

159
Серія докторскихъ диссертаций, допущенныхъ къ защитѣ въ ИМПЕРАТОРСКОЙ
Военно-Медицинской Академіи въ 1898—1899 году.

№ 6.

614 779

СРАВНИТЕЛЬНАЯ ОЦѢНКА
НѢКОТОРЫХЪ СПОСОБОВЪ
КОЛИЧЕСТВЕННОГО ОПРЕДѢЛЕНІЯ АЗОТИСТОЙ КИСЛОТЫ
ВЪ ВОДѢ.

Изъ гигиенической лабораторіи профессора *С. В. Шидловскаго*.

ДИССЕРТАЦІЯ
на степень доктора медицины
П. П. Костина.

Цензорами диссертации, по порученію конференціи, были профессора:
С. В. Шидловскій, С. А. Пржибытень и приватъ-доцентъ
А. А. Липскій.

КАФЕДРА ГИСТОЛОГІИ

1-го Х.М.И.

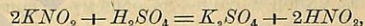
№ 1598

С.-ПЕТЕРБУРГЪ.
Типографія П. П. Сойкина, Стремянная, 12.
1898.

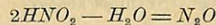
Докторскую диссертацию лекаря Петра Потаповича Ностина под заглавием „Сравнительная оценка некоторых способов количественнаго определения азотистой кислоты въ водѣ“, печатать разрѣшается, съ тѣмъ, чтобы по отпечатаніи было представлено въ Конференцію Императорской Военно-Медицинской Академіи 500 экз. диссертации (125 экз.—въ канцелярію, 375 экз.—въ академическую бібліотеку) и 300 отдѣльныхъ оттисковъ краткаго резюме ея (выводовъ). С.-Петербургъ, сентября, 19 дня 1898 г.

Ученый Секретарь, Ординарный профессоръ А. Діанинъ.

Азотистая кислота HNO_2 извѣстна исключительно въ видѣ солей. Калиевая и другія соли азотистой кислоты легко разлагаются сѣрной кислотой, причемъ, вмѣсто ожидаемой азотистой кислоты HNO_2

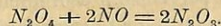


выдѣляется тѣло состава N_2O_3 . Это тѣло можно разсматривать, какъ азотистую кислоту HNO_2 безъ элементовъ, составляющихъ воду O и H :



называемое ангидридомъ азотистой кислоты.

Образуется онъ и прямымъ соединеніемъ при 20° окиси азота съ кислородомъ, а также при раскисленіи азотистой кислоты крахмаломъ, сахаромъ и др., при пропусканіи окиси азота въ жидкій азотноватый ангидридъ при $t^\circ = 21^\circ$



Разсматриваемый ангидридъ представляетъ при низкой t° -рѣ (-10°) темносинюю жидкость, кипящую при 4° ¹⁾.

Способы опредѣленія азотистой кислоты въ питьевой водѣ, какъ качественные, такъ и количественные, наиболее употребительные—колориметрическіе (цвѣтовые). Раньше были предположены нѣкоторыя и не цвѣтовые. Пеллиго ²⁾ опредѣ-

¹⁾ Ковальскій. Учеб. химіи. 1898 г.

²⁾ Ann. de chim. et de phys. (3) 2. 87.

лять по перекиси свинца. *Тичборн*¹⁾ применялъ восстановление хромовой кислоты. *Шеннбейнъ* рекомендовалъ прогалловую кислоту. *Фойтъ* и *Гриссъ*²⁾ пользовались двуамидобензойной кислотой. *Гориссенъ*³⁾ алкольный растворъ фуксина въ ледяной уксусной кислотѣ. *Г. Денижсе*⁴⁾—растворъ анилина въ ледяной уксусной кислотѣ и много другихъ; въ послѣднее время предлагаются преимущественно цвѣтовые способы. Лучшими же по результатамъ и по простотѣ постановки до сихъ поръ признаются: 1) способъ *Тромедорфа*—съ іодоцинковымъ крахмальнымъ клейстеромъ; 2) способъ *Прейса* и *Тилманна*—съ метафенилендіаминомъ (діамидобензолъ, метадіамидобензолъ); для большихъ же количествъ азотистой кислоты (не менѣе 2,0 мгрм.: 1 литръ) 3) способъ *Фельдгауза-Кубеля*—растворомъ марганцовой соли—на общемъ основаніи опредѣленія органическихъ веществъ въ водѣ; 4) въ послѣднее время проф. *Е. Riegler*'омъ⁵⁾, для опредѣленія минимальныхъ количествъ азотистой кислоты, рекомендована, какъ реактивъ, нафтіоновая кислота, а въ слѣдующемъ году⁶⁾ предложень „нафталовый реактивъ“ (Naphtholreagens).

Въ питьевой водѣ азотистая кислота, если и встрѣчается, то обыкновенно бываетъ въ весьма небольшихъ количествахъ. Поэтому, изъ 4-хъ указанныхъ способовъ опредѣленія, для практическихъ цѣлей болѣе подходящи первый, второй и четвертый. Способа же *Фельдгауза-Кубеля* придется коснуться, насколько онъ имѣетъ отношенія для проверки чистыхъ концентрированныхъ растворовъ азотистой кислоты.

Прежде, чѣмъ говорить о вышеупомянутыхъ способахъ опредѣленія, объ ихъ точности, измѣняемости подъ влияніемъ тѣхъ или другихъ условій и примѣсей, чаще встрѣчающихся въ

питьевой водѣ вмѣстѣ съ азотистой кислотой, необходимо разобратъ нѣсколько общихъ вопросовъ, касающихся вообще опредѣленія азотистой кислоты, а также растворовъ приборовъ и посуды.

Вода дистиллированная. Въ виду сильной чувствительности вышеуказанныхъ реакцій (іодоцинковымъ крахм. клейстеромъ и метафенилендіаминомъ открывается присутствіе 1 ч. азотистой кислоты въ 10 миллион. ч.ч. воды (R. Warrington. Chem News. 1885 г. 51, 39); нафталовый реактивъ открываетъ 1 ч. азотистой кислоты въ 20 миллион. ч.ч. воды (Riegler. Zeitschr. f. anal. chem. 36, 306)], дистиллированная вода должна быть абсолютно свободна отъ малѣйшаго подозрѣнія на присутствіе въ ней азотистой кислоты. Употребляемая для обмыванія посуды и для разведенія концентрированныхъ растворовъ, иногда также и испытуемой жидкости, она должна быть по возможности свободна и отъ другихъ примѣсей, могущихъ вліять на правильность реакціи. Для этой цѣли особенно важно соблюдать правило, чтобы вода при перегонкѣ не кипѣла бурно и собиралась бы только средня порціи¹⁾.

Дистиллированная вода, по словамъ *Тромедорфа*, *Щербакова*, содержитъ нѣкоторое количество веществъ, раскисляющихъ растворъ марганца; между ними могутъ быть и азотистыя соединенія. Въ длгостоящей дистиллированной водѣ будто бы появляется (открывается) азотистая кислота.

Относительно перваго замѣчанія нужно обратить вниманіе на опыты *Фишера*, производимые по способу *Фрезениуса*²⁾ и *Плугге*, проверявшаго опыты *Фишера*³⁾. Первый, при перегонкѣ, не получилъ всей азотистой кислоты въ первой половинѣ возгона; второй получалъ еще болѣе разнообразные результаты, и въ концѣ концовъ въ остаткѣ перегоняемой жидкости часто оставались „крайне малыя количества азотистой

¹⁾ Ch. News. 1865. 304.

²⁾ Ann. chem. pharm. 154. 333.

³⁾ Pres. Zeitschr. 1882. 210.

⁴⁾ Chemical News. 1896. 27.

⁵⁾ Zeitschr. f. anal. chem. 1896. 35. 677.

⁶⁾ Zeitschr. f. anal. chem. 1897. 36. 306.

¹⁾ Щербаковъ. Анализъ воды т. II. 305. Способъ Тромедорфа для добыванія дистиллир. воды.

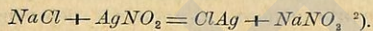
²⁾ Zeitschr. f. anal. ch. 1873. 427.

³⁾ Dingler's polytechn. Journ. T. 212. 404.

