и сжатіе (последнее ради наглядности таблицы я не привожу) общаго объема, равное двойному количеству полученной углекислоты (resp. метана).

Основываясь на полученныхъ результатахъ, мы поставили опыты примѣненія фракціонированнаго сжиганія смѣси воздуха съ метаномъ, водородомъ и окисью углерода проведеніемъ ея надъ окисью мѣди при  $250^{\circ}$  С. 6 разъ (3 парныхъ раза).

Постановка опытовъ была такова: каждый изъ введенныхъ газовъ отмѣривался по манометру, также какъ и общій объемъ этихъ газовъ вмѣстѣ съ воздухомъ. Смѣсь газовъ проводилась черезъ трубку съ окисью мѣди, помѣщенную въ песочную ванну, нагреваемую до  $250^{\circ}$  С.

Газы проводились 6 разъ черезъ трубку съ окисью мѣди, песочная ванна убиралась и газы охлаждались до той  $t^{\circ}$ , которая была въ началѣ опыта (вода, находившаяся въ приборѣ и окружавшая объ пипетки для отмѣриванія газовъ, измѣрялась термометромъ).

По охлажденіи и отмѣриваніи объема смѣсь газовъ переводилась въ поглотительный приборъ, со-

держачій поверхъ ртути щелочь, которая поглощала образовавшуюся при сжиганіи углекислоту.

Оставшійся послѣ поглощенія углекислоты объемъ проводился въ пипетку для взрыва газовъ, пропускалась искра; по охлажденіи объемъ вновь вводился въ бюретку для измѣренія газовъ, отмѣчался объемъ и теперь онъ вновь проводился на щелочь черезъ трубку, соединенную съ поглотительнымъ приборомъ.

Если убыль объема послѣ взрыва была въ 2 раза болѣе опредѣленной углекислоты, то это служило основаніемъ считать углекислоту происшедшую отъ сжиганія метана.

Результаты этихъ опытовъ помѣщены въ таблицѣ 4. (См. стр. 134).

Изъ опытовъ очевидно, что при проведеніи газовой смѣси, состоящей изъ окиси углерода, водорода и метана, черезъ нагрѣтую на  $250^{\circ}$  С. окись мѣди, сжигались лишь два первые газа, тогда какъ метанъ оставался нетронутымъ и получался цѣликомъ обратно при контролѣ остатка газа, помощью взрыва.

Какъ резюме изъ последнихъ опытовъ слѣдуетъ, что сжиганіе окиси углерода въ смѣси съ водородомъ и метаномъ помощью проведенія смѣси этихъ газовъ черезъ трубку съ чистою окисью мѣди, нагрѣтую до  $250^{\circ}$  С., возможно безъ того, чтобы при этомъ сгоралъ метанъ. Вслѣдствіе этого опредѣленіе образовавшейся углекислоты указываетъ лишь на объемъ бывшей въ смѣси окиси углерода. Температура, при которой сжигается водородъ помощью окиси мѣди, равна  $250^{\circ}$  С., причемъ онъ сгораетъ весь при



однократномъ проведеніи его черезъ трубку съ окисью мѣди.

Окись мѣди, отдавая при окисленіи окиси углерода свой кислородъ, тотчасъ заимствуетъ себѣ кислородъ изъ воздуха, вновь окисляясь въ окись мѣди на счетъ послѣдняго, почему при подобныхъ опытахъ долженъ быть избытокъ кислорода.

Таблица 4.

Опытъ фракционированнаго сжиганія окиси углерода, водорода и метана помощью окиси мѣди при  $t^{\circ} 250^{\circ} \text{C}$ . (приведеніе днѣе объема 6 разъ).