кислоты“¹⁾). Отсюда ясно, что, даже собирая среднія порціи возгона, всегда можно получить въ дистиллированной водѣ слѣды азотистой кислоты, если таковая находилась въ ощутительныхъ количествахъ во взятой для перегона водѣ. Относительно второго пункта, т. е. появления азотистой кислоты, я скажу только, что, послѣ мѣсячнаго стоянія нашей лабораторной дистиллированной воды, мною, при помощи нафтового реактива, не найдено ни малѣйшаго слѣда азотистой кислоты. Проба на чистоту дистиллированной воды обычная, какъ и вообще для воды (жидкости) на азотистую кислоту, о чемъ будетъ сказано ниже. Въ послѣдующемъ изложеніи я принимаю дистиллированную воду совершенно свободной отъ какихъ-либо примѣсей.

Полученіе чистыхъ реактивовъ. Растворы чистой азотистой кислоты крайне не постоянны, а потому при опытахъ обыкновенно пользуются растворами азотисто-щелочныхъ солей. Въ послѣднее время появились готовые препараты азотисто-щелочныхъ солей, различныхъ заграничныхъ фабрикъ (Мерка...), которыми нѣмецкіе ученые пользуются, какъ вполне надежными и удовлетворительными. *Леманъ* прямо говоритъ: берется азотисто-щелочная соль въ такомъ то количествѣ, растворяется и пр., потомъ содержаніе азотистой кислоты провѣряется.

Мы получали обыкновенно растворъ азотисто-щелочной соли обработкой азотисто-серебряной соли въ горячемъ растворѣ (иначе она почти нерастворяется) хлористымъ калиемъ или натріемъ, причемъ происходитъ перемѣщеніе серебра и щелочнаго металла по формулѣ



Хлористое серебро получается въ видѣ бѣлаго осадка, а прозрачный азотисто-щелочный растворъ черезъ сутки, иногда

больше, сливается вполне чистымъ, чаще не требующимъ никакой другой очистки (филтраціи).

Въ дальнѣйшемъ изложеніи мы будемъ принимать въ азотисто-щелочномъ растворѣ прямо эквивалентное содержаніе азотистаго ангидрида.

Рекомендуютъ (*Прейссъ*, *Тиманнъ*, *Щербаковъ* и др.) брать 0,0406 грм. азотисто-серебряной соли, растворять въ кипятокѣ (какъ выше сказано) и осадивъ щелочнымъ хлористымъ металломъ, довести растворъ до 1 литра. Такой растворъ (въ 1 литрѣ) азотисто-щелочной соли будетъ содержать ангидрида азотистой кислоты въ количествѣ эквивалентномъ 0,01 грм. и, по свидѣтельству *Тиманна*, въ темномъ мѣстѣ держится мѣсяца безъ замѣтнаго измѣненія.

Отвѣшивать на химическихъ вѣсахъ извѣстное, строго определенное и при томъ небольшое количество, слишкомъ копошливо, а потому проще и также будетъ правильно отвѣсить количество серебряной соли сколько попадетъ (конечно, немного болѣе рекомендуемыхъ 0,0406 грм.), развести въ нѣкоторомъ количествѣ воды, осадить, довести, напр., до 1 литра, отстоять, слить и вычислить содержаніе N_2O_3 на все количество раствора по слѣдующему отношенію (въ граммахъ):
 $0,0406 : A = 0,01 : x$; откуда

$$x = \frac{A \cdot 0,01}{0,0406}$$

гдѣ A —взятое вѣсовое количество серебряной соли.

Зная содержаніе N_2O_3 въ извѣстномъ объемѣ раствора, легко, по мѣрѣ надобности, разведемъ определеннаго объема количества, получать растворы желаемой концентраціи.

Получаемый растворъ азотисто-щелочной соли, кромѣ теоретическаго вычисленія, лучше провѣрить практически, по методу *Фельдгауза-Кубеля*, определеннымъ растворомъ марганцевой соли ($KMnO_4$). Этотъ послѣдній устанавливается по сравненію съ определеннымъ растворомъ щавелевой кислоты.

¹⁾ Щербаковъ. Анализъ воды. II т. 459.

²⁾ Щербаковъ. Анал. вод. 242.

Щавелевая кислота ¹⁾, перекристаллизованная и высушенная между листами пропускной бумаги до степени свободно разсыпавшихся и еще замѣтных на глаз кристалловъ развивается формулой $C_2H_2O_4 + 2H_2O$.

Для получения нормального раствора берутъ 63 грм. на 1 литръ.

Изъ этого крѣпкого раствора разведениемъ можно получить какую угодно концентрацію.

Лучше готовить крѣпкіе растворы, они устойчивѣе ²⁾; сохранять слѣдуетъ въ темнотѣ, такъ какъ отъ непосредственнаго вліянія солнечнаго свѣта, они, съ теченіемъ времени, разлагаются ³⁾. Въ послѣднее время, при приготовленіи нормального раствора щавелевой кислоты, рекомендуютъ прибавлять чистой концентрированной H_2SO_4 , по расчету 50 куб. сант. въ литръ, такіе растворы будто-бы гораздо лучше сохраняются отъ разложенія.

Опредѣленный растворъ щавелевой кислоты служить для установки раствора марганцово-кислаго кали. Химически чистая соль $MnKO_4$, въ количествѣ 31,6 грм. (двойной частичный вѣсъ $MnKO_4$), на одинъ литръ воды образуетъ растворъ, точно нейтрализующій такое же объемное количество нормального раствора щавелевой кислоты. Но, обыкновенно, продажная соль $MnKO_4$ не бываетъ вполне чистой и потому рекомендуютъ ее брать больше, напр. 34,0—36,0 грм. на 1 литръ (*Тимманъ и Гертнеръ*); растворъ получается нѣсколько большей концентраціи. Нѣсколько пробныхъ титрованій нормального раствора щавелевой кислоты съ полученнымъ растворомъ марганцовой соли, покажутъ, насколько нужно разбавить приготовленный растворъ марганцовой соли, чтобы одинаковыя объемныя количества растворовъ щавелеваго и марганцово-кислаго нейтрализовали бы другъ друга, или, по возможности, ближе подходили къ этой цѣли.

¹⁾ Шербаковъ. Анал. вод. 301—302.

²⁾ Тоже. 302.

³⁾ Тоже. 503—504.

Сѣрная кислота. Слѣдующій необходимый реактивъ при реакціяхъ на азотистую кислоту и при титрованіяхъ марганцовой солью—сѣрная кислота.

Продажная „химически чистая“ сѣрная кислота очень рѣдко бываетъ чиста и свободна отъ примѣси (содержанія) азотистой кислоты ¹⁾. На первыхъ порахъ мнѣ пришлось натолкнуться на такую „химически чистую“ кислоту; реакція съ іодоцинковымъ крахмалъ-клейстеромъ, при участіи этой кислоты, открывала (яко-бы) 100 и даже больше миллионныя доли содержанія азотистой кислоты. При пробѣ на отсутствіе въ ней азотистой кислоты, она дала довольно быстро синее окрашиваніе. Проба эта, по *Тимману и Гертнеру*, слѣдующая: 1 ч. крѣпкой сѣрной кислоты разводится по объему въ 20 ч. воды (5 ч.ч. : 100) и приливается 2—3 куб. сант. іодоцинкового крахмального клейстера, свободная отъ азотистой кислоты не должна давать синяго окрашиванія, по крайней мѣрѣ, въ продолженіе часовъ 2—3.

Чтобы освободить сѣрную кислоту отъ азотистой, нужно ее перегнать, что дѣлается обыкновенно въ платиновой ретортѣ; при перегонкѣ удаляются изъ кислоты и еще нѣкоторые летучіе продукты, поэтому перегонка малыхъ количествъ не цѣлесообразна и вслѣдствіе этого почти не приспособлена, а для большихъ количествъ платиновый тигель стоитъ дорого. (Русское фармацевтическое общество, не имѣя тигля, не поручилось за чистоту, въ этомъ смыслѣ, своей сѣрной кислоты; удовлетворила меня кислота „мерковской“ фабрики отъ Штоля и Шмида, которая на пробахъ при свѣтѣ по цѣльмъ часамъ не давала окраски, а въ темнотѣ двое сутокъ была безъ окраски). Подогрѣваніе до кипѣнія въ открытой чашкѣ не обуславливаетъ полной чистоты отъ азотистой кислоты, что нами съ д-ромъ *Вруслянинымъ* и было испробовано; кислоты испарилось много, а полной чистоты не достигнуто, хотя она все-таки получилась чище.

¹⁾ Zeitschs. f. anal. chem. 1871 г. 10, 92.

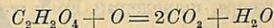
При реакціях на азотистую кислоту сѣрная кислота употребляется въ формѣ разведенной водою 1 : 3, 1 ч. сѣрной кислоты на 3 ч. воды по объему, при чемъ рекомендуется, во избѣжаніе взрыва, вливать постепенно кислоту въ воду, помѣшивая (слегка взбалтывая). Сѣрная кислота въ реакціяхъ на азотистую (кислоту), гдѣ употребляется, вытѣсняетъ изъ щелочныхъ соединений металлы и освобождаетъ азотистую кислоту, а при методѣ *Фельдгауза-Кубеля* и установкѣ титра со щавелевой кислотой, освобождаетъ и кислородъ изъ марганцоваго соединения; въ этихъ послѣднихъ случаяхъ нужно, чтобы кислоты было достаточное количество (ея приливаютъ около 5 куб. с.), иначе, при недостаткѣ, реакція идетъ неправильно и конечная окраска бываетъ грязно-красная, а не блѣдно-розовая, какъ полагается.

Для практической проверки раствора азотисто-щелочной соли, по способу *Фельдгауза* и *Кубеля*, достаточно вышеописанныхъ реактивовъ: щавелевой кислоты (тщательно приготовленного опредѣленного раствора), раствора марганцовой соли, установленнаго по раствору щавелевой кислоты и разведенной 1 : 3 сѣрной кислоты; но всѣ авторы всегда вводятъ еще одинъ реактивъ—растворъ закисной соли желѣза. Обыкновенно же пользуются двойной солью сѣрнокислой закиси желѣза и амміака $FeSO_4 \cdot (NH_4)_2 SO_4 + 6 H_2O$ (*Туманнъ* и *Гертнеръ*, *Щербаконъ*), хорошо сохраняющейся въ сухомъ видѣ.

Рекомендуютъ брать упомянутой соли въ количествѣ 3,92 грм. (*Кубель*) на 1 литръ воды и тогда должно быть желательное соотношеніе 1 : 1 куб. с. одинаковыхъ объемовъ съ растворомъ марганцовой соли, установленныхъ по санитарному раствору щавелевой кислоты ($\frac{1}{100}$ норм.). Растворъ лучше дѣлать ex tempore и воду для него брать свѣже-прокипяченую и охлажденную.

Установка титра $MnKO_4$ со щавелевой кислотой производится слѣдующимъ образомъ: опредѣленного раствора щавелевой кислоты—употребляется обыкновенно $\frac{1}{100}$ нормальный (санитарный 0,63 грм. на 1 литръ)—берется 10—20 куб. с.

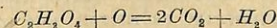
и въ мѣрной колбѣ дополняется до 100 куб. с. и переливается въ чистую безцвѣтную колбу объемомъ около 150—200 к. с. Прибавляютъ 5 куб. с. разведенной сѣрной кислоты и подогрѣваютъ (на горѣлкѣ) до кипѣнія или около того (разницы я не замѣчалъ), во всякомъ случаѣ настолько, чтобы при послѣдующемъ приливаніи раствора $MnKO_4$, т°-ра не понизилась бы ниже 70°—60°. Изъ бюретки со стекляннымъ крапомъ начинаютъ небольшими порціями приливать растворъ марганца, слегка взбалтывая. Сначала обезцвѣчиваніе происходитъ быстро; по мѣрѣ же приливанія и постепеннаго окисленія и распаденія щавелевой кислоты по формулѣ



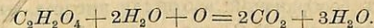
окраска затягивается и, наконецъ, не исчезаетъ; конецъ реакціи и установка соотношенія растворовъ будетъ правильна, если остановиться на блѣдно-розовомъ окрашиваніи жидкости, остающемся въ продолженіе по крайней мѣрѣ 5 минутъ. Сколько пошло куб. сант. раствора марганца на взятое 10—20 к. с. щавелевой кислоты, даетъ отчетъ на бюреткѣ.

Установивъ изъ нѣсколькихъ опытовъ соотношеніе растворовъ щавелеваго и марганцоваго, необходимо знать, сколько по вѣсу кислорода освобождается изъ извѣстнаго объемнаго количества марганцоваго раствора.

Щавелевая кислота для окисленія на каждую частицу требуетъ одну частицу кислорода



или



Изъ послѣдняго уравненія видно, что 126 ч.ч. (частичный вѣсъ) кристаллической щавелевой кислоты требуютъ для своего разрушенія 16 ч.ч. (частный вѣсъ) кислорода; слѣдовательно, 6,3 мгрм., находящіеся въ 10 к. с. санитарнормаль-

наго раствора, потребуютъ 0,8 мгрм. кислорода, что видно изъ слѣдующаго уравненія

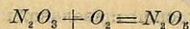
$$126 : 16 = 6,3 : x; x = 0,8$$

$$[126 : 16 = 6,3 : x; x = 8].$$

Отсюда: количество куб. с. марганцоваго раствора, потраченное на 10 куб. с. сантинормальнаго раствора щавелевой кислоты, отдаетъ 0,8 мгрм. кислорода.

Какъ по раствору щавелевой кислоты устанавливается марганцовый растворъ, такъ и обратно, имѣя правильный и надежный растворъ марганцовой соли, можно установить или провѣрить растворъ щавелевый. Если же вмѣсто щавелевой кислоты будемъ имѣть какое-либо тѣло опредѣленнаго состава, могущее окисляться выдѣляемымъ кислородомъ, то, дѣйствуя установленнымъ растворомъ марганцовой соли, можемъ по частичнымъ вѣсамъ и потраченному объемному количеству марганца опредѣлить крѣпость испытуемаго раствора или вѣсовое количество окисляющагося вещества на извѣстное объемное количество жидкости. На этомъ принципѣ и основанъ способъ Фельдгауза-Кубеля для опредѣленія въ жидкостяхъ окисляющихся веществъ, въ томъ числѣ и для азотистой кислоты.

Фельдгаузъ-Кубель. Опредѣленное объемное количество раствора азотисто-щелочной соли—обыкновенно 100 к. с.—подкисляется 5 к. с. разведенной сѣрной кислоты, титруется безъ подогрѣванія до постоянной блѣдно-розовой окраски извѣстнымъ (уже установленнымъ) растворомъ $MnKO_4$. Истраченный объемъ этого послѣдняго даетъ возможность опредѣлить вѣсовое количество азотистой кислоты на основаніи слѣдующихъ соображеній: азотистая кислота, выражаясь формулой ея ангидрида N_2O_3 , для окисленія въ азотную N_2O_5 —свой конечный продуктъ,—требуетъ два пая кислорода:



изъ потраченнаго объемнаго количества раствора марганцо-

вой соли, извѣстно какое вѣсовое количество кислорода выдѣлено; тогда по отношенію:

$$76 : 32 = x : A; x = \frac{76 \cdot A}{32}$$

(76—частичный вѣсъ N_2O_3 ; 32— O_2 ; A—вѣсовое количество кислорода, потраченнаго на окисленіе), узнаемъ (x) количество N_2O_3 (ангидрида азотистой кислоты) во взятомъ объемѣ испытуемой жидкости.

Реакція на азотистую кислоту по способу Фельдгауза-Кубеля идетъ крайне медленно; приливая растворъ марганца очень небольшими порціями (0,2—0,3 к. с.), приходится минутъ (2—3) выжидать исчезновенія окраски (т. е. разрушенія $KMnO_4$ и окисленія N_2O_3). Гораздо скорѣе идетъ реакція, если сюда же ввести вышеописанный растворъ сѣрно-железисто-аммиачной соли. Тогда опять ведется слѣдующимъ образомъ: къ опредѣленному объему раствора азотисто-щелочной соли, съ прибавленными 5 к. с. разведенной сѣрной кислоты, приливается сразу нѣсколько куб. с. раствора марганца; заболтавъ все это, приливаютъ сейчасъ же столько куб. с. раствора сѣрно-железисто-аммиачной соли, сколько требуется на полную нейтрализацію прилитаго раньше раствора марганцовой соли и даже нѣсколько больше (по опредѣленно); жидкость быстро обезцвѣчивается, ибо закисная соль железа жадно соединяется съ кислородомъ; потомъ жидкость растворомъ марганцовой соли дотитровываютъ до появленія постоянной блѣдно-розовой окраски.

При этихъ условіяхъ реакція идетъ достаточно скоро. Зная объемное количество прилитаго раствора сѣрно-железисто-аммиачной соли и требуемое для нейтрализаціи его объемное же количество марганцоваго (раствора), не трудно узнать, сколько въ данномъ случаѣ пошло раствора марганцовой соли собственно на окисленіе азотистой кислоты (вычисленіе описано выше).