№ № опытовъ.	Взято для опыта въ куб. сант.		Объемъ послѣ сжиганія газовой смѣси нагрѣтой при $250^{\circ}\text{C}$ въ к. с.	Убыль объема послѣ сжиганія и охлажд. газа въ к. с.	Объемъ послѣ поглощенія кислоты образованной при сжиганіи въ к. с.	Объемъ образованной кислоты, улетѣвшей въ к. с.	Опре- дѣлено контроль- нымъ путемъ метана въ к. с.	Разсчетъ, убыли объема въ к. с.		Сожжено въ куб. сант.					
	H	CH <sub>4</sub>						CO	на 30- минуты CO <sub>2</sub> изъ CO.	оста- токъ убыли по сравн. въ к. с.	H по остат- ку убыли сравн. CH <sub>4</sub>	CO			
1	5,6	5,5	4,4	74,7	64,1	10,6	59,7	4,4	5,5	10,6	2,2	8,4	5,6	0	4,4
2	7,6	5,6	3,6	76,0	62,8	13,2	59,2	3,6	5,6	13,2	1,8	11,4	7,6	0	3,6
3	5,4	5,0	2,8	71,8	62,3	9,5	59,5	2,8	5,0	9,5	1,4	8,1	5,4	0	2,8
4	5,0	6,0	4,3	75,5	65,9	9,6	61,6	4,3	6,0	9,6	2,1	7,5	5,0	0	4,3
5	5,8	5,1	4,0	74,2	63,5	10,7	59,5	4,0	5,1	10,7	2,0	8,7	5,8	0	4,0
6	4,6	5,6	4,6	76,2	67,0	9,2	62,4	4,6	5,6	9,2	2,3	6,9	4,6	0	4,6
7	4,6	6,0	5,6	76,4	66,7	9,7	61,1	5,6	6,0	9,7	2,8	6,9	4,6	0	5,6

## Выводы.

Закончивъ разработку вопросовъ, положенныхъ въ основу нашей работы, я на основаніи всѣхъ полученныхъ опытныхъ данныхъ прихожу къ слѣдующимъ заключеніямъ.

Методъ количественнаго опредѣленія окиси углерода **Fodor'a** по причинѣ ошибки, кроющейся въ неточности примѣннаго принципа не можетъ считаться пригоднымъ для своего назначенія, оставаясь, тѣмъ не менѣе хорошей качественной пробой на окись углерода.

Методъ **Nicloux** для опредѣленія окиси углерода, въ смѣси ея съ водородомъ и метаномъ, въ своемъ первообразѣ, т. е. опредѣленія окиси углерода по выдѣленному іоду калориметрическимъ путемъ не даетъ точныхъ результатовъ. Очень хорошіе результаты получаютъ при опредѣленіи окиси углерода, путемъ титрованія  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  выдѣленнаго ею іода по принципу **Sannicutt** и **Sanford'a**. Способъ требуетъ тщательности и аккуратности въ исполненіи, при соблюденіи чего методъ вполне соотвѣтствуетъ своему назначенію.

**Фракціонированное сжиганіе** для раздѣленія окиси углерода, водорода и ме-

тана при помощи **окиси серебра** непримѣнимо для практическихъ цѣлей и этимъ способомъ не удастся опредѣлить ни окиси углерода, ни сопутствующаго ей водорода, такъ какъ въ первомъ случаѣ образующаяся углекислота частью удерживается окисью серебра въ видѣ углекислаго серебра, а во второмъ случаѣ окись серебра возстановляется водородомъ.

При раздѣленіи смѣси этихъ газовъ сужденіе полученныхъ данныхъ по убыли объемовъ не даетъ никакихъ положительныхъ результатовъ.

Такое же сжиганіе **надъ палладіевымъ азбестомъ** смѣси водорода, метана и окиси углерода даетъ возможность опредѣлить количество одной только окиси углерода въ томъ лишь случаѣ, если токъ газовой смѣси не особенно сильный, не превышающій скорости для 1 литра въ 60 минутъ.

Предварительнаго подогреванія палладія не требуется. Если скорость прохожденія смѣси газовъ надъ палладіевымъ азбестомъ увеличивается, то вслѣдствіе увеличенія  $t^0$  внутри трубки, служащей для сожженія, вовлекается въ реакцію и метанъ, отчего результаты опредѣленія окиси углерода получаютъ не точные.

Сжиганіе смѣси вышеупомянутыхъ газовъ, для опредѣленія въ нихъ окиси углерода, надъ **окисью мѣди**, нагрѣтою

на 250° С., даетъ хорошіе результаты и при этой температурѣ метанъ въ реакцію не вовлекается. Необходимо отмѣтить здѣсь, что скорость проведенія газовой смѣси черезъ трубку съ окисью мѣди при этомъ способѣ не играетъ никакой роли.

Дешевизна этого реактива даетъ возможность пользоваться имъ взаменъ дорого стоящихъ палладіевого азбеста или палладіевой проволоки.