Лиманъ и Гертиеръ рекомендуютъ, при производствѣ этого опыта, обращать вниманіе, чтобы t° -ра испытуемой воды

была не ниже 15° и не превышала бы 22° — 25° ; если вся операция будет при соблюдении этого условия произведена по возможности скоро, то и присутствие других органических веществ в испытуемой воде не оказывает существенного влияния на результаты этого метода.

Посуда. Не малое значение при цветных реакциях представляет правильность форм, безцветность стекла, не говоря уже об общей чистоте посуды.

Необходимы несколько бюреток (не менее 3-х) в 50 к. с. с делениями и на десятки доли сантиметра; желательны бы и более мелкие деления, но такие бюретки уже неудобны; 2—3 мерных колбы от 100—200 куб. с., несколько простых колб от 150—250 куб. с. абсолютно чистого стекла и, наконец, несколько пробирных цилиндров равного диаметра (лучше дюймового или около того). В цилиндрах столб 16—17 сант. высоты. У меня бывали пробирки и немного уже; столб бывал до 18—19 сант. Необходима правильность калибра бюреток и их делений, что собственно редко встрѣтить; какое разнообразие бывает в объемах, показывает следующее измерение бывших у меня бюреток. Из бюреток наполнялась колба в 100 к. с.

1	из	бюретки	в	50	к. с.	колба	вместила	100	+	0,25	к. с.
2	"	"	"	50	" "	"	"	100	+	0,1	" "
3	"	"	"	50	" "	"	"	100	+	0,25	" "
4	"	"	"	30	" "	"	"	100	+	0,25	" "
5	"	"	"	25	" "	"	"	100	+	0,45	" "
6	"	"	"	15	" "	"	"	100	+	0,1	" "

Несколько взятых из бюретки куб. сант. не дают ощутительной ошибки, но все 100 уже могут дать, в особенности, хотя бы при установке титра щавелевой кислоты с марганцовым раствором или этого последнего с чемнибудь. Самое деление на куб. с. на практикѣ, повидимому, производится прямо на линейную меру, между тем вылитых и невышлифованных внутри бюретках, это не

будет правильно и какой-нибудь 30-й куб. сантиметр не будет точен с 35, 44. Как мерный, может служить проверка количества капель в 1 куб. с., колебания получаются от 19 до 22. Бюретки употребляются с стеклянными кранами и зажимами, причем на месте зажима находится каучуковая трубочка. Для некоторых растворов безразлично соприкосновение с каучуком, для других же (как раствор марганца) не безразлично и потому необходимо иметь бюретки со стеклянными кранами.

Колбы мерные должны быть проверены, а простые, как предназначенные иногда для титрования, должны быть, по возможности, чистого безцветного стекла и должны быть предварительно несколько раз прокипчены с дистиллированной водой.

Пробирные цилиндры. Где дело идет об оттенках цвета, вопрос о безкоризненности метрициль, иногда значительно отличающихся по окраске жидкостей—важный вопрос. Здесь по возможности необходима одинаковость прозрачности без всякого цветового оттенка; желательна одинаковость и правильность калибра, одинаковость и правильность формы дна. Из подходящего калибра пробирок выбирают те, в которых уровень определенного количества жидкости стоял бы на одной высоте; уже такому простому условию удовлетворяют немногие из сотни. Примесь какого-нибудь излишнего оттенка в пробирке лучше всего узнается разматриванием при проходящем свете налитой в пробирку окрашенной жидкости; те разнообразные темные круги, зависящие от различной формы дна или частей пробирки около дна, где часто встречаются расширения и могущие влиять на оттенки окраски, выявляются именно окрашенной жидкостью, а не дистиллированной водой, как некоторые рекомендуют (да и как же в самом деле дистиллированная вода может указать оттенки, если она, налитая в высокие цилиндры, почти не дает на глаз ощущения жидкости); если ко всему прибавить еще часто встрѣ-

чающаяся въ пробиркахъ неправильности верхней части, — край, то слишкомъ суженны, то слишкомъ развернуты, что не даетъ уже одинаковости наблюдаемой окрашенной плоскости, — то будетъ понятно, что изъ 3-хъ дюжины подходящихъ пробирокъ я могъ выбрать только 8 штукъ. Поставленная мною условія ни одинъ стеклянный магазинъ, изъ видныхъ въ Петербургѣ, не соглашался удовлетворить, — просто отказывались. По моему мнѣнію, этимъ условіямъ могли бы только удовлетворить шлифованныя внутри пробирки изъ хорошаго стекла; но если литые, хорошо только подобранные, цилиндры, вправда, градуированные и съ кранами, и все-таки не всегда точные между собой, стоятъ пара около 10 руб., то и шлифованныя пробирки едва ли обойдутся дешевле.

Въ послѣднія нѣсколько лѣтъ вышеупомянутые цилиндры, такъ называемые „Гейфнеровскіе“, вошли въ практику при цвѣтовыхъ реакціяхъ. Что сказано о чистотѣ стекла, правильности калибра пробирныхъ цилиндровъ, то всецѣло слѣдуетъ отнести и къ Гейфнеровскимъ градуированнымъ.

Необходимо разсмотрѣть еще рекомендуемое размѣшиваніе прилитыхъ реактивовъ какъ въ градуированныхъ цилиндрахъ, такъ и пробиркахъ, стекляной палочкой. При прилитіи реактивовъ въ цилиндры, естественно, что соприкоснувшаяся часть уже начинаютъ взаимодействовать. Если оставить безъ помѣшиванія, окраска появляется быстрѣ въ мѣстахъ соприкосновенія и, усиливаясь, держится долго на мѣстѣ; помѣшаніе нужно сдѣлать тщательное, на что требуется замѣтное время; размѣшавши въ одномъ, тоже должны сдѣлать во второмъ, третьемъ и т. д. (пробирныхъ).

Я пробовалъ такъ: приливши реактивовъ, не помѣшивая, дожидался появленія окраски; обыкновенно она появлялась внизу пробирки (вѣроятно, въ силу того, что сѣрная кислота, какъ болѣе тяжелая, опускается внизъ и тамъ скорѣе начинается ея взаимодействие), — если все оставить безъ помѣшанія (въ покоѣ), то въ мѣстѣ появленія окраска усиливается, крайне медленно распространяясь вверхъ по жидкости. Выж-

давъ появленіе окраски, начинать помѣшаніе стекляной палочкой, куда вся окраска равномерно распредѣлилась по всему цилиндру; время на помѣшаніе уходило $\frac{1}{2}$ — $\frac{3}{4}$ минуты. Я обращаю вниманіе на технику смѣшиванія реактивовъ и время потребное для этого потому, что во всѣхъ руководствахъ, видѣнныхъ мною, другой какой-либо техники нигдѣ не указывается. Отъ тщательности же и одновременности смѣшиванія зависитъ однообразное проявленіе реакціи и дальнѣйшая постепенность переходовъ цвѣтовъ, на что всѣ руководства обращаютъ вниманіе, какъ на непремѣнное условіе при одинаковыхъ количествахъ азотистой кислоты; между тѣмъ вышеуказанный способъ требуетъ замѣтнаго времени на каждое отдѣльное смѣшаніе. Дальѣ во всѣхъ руководствахъ встрѣчается „время появленія ясной окраски“; два цилиндра у одного работающаго уже, вѣроятно, дадутъ разницу при одинаковомъ содержаніи азотистой кислоты, а 4 и тѣмъ болѣе; такъ какъ появленіе окраски измѣряется минутами, иногда немногими, является вопросъ, съ какого момента считать начало реакціи, съ момента ли прилитія реактивовъ, или съ момента окончанія помѣшанія. На всѣ эти вопросы я натолкнулся на первыхъ порахъ и, замѣтивъ, что окраска (чаще) появляется въ одномъ какомъ-либо мѣстѣ (внизу), предпринималъ различные способы быстро смѣшиванія, но не нашелъ ни одного удовлетворительнаго, пока д-ръ Брусянинъ не посоветывалъ смѣшивать въ колбѣ (взбалтываніемъ) и потомъ выливать въ цилиндры; какихъ-либо особенныхъ погрѣшностей при такомъ способѣ предположить трудно, а между тѣмъ быстро и удобно и потому всѣ опыты я производилъ (подготавливая жидкости) слѣдующимъ образомъ: одна мѣрная колба въ 100 к. с. и нѣсколько колбъ отъ 150—200, по 1 на цилиндръ, и по числу цилиндровъ, въ мѣрную колбу изъ бюретки отмѣривается желаемое число куб. с. опредѣленнаго раствора азотисто-щелочной соли, доливается, слегка взбалтывая до черты (т. е. до 100 к. с.) водой и выливается въ обыкновенную большую колбу; передъ слѣдующимъ отмѣриваніемъ, мѣрная колба обильно нѣсколько разъ споласки-

вается дистиллированной водой (я уже при втором споласкивании не находил никакого слѣда азотистой кислоты). Приготовивъ такимъ образомъ желаемое (или нужное) число по 100 к. с. растворовъ, въ каждый приливается изъ бюретки же по 1 к. с. сѣрной кислоты и смѣшивается легкимъ взбалтываніемъ; потомъ, по возможности быстро, приливается въ каждую колбу по 3 к. с. иодиоцинкаго крахмального клейстера или по 1 к. с. раствора метафенилендіамина (тоже изъ бюретокъ); приливая послѣдніе реактивы, жидкость въ то же время и взбалтывается; смѣшиваніе всегда было равномернымъ. Изъ колбы можно сейчасъ же перелить въ цилиндры и ждать появленія окраски или сравнивать, если она появилась; время начала реакціи устанавливается болѣе точно, а слѣдовательно и о времени появленія окраски можно говорить болѣе опредѣленно.

О тщательной чистотѣ посуды и осторожности въ обращеніи съ нею при манипуляціяхъ говорить нечего—это изъ предыдущаго само собой понятно.

Фильтры. Очистка подлежащей изслѣдованію жидкости иногда бываетъ настоятельно необходима, благодаря масѣ примѣсей, удалить которыя осажденіемъ, отстаиваніемъ (сода, известь, квасцы и др. подобныя средства) не удается или требуетъ слишкомъ много времени.

Въ такихъ случаяхъ обыкновенно прибѣгаютъ къ фильтраціи, какъ къ самому сподручному, удобному и простому средству. Но принимая во вниманіе сильную чувствительность реактивовъ азотистой кислоты и черезъ это возможность неправильнаго проявленія реакціи, крайне важно выяснить, какое вліяніе оказываютъ бумажные фильтры на проходящую черезъ нихъ жидкость. Въ литературѣ имѣется по этому вопросу слѣдующее замѣчаніе Griess'a: „Лабораторная фильтровальная бумага содержитъ почти всегда азотистую кислоту въ такомъ количествѣ, что уже одинъ фильтръ въ нѣсколько дюймовъ въ поперечникѣ въ состояніи столько же сотенъ кубич. сантиметровъ воды окрасить въ ясно-желтый цвѣтъ, если къ водѣ прибавлено немного сѣрно-кислаго діамидобензойно-кислаго раствора“.

Фильтрованная бумага употребляется обыкновенно 2-хъ родовъ: шведская и простая. По моимъ наблюденіямъ, какъ та, такъ и другая при фильтраціи сообщаютъ пропускаемой жидкости часть азотистой кислоты. Опыты были поставлены слѣдующимъ образомъ: черезъ опредѣленной величины фильтръ пропускалось извѣстное количество дистиллированной воды, и эта жидкость изслѣдовалась на азотистую кислоту по сравненію съ чистыми опредѣленными растворами; опредѣленное количество воды пропускалось черезъ одинъ и тѣ же фильтры до тѣхъ поръ, пока она не содержала и признаковъ N_2O_3 . Первая промывная вода всегда содержитъ ощутительное количество, въ среднемъ около 0,0014 мгрм. N_2O_3 на 100 квад. сан. площади фильтра и въ фильтрахъ изъ шведской бумаги ея всегда получалось большее количество чѣмъ въ фильтрахъ изъ простой бумаги; за то во вторыхъ промывныхъ водахъ, въ фильтрахъ изъ шведской бумаги, не получалось уже слѣда N_2O_3 , а отъ простой, иногда даже въ 3-й водѣ, получались, правда, крайне незначительные слѣды (желтоватость). (Табл. XI).

Опредѣленное содержаніе въ растворѣ N_2O_3 при 3-хъ кратной фильтраціи черезъ сухіе фильтры увеличивается въ среднемъ тоже для шведской—0,0014, а для простой—немного болѣе на 100 кв. сантим. фильтра. (Таблица XII).

Griess рекомендуетъ промывать фильтры дистиллированной водой съ N_2SO_4 ¹⁾. Изъ моихъ опытовъ я вывожу заключеніе, что достаточно и 3-хъ разъ по 200 к. с. просто дистиллированной воды, гдѣ это возможно, чтобы быть спокойнымъ за полное отсутствіе азотистой кислоты, особенно въ фильтрахъ изъ шведской бумаги, какъ болѣе чистой. При такой обработкѣ фильтровъ, само собой понятно, что пропущенная черезъ него испытываемая жидкость получается не абсолютно точной по концентраціи, но едва ли это разведеніе будетъ

¹⁾ „Для того, чтобы освободить подобный фильтръ отъ азотистой кислоты, лучше всего пропускать черезъ него содержащую H_2SO_4 воду до тѣхъ поръ, пока фильтратъ перестанетъ давать реакцію на діамидобензойную кислоту“.

ощутительно, если, по возможности, давать хорошо стекать промывной водѣ и затѣмъ, конечно, чѣмъ больше будетъ произведено испытуемой жидкости, тѣмъ меньше будетъ и ошибка разжиженія. Если же желательнѣе пользоваться непременно сухимъ фильтромъ, то опыты съ просушкой дали слѣдующіе результаты: черезъ фильтры пропускалось 600 к. с. воды, въ три приема, по 200 к. с. каждый (это, такъ сказать, первыя, вторыя и третьи промывныя воды; всѣ онѣ по мѣрѣ пропусканія испытывались на азотистую кислоту и первыя давали, послѣднія же не давали реакціи на присутствіе азотистой кислоты), затѣмъ фильтры вынимались и на чистыхъ стеклянныхъ палочкахъ помѣщались въ сушильный шкапъ; послѣ просушки опять пропускалось определенное количество дистиллированной воды, и она испытывалась на N_2O_3 .

Высушиваніе при 100° и выше (не выше 105°) давало ясную реакцію, особенно сильную отъ простой бумаги (Табл. XIII), при 80° слабѣе (Табл. XIV), а высушиваніе не выше 70° не давало реакціи. (Табл. XV).

Опредѣленіе N_2O_3 въ фильтрованныхъ жидкостяхъ производилось нафтоловымъ реактивомъ.

Способъ Тромсдорфа.

Способъ съ іодоцинковымъ крахмальнымъ клейстеромъ или, какъ его называютъ, способъ Тромсдорфа, одинъ изъ самыхъ старыхъ способовъ качественного открытія и количественнаго опредѣленія азотистой кислоты ¹⁾. Принципу его состоитъ въ томъ, что азотистая кислота вытѣсняетъ іодъ изъ его соединений и онъ, свободный, окрашиваетъ крахмальныи клейстеръ въ синій цвѣтъ. *F. Mylius* ²⁾ говоритъ, что сильное соединеніе іода съ крахмаломъ представляетъ настоящее химическое соединеніе, а не смѣсь и подходитъ подъ

¹⁾ Zeitschr. f. anal. chem. 1869 г. VIII. 356.

²⁾ Deutsch. Chem. Zeitg. 20. 159.

іодохоловую кислоту въ главныхъ свойствахъ, слѣдовательно содержать еще и іодистый водородъ.

По способу Тромсдорфа употребляется для проявленія реакціи іодоцинковый крахмальныи клейстеръ, сохраняемый въ посудѣ изъ темнаго стекла и въ темномъ мѣстѣ держится безъ замѣтнаго измѣненія мѣсяцы; такая устойчивость даетъ ему большое преимущество передъ своимъ прототипомъ іодокалійнымъ крахмальнымъ клейстеромъ (Фрезеніусъ), который былъ крайне не стоекъ и поневоли долженъ былъ готовиться чуть ли не *ex tempore*. Приготовленіе іодоцинковаго крахмальнаго клейстера слѣдующее: *Шенбейнъ* ¹⁾ рекомендуетъ брать 4 грм. крахмала, по *Тромсдорфу* же ²⁾ берется 5 грм. крахмала кипятятся на легкомъ огнѣ въ небольшомъ (не болѣе 100 к. с. количества) воды, съ 20 грм. хлористаго цинка, въ продолженіе нѣсколькихъ часовъ, чтобы довести оболочки крахмальныхъ зеренъ до полнаго разрушенія; вода, по мѣрѣ испаренія, должна добавляться и, время отъ времени, лучше чаще, кипящую массу взбалтывать, иначе можетъ случиться осѣданіе и пригораніе хлопьевъ крахмала. Когда можно быть увѣреннымъ въ достаточномъ разрушеніи крахмальныхъ оболочекъ, для чего собственно трудно указать какой-либо признакъ, кромѣ достаточной прозрачности жидкости, масса снимается съ огня и прибавляется къ ней, при взбалтываніи 2 грм. порошка іодистаго цинка (который при взбалтываніи быстро растворяется въ горячей массѣ). Затѣмъ массу разводятъ водой до опредѣленнаго объема (обыкновенно до 1 литра) и фильтруютъ. Фильтрація должна производиться въ темнотѣ, идетъ крайне медленно, особенно 2-я половина (сутки двое-трое) и фильтратъ получается совершенно свѣтлымъ, чистымъ и прозрачнымъ. „Названный реактивъ (іодоцинк. крахм. клейстеръ) измѣняется отъ солнечнаго свѣта; выделяющийся водородъ препятствуетъ ходу реакціи; іодистый цинкъ можетъ содержать примѣси. Всѣ эти обстоятельства

¹⁾ Руков. къ гигиен. изсл. Флогге, стр. 344.