*Выражаю мою глубокую благодарность слушателю фармаціи I курса Юрьевского Университета*

*Андрею Јогановичу Куускѣ*

*за безвозмездное выполненіе клише рисунковъ, помпыценныхъ въ настоящей работѣ, а также слушателю фармаціи II курса того же Университета*

*Адольфу Конрадовичу Хесслеръ*

*за помощь при устройствѣ аппаратовъ, приборовъ и техническихъ къ нимъ приспособленій.*

## Положенія.

1. Знакомство съ производствомъ газоваго анализа должно входить въ кругъ знаній лицъ, специально занимающихся санитарно-гигиеническими изслѣдованіями.
2. Широкое распространеніе гигиеническихъ знаній среди населенія въ высшей степени желательно и должно заслуживать всяческой поддержки со стороны Правительства, какъ самая лучшая профилактическая мѣра противъ единичныхъ заболѣваній и всякаго рода эпидемій.
3. Желательно повсемѣстное распространеніе санитарно-аналитическихъ станцій для изслѣдованій пищевыхъ продуктовъ и пресѣченіе всякаго рода фальсификацій высшими и чувствительными мѣрами наказанія.
4. Женщины-фармацевты должны получать специальное высшее образованіе въ университетѣ наравнѣ съ мужчинами и пользоваться одинаковыми съ ними служебнымъ и правовымъ положеніями.
5. Поднятію научнаго значенія фармаціи можетъ способствовать только увеличеніе средняго и высшаго образованія фармацевтовъ, причемъ въ выработкѣ новыхъ программъ университетскаго курса и скорѣйшемъ проведеніи ихъ въ жизнь весьма желательно солидное участіе медицинскихъ факультетовъ, какъ органовъ ученой коллегіи, заинтересованной въ правильной, научно поставленной подачѣ лекарственной помощи населенію.

6. Нормировка и упорядочение всего аптечного дѣла можетъ имѣть реальныя послѣдствія лишь при передачѣ управленія имъ въ вѣдѣніе специалистовъ, для чего необходимо образовать специально аптечный, особый комитетъ при управленіи Главнаго Врачебнаго Инспектора.

## Curriculum vitae.

Валеріанъ Александровичъ Несмѣловъ, православнаго вѣроисповѣданія, сынъ чиновника, родился 12 Мая 1877 года въ г. Саратовѣ.

Среднее образованіе получилъ въ Саратовской Классической Гимназіи.

Въ концѣ 1895 года поступилъ въ аптеку ученикомъ и въ началѣ 1899 года, по выдержаніи установленнаго экзамена въ Военно-Медицинской Академіи удостоенъ званія аптекарскаго помощника съ отличіемъ.

Въ 1902 году поступилъ въ Императорскій Юрьевскій Университетъ, гдѣ, по прохожденіи установленнаго курса фармацевтическихъ наукъ и сдачѣ выпускнаго экзамена въ 1904 г., постановленіемъ Медицинскаго Факультета признанъ провизоромъ съ отличіемъ.

Экзамены на степень магистра фармаціи сдалъ въ теченіи 1905 года.

Въ 1903 году, лѣтомъ, завѣдывалъ бактериологической станціей М. В. Д. при ветеринарно-бактеріологическомъ пунктѣ

на Маринской водной системѣ, въ предѣлахъ Олонечской губернии.

Въ томъ же году, осенью, приглашенъ на должность ассистента испытательной Молочно-хозяйственной бактериологической лабораторіи въ г. Юрьевѣ, содерж. на средства Главнаго Управленія Землеустройства и Земледѣлія.

1-го Сентября 1905 года назначенъ ассистентомъ при кафедрѣ гигиены Императорскаго Юрьевскаго Университета, въ каковой должности и состоитъ по настоящее время.

---

#### Авторомъ напечатано:

„Видоизмѣненная водяная баня къ приборамъ Д-ра Гербера“,

журн. „Молочное хозяйство“ 1906 г. № 26.

„Упрощенный методъ опредѣленія главныхъ химическихъ константъ въ коровьемъ маслѣ“,

журн. „Молочное Хозяйство“ 1906 г. № № 43, 44 и 46.

„Видоизмѣненные способы бутирометрии: методъ „Sal“ Gerber'a и синацидбутирометрия Sichler'a“, совместно съ проф. Е. А. Шепилевскимъ,

„Вѣстникъ Общественной Гигиены, судебной и практической медицины“ 1906 г. Ноябрь.

„Ислѣдованіе экспортнаго масла въ Сѣверо-Западномъ краѣ“ совместно съ проф. К. К. Гаппихъ. Печатается въ

„Журналѣ научной и практической Ветеринарной Медицины“.

Настоящая работа подъ заглавіемъ: „Къ методикѣ количественнаго опредѣленія окиси углерода“ представляется въ качествѣ диссертациі на степень магистра фармаціи.