²⁾ Zeitschr. f. anal. chem. 1869 г. 358 и Щербаконъ. Анал. вод. Т. II. 191.

увеличивают ошибки и, кромѣ того, какъ показали Шеннбейнъ, чистая вода при испареніи въ воздухѣ при 40° до 70° даетъ реакцію съ іодистымъ цинккрахмаломъ¹⁾. Поэтому передъ употребленіемъ въ дѣло, слѣдуетъ произвести пробу на чистоту препарата, что дѣлается слѣдующимъ образомъ (Тиманъ и Гертнеръ): 2 ч.ч. іодоцинкового крахмального клейстера разводятся въ 100 к. с. дистиллированной воды и прибавляется одинъ куб. с. разведенной сѣрной кислоты (безукоризненной), если черезъ 1—2 часа стоянія въ темнотѣ не покажется синяго окрашивания—препаратъ годенъ къ употребленію; поэтому правилу я всегда и готовилъ іодоцинковый крахмальный клейстеръ.

Изъ посуды требуется: 1) 3 бюретки, 2) 1 мѣрная колба въ 100 и 3) нѣсколько обыкновенныхъ въ 200 к. с., 4) пробирные или градуированные цилиндры. Самый опытъ ведется такъ: испытуемой жидкости берется определенное количество (обыкновенно 100 к. с.), въ одинъ изъ цилиндровъ наливается испытуемая жидкость, въ другія—различныя количества раствора азотисто-щелочной соли, дополненная до 100 к. с. водой; затѣмъ въ каждый цилиндръ приливаютъ по 1 к. с. разведенной сѣрной кислоты и по 3 к. с. іодоцинкового крахмального клейстера (Щербаковъ, Тромсдорфъ), все дѣлается по возможности быстро.

Всѣ реактивы лучше приливать изъ бюретокъ, наполняя ихъ по мѣрѣ надобности, а смѣшиваніе производить въ колбахъ, какъ раньше уже сказано. Наблюдаютъ, когда появится окраска, къ какому изъ контрольныхъ цилиндровъ ближе она подходит по интенсивности. Такъ какъ въ контрольныхъ цилиндрахъ содержаніе азотистой кислоты извѣстно, то въ случаѣ совпаденія окрасокъ испытуемой жидкости съ какимъ-либо изъ контрольныхъ цилиндровъ, содержаніе опредѣляется сразу. Если же окраска испытуемой жидкости окажется между двумя контрольными, то опытъ воспроизводится снова тѣмъ же порядкомъ, причѣмъ для сравненія бе-

¹⁾ П. Вальденъ Ж. Ф. Х. Общ. 1887 г. отдѣлъ I, вып. 2, стр. 274.

рутся количества азотистой кислоты, заключающіяся между двумя уже раньше опредѣленными (количествами) и т. д. до полного, по возможности, совпаденія окрасокъ. Я, для выжиданія появленія окраски, да и для сравненія, ставилъ пробирные цилиндры въ темную закрытую отъ свѣта стойку, хотя нѣсколько сдѣланныхъ раньше опытовъ, съ появленіемъ окраски на свѣту и въ темнотѣ не дали ощутительной разницы во времени.

При приготовленіи іодоцинкового крахмального клейстера, сначала разваривается крахмалъ: варить его для этого нужно, какъ сказано раньше, нѣсколько часовъ, покуда не разварятся зерна (оболочки); „масса должна сдѣлаться прозрачной“. Прозрачной она дѣлается уже часа черезъ 1½—2 кипѣнія; столько времени и рекомендуютъ варить крахмалъ¹⁾; опытный глазъ по виду можетъ до нѣкоторой степени опре- дѣлить готовность, но это для другихъ все-таки довольно шаткій признакъ, болѣе же опредѣленныхъ нѣтъ и указать трудно. Если варить меньшее количество времени или на болѣе слабомъ огнѣ, то, вѣроятно, останется больше неразваренныхъ оболочекъ зеренъ; можетъ быть и много. Не отражаются ли всѣ такіе случайности на проявленіи реакціи?

Здѣсь умѣстно указать и на слѣдующее явленіе, полученное мною при опытахъ отъ прибавленія различныхъ количествъ іодоцинкового крахмального клейстера: 1) поставлено 8 пробирныхъ цилиндровъ по 100 к. с. жидкости съ содержаніемъ 0,02 мгрм. на 100, послѣ прибавленія во всѣ по 1 к. с. H_2SO_4 (1:3), въ 4 цилиндра влито по 1 к. с. іодоцинкового крахмального клейстера, въ другіе 4 по 3 к. с.; въ этихъ послѣднихъ (съ 3-мя к. с.) окраска показалась черезъ 20 минутъ, а въ первыхъ, съ 1 к. с.—немного раньше часу показалась легкой фіолетовой отгѣнокъ и такимъ же оставался въ продолженіе 2 часовъ наблюденія; синевы вовсе не было; 2) подобно первому опыту сдѣлано съ 0,03 мгрм. на 100, въ одну половину цилиндровъ прибав-

¹⁾ A. Leclers. Journ. de pharm. et de chemie. 21. 641.

лепо по 3 к. с., въ другую—по 2 к. с. йодоцинкового крахмальнаго клейстера; первые дали окраску черезъ 11 минутъ, прозрачность черезъ 50 мин.; вторые черезъ 24 мин.—окраску, непрозрачность же черезъ 1½ часа не наблюдалась (и окраска какая-то зеленоватая). Изъ этихъ опытовъ ясно, что прибавленіе различныхъ количествъ йодоцинкового клейстера имѣеть существенное значеніе для проявленія реакціи, хотя, конечно, не выясняетъ затронутого выше вопроса.

Предѣлы количествъ азотистой кислоты для реакціи съ йодоцинковымъ крахмальнымъ клейстеромъ веѣми авторами полагаются между 0,1 mgr. и 0,4 mgr. на 1 литръ содержанія; количества меньшія 0,1 mgr. даютъ слабую окраску, появленіе которой приходится дожидаться около часу времени. Больше 0,4 mgr. на 1 литръ окраска появляется очень скоро и, быстро усиливаясь, дѣлается непрозрачной. Сравненіе такъ быстро темнѣющей окраски очень трудно и потому предѣломъ возможнаго наблюденія признають не больше 0,4 mgr. на литръ.

Я, на основаніи своихъ опытовъ, отбросилъ бы и 0,4 mgr. на 1 литръ; при такомъ количествѣ, у меня слишкомъ скоро появлялась окраска и непрозрачность, что видно изъ таблицъ.

Относительно времени появленія окраски, при означенныхъ выше количествахъ, веѣ сходятся на результатахъ, полученныхъ и установленныхъ *Тиманномъ* (котораго веѣ и цитируютъ: Щербаковъ, Фрезеніусъ и др.):

100 к. с. жидкости содержать N_2O_5 mgr.	Реакція наступила ясно по истеченіи:	Жидкость въ слѣдъ 12—15 сн. стала непрозрачн. черезъ минутъ:
0,005	50 мин.	не было наблюдаемо
0,01	40 „	тоже
0,02	18—20 „	60—70 минутъ
0,03	41 „	40 „
0,04	8—10 „	30 „

Мои наблюденія производились слѣдующимъ образомъ: смѣшанные въ колбѣ реактивы (описано выше) выливались по возможности скорѣе (до окраски) въ пробирные цилиндры и ставились въ темную подставку; замѣчалось время приливавія послѣдняго реактива, слѣдовательно начала реакціи; ясная синева (чтобы ее можно было констатировать каждому и не посвященному, для чего я часто просилъ товарищей—видѣть-ли они окраску и какую именно) наступала по истеченіи въ среднемъ (см. Табл. I):

100 к. с. жидкости содержать N_2O_5 mgr.	Окраска наступила ясно по истеченіи:	Непрозрачность въ слѣдъ 15—18 сн. наступила черезъ минутъ:
	колебанія	колебанія
0,005	50 м. (45—60 м.)	1½—2½ ч.
0,01	36 „ (28—42 „)	
0,015	22 „ (16—31 „)	71 м. (65—80 м.)
0,02	12 „ (9—18 „)	52 „ (45—60 „)
0,025	7 „ (5— 8 „)	41 „ (35—48 „)
0,03	5 „ (4— 8 „)	33 „ (25—40 „)
0,04	3 „ (2— 5 „)	19 „ (16—25 „)

Въ виду случающагося иногда не равномернаго появленія окраски приходилось ставить не одну пробирку, а нѣскольکو, чаще 3—4, и по большинству случаевъ, если они разнились, получалось для этого опыта одно данное.

Почему мои результаты нѣсколько расходятся съ *Тиманномъ* и другими (*Щербаковъ*), объяснить не умѣю; веѣ опыты я производилъ согласно положеніямъ, изложеннымъ у *Тиманна*, *Щербакова* и др., точно также подготовка реактивовъ шла всегда по ихъ указаніямъ.

Неодинаковость (не полное тожество) результатовъ появленія и усиливанія окраски при однихъ и тѣхъ же условіяхъ, иногда и очень замѣтное, кромѣ меня, какъ-будто никто не получалъ; ни въ одномъ руководствѣ не указывается на это явленіе, а по моимъ опытамъ, явленіе это довольно частое и едва-ли не обычное. Насколько можно отнести къ ошибкамъ

и еще къ чему-либо, я также сказать не могу, а повторяю, у другихъ не нахожу ничего подобнаго, развѣ только неясные намеки, что можно заключить изъ слѣдующихъ выражений. Griess ¹⁾, описывая предложенную реакцію съ диамидобензойной кислотой, говоритъ: „результаты получаются „достаточно удовлетворительны“; почему только „достаточно удовлетворительные“, а не „вполнѣ точны“. Тиманнъ въ примѣчаніяхъ къ методу Тромсдорфа для опредѣленія азотистой кислоты (Тиманнъ и Гертнеръ) говоритъ, что надо работать съ весьма точными приборами и имѣть навыкъ въ распознаваніи красочныхъ оттѣнковъ, чтобы избѣгать большихъ ошибокъ. Считаю нужнымъ сдѣлать слѣдующее замѣчаніе: передъ наливаніемъ въ бюретку для отбириванія количества реактивовъ, особенно азотисто-щелочной соли и іодоцинковаго крахмального клейстера, слѣдуетъ ихъ взбалтывать (встряхнуть) и наливать по мѣрѣ надобности, особенно іодоцинковый крахмальный клейстеръ; результаты получаются ровнѣе.

Въ водѣ, особенно питьевой, чаще другихъ могутъ встрѣчаться примѣси—изъ органическихъ: мочи, бѣлковыхъ соединений; изъ не органическихъ—соли желѣза. Вліяніе ихъ на реакцію азотистой кислоты съ іодоцинковымъ крахмальнымъ клейстеромъ (Щербаковъ 252, Тиманнъ и Preusse) установлено слѣдующее:

Отъ прибавленія мочи:

На 100 к. с. жидкости содержится N_2O_5 мгрм.	На 100 к. с. раствора мочи въ куб. сант.	Реакція наступила въ словъ 12—15 сант. черезъ	} воспроиз- ность не наблюда- лась.
0,005	2	никакой	
0,01	2	”	
0,02	2	70 ” м.	
0,03	2	45—50 ”	
0,04	2	35—40 ”	

¹⁾ Zeitschr. f. anal. chem. 17. 18. 78. 369.

Растворъ мочи приготавливался изъ равныхъ частей нормальной человѣческой мочи и дистиллированной воды. Если же въ испытуемой жидкости вмѣстѣ съ органическими примѣсями содержится и большія количества азотистой кислоты, то результаты получаются почти подходящими къ дѣйствительнымъ, безъ замѣтнаго вліянія органическихъ веществъ (Тиманнъ и Гертнеръ).

Растворъ, содержащій въ 100 к. с.	По Тромсдорфу получено мгрм. N_2O_5 .		Процентъ оказавшагося N_2O_5 .	
	С м ѣ с и.	Мгрм. $N_2 O_5$		
2 к. с. раств. карамели .		2,508	2,500	99,6
2 ” ” ” мочи . .		4,103	3,800	92,6
1,6 ” ” ” бѣлка . .		3,625	3,600	99,3

Въ первомъ случаѣ органическое вещество составляло 1%, во второмъ, благодаря необходимому разведенію (1 к. с. смѣси: 100 воды), % бѣлы 0,01%, каковой уже не имѣлъ, по видимому, вліянія, такъ какъ полученную неточность можно отнести къ неизбѣжнымъ ошибкамъ ¹⁾.

Мои опыты съ мочей были поставлены слѣдующимъ образомъ: нормальная моча прибавлялась: 1) свѣжая, иногда еще теплая, цѣльная, но на 100 к. с. брался 1 к. с., т. е. 1%, количество равное при опытахъ у другихъ (развести пополамъ водою—они прибавляли по 2 к. с., слѣдовательно 1%) и 2) моча, долго стоявшая, иногда загнившая, иногда безъ присутствія гнилости (грибовъ); эта послѣдняя, какъ обыкновенно мутная, всегда смѣшивалась съ равнымъ по объему количествомъ дистиллированной воды и профильтровывалась, прибавлялось ея по 2 к. с. на 100 жидкости. Свѣжая моча 1 к. с. на 100 жидкости:

¹⁾ Щербаковъ. Анал. вод. 234; Тиманнъ. Anleitung zur Unters. von Wasser 74. стр. 71.

На 100 к. с. жидкости въ миллиграммахъ.	Моча.	Окраска.
N_2O_3	к. с.	
0,01	+ 1	} На другой день въ пер- выхъ пробиркахъ не бывало иной окраски; 0,03 была прозрачной.
0,02	+ 1	
0,03	+ 1	
0,04	+ 1	

Моча долго стоявшая (около 4-хъ недѣль): Таблица II-я.

Моча	N_2O_3 : 100.	Окраска черезъ:	Непрозрачность:
1	+ 0,01	48—50 м.	долго не было.
1	+ 0,02	15—20 „	80—90 м.
1	+ 0,03	8—11 „	40—45 „
1	+ 0,04	5—6 „	25—30 „

Растворъ бѣлка послѣ 4—5 недѣльнаго стоянія на солнцѣ (на столѣ): 1 яичный бѣлокъ на 1 литръ воды (крайне долго пужно выбалтывать): Таблица II-я.

2 к. с. бѣлк. раств.	N_2O_3 : 100 жидкости.	Окраска.	Непрозрач.
0,01		долго не было	} Черезъ 1 ч. 30 м. не было.
0,02		55 м.	
0,03		25—28 „	
0,04		15—17 „	

Относительно солей желѣза авторы (Леманъ, Тиманъ, Щербаковъ, Эрисманъ, Дубиневичъ и др.) говорятъ вообще, что соли желѣза препятствуютъ полученію правильныхъ результатовъ реакцію съ іодоциновымъ крахмальнымъ клейстеромъ, такъ какъ окись желѣза сама по себѣ вытѣсняетъ іодъ и, слѣдовательно, синяя окраска можетъ получаться безъ присутствія азотистой кислоты. Въ водѣ желѣзо въ огромномъ большинствѣ случаевъ встрѣчается въ формѣ углекислой соли закиси, особенно въ болотахъ и колодцахъ, а также въ формѣ сѣрнокислой закиси; закисныя соединенія отличаются своимъ крайнимъ нестойкимъ и легко переходя въ окисныя ¹⁾. *Aeby* ²⁾ утверждаетъ, что, если при

¹⁾ Щербаковъ. Анализъ воды. 104, 105, 106.

²⁾ Zeitschr. f. anal. chem. 1873 г. XII. 378.

испытаніи воды іодициновымъ крахмальнымъ клейстеромъ на нитриты получается голубоватая окраска мало-по-малу, то она въ большинствѣ случаевъ обусловливается присутствіемъ не нитритовъ, а мелко-взвѣшеннаго гумусокислого желѣза, реакція отъ нитритовъ наступаетъ немедленно (какія количества?). *Gratama* ¹⁾, провѣряя утверждение *Aeby*, нашелъ, что гумусокислое желѣзо, смѣшанное надлежащимъ образомъ съ іодоциновымъ крахмальнымъ клейстеромъ и H_2SO_4 , въ теченіе 24 часовъ не вызывало никакого помутненія; послѣднее появилось, если вмѣсто гумусокислого желѣза бралась чистая окись желѣза. *Тиманъ* и *Гертнеръ* думаютъ, что *Aeby* правъ; эти авторы нашли, что 1 мгрм. полудуро-хлористаго желѣза ²⁾ ($Fe_2Cl_6 + 2H_2O$) въ 100 к. с. H_2O при дѣйствіи іодоциноваго крахмальнаго клейстера въ присутствіи разведенной H_2SO_4 вызываютъ синюю окраску. По наблюденіямъ *Зальманна* ³⁾ встрѣчаются очень часто желѣзосодержащія воды, не обнаруживающіе и по истеченіи нѣсколькихъ часовъ съ іодоциновымъ крахмальнымъ клейстеромъ и H_2SO_4 никакой голубой окраски. Большое число опытовъ съ чистыми солями *Fe* (желѣзо-амміачные квасцы, хлорное желѣзо, желѣзный сахаратъ), растворенными въ чистой дистиллированной водѣ или въ несодержащей азотистой кислоты ключевой водѣ, показало, что всегда голубая окраска наступала только по истеченіи нѣсколькихъ часовъ, даже, если на 100,000 ч. воды приходилась 1 ч. металлическаго желѣза. Нѣсколько скорѣе, но во всякомъ случаѣ не раньше часа наступала реакція, если къ сильно жесткой ключевой водѣ прибавлена была сѣрнокислая закись желѣза и растворъ до прибавленія іодоциноваго крахмальнаго клейстера и H_2SO_4 . нѣкоторое время подвергался окисляющему дѣйствію воздуха. Если къ водѣ на 100,000 ч.ч. прибавлялась 0,5 ч. металлическаго желѣза въ видѣ соли окиси, пригото-

¹⁾ Zeitschr. f. anal. chem. 1875, XIV. 72.

²⁾ Zalzmänn. Berich. d. pharm. geselsch. 1895, 47.

³⁾ Nachweist der salpetrigen Säure im Trinkwasser durch jodzinkstärke färbung. Berichte der pharmaceutischen gesellschaft 1895, 47.

ленной изъ соли закиси, то до наступленія голубоватой окраски проходило около 2-хъ часовъ. Для подобныхъ опытовъ не слѣдуетъ брать полуторо-хлористаго желѣза, такъ какъ въ немъ бывають примѣсы хлора и азотистой кислоты. На основаніи всего вышеизложеннаго и Salzmann утверждаетъ что въ практическомъ отношеніи, при опредѣленіи азотистой кислоты, содержаніе солей желѣза въ водѣ не такъ важно, какъ думаютъ. Вода, не дающая реакціи съ іодоциновымъ крахмальнымъ клейстеромъ, въ теченіе 30 минутъ, должна считаться не содержащей азотистой кислоты; реакція, появляющаяся до истеченія 30 минутъ, не можетъ быть отнесена на счетъ солей желѣза.

Для полученія раствора соли желѣза, я поступалъ слѣдующимъ образомъ ¹⁾: опредѣленное вѣсовое количество стальной фортепянной проволоки, очищенной отъ слѣдовъ ржавчины, растворялось въ небольшомъ количествѣ (около 50 к. с.) воды, сильно подкисленной разведенной сѣрной кислотой; съ легкимъ подогреваніемъ раствореніе идетъ энергичнѣе. Выдѣляющійся водородъ вытѣсняетъ изъ колбы, въ которой производится реакція, воздухъ и далѣе все идетъ безъ доступа атмосфернаго кислорода; по мѣрѣ траты сѣрной кислоты, что выражается приостановкой выдѣленія паровъ и появленіемъ желтоватаго (ржаваго) цвѣта, ея нужно добавлять. Въ концѣ концовъ пары водорода перестаютъ выдѣляться, даже при подогреваніи, конечно, при ясномъ избыткѣ сѣрной кислоты, а въ слегка зеленоватомъ растворѣ остается нѣкоторое количество чернаго аморфнаго осадка; это освобожденныя изъ желѣза, нерастворяющіяся въ кислотѣ, угольные частицы. Полученный растворъ разводился прокипяченной дистиллированной водой до опредѣленнаго объема и осадокъ отфильтровывался. Въ фортепянной проволоцѣ, какъ количество желѣза, такъ и % угля въ немъ, довольно постоянно; угля считаютъ около 0,2%. Приготовленный растворъ обыкновенно довольно крѣпкій, сохранялся въ

¹⁾ Щербатовъ Анал. воды. 120.

хорошо закупоренной посудѣ и держался въ темномъ шкафу. Часть крѣпкаго раствора ехъ тепрже разводилась до желаемой концентрации и употреблялась по мѣрѣ надобности.

Опыты опредѣленія азотистой кислоты въ водѣ содержащей соли желѣза ставились такъ: къ опредѣленному раствору азотистой кислоты приливалось желаемое количество раствора желѣза (обыкновенно 1 мгрм. въ 1 к. с.); жидкость изслѣдовалась іодоциновымъ крахмальнымъ клейстеромъ на азотистую кислоту, сравнительно съ такимъ же растворомъ азотистой кислоты безъ желѣза. Результаты слѣдующіе: (среднее). Таблица III-я.

N_2O_5 :100 к. с. жидкости.	Количество метал. желѣза прибав. въ миллиграммахъ.	Опредѣл. N_2O_5 :100. % ошибки.	На 1 мгрм. желѣза приход.
0,04	4	0,0306	23,5% 5,9 %
0,04	3	0,0328	18 „ 9 „
0,04	2	0,0358	10,5 „ 5 ¹ / ₄ „
0,04	1	0,0386	3,5 „ 3,5 „
0,03	3	0,0225	25 „ 8,3 „
0,03	2	0,02516	16 „ 8 „
0,03	1	0,0278	7,4 „ 7,4 „
0,02	2	0,0156	22 „ 11 „
0,02	1	0,01816	9,2 „ 9,2 „

Сравненіе производилось послѣ яснаго установленія окраски и потому даже въ каждомъ частномъ опытѣ время наблюденія колебалось. Количества 0,01 и 0,005 (:100) азотистой кислоты съ прибавленіемъ раствора желѣза (1 мгр., ¹/₂ мгр.) давали окраску крайне неопредѣленную (иногда только легкіе фіолетовые оттѣнки, не поддающіеся сравненію; часто и цѣлые часы—ничего).

Относительно (средняго) времени проявленія реакцій (пооявленія окраски) съ примѣсами соли желѣза получены слѣдующіе результаты: Табл. IV.

На 100 к. с. жидкости въ миллиграммахъ:		Ясная окраска наступила черезъ:
N_2O_3	мет. Fe	
0,01	1	52,5 мин.
0,02	1	16,0 „
„	2	21,1 „
0,03	1	5,8 „
„	2	6,6 „
„	3	7,7 „
0,04	1	3,5 „
„	2	3,8 „
„	3	5,1 „
„	4	5,3 „

Время наступления окраски запаздываетъ сравнительно съ чистыми растворами азотистой кислоты (см. время появления окраски чистыхъ растворовъ).

Относительно дальнѣйшаго хода реакціи, послѣ появленія окраски-усиленія интенсивности, — сравненіе производилось при помощи градуированныхъ (Гейфнеровскихъ) цилиндровъ; при опытѣ, послѣ затемнѣнія жидкости (наступленія непрозрачности въ извѣстномъ слое) въ какомъ-либо изъ цилиндровъ, изъ него выпускалось количество жидкости до яснаго просвѣтлѣнія и окраски уравнивались опять съ другимъ цилиндромъ; время повторныхъ сравненій зависѣло отъ наступленія затемнѣнія въ одномъ изъ цилиндровъ и потому неодинаково. Здѣсь приведены только отношенія количествъ N_2O_3 чистаго раствора къ раствору съ прибавленіемъ желѣза, по расчету, если въ 100 к. с. (до верхней черты въ цилиндрахъ) содержаніе азотистой кислоты извѣстно, то извѣстно сколько въ 1 к. с. и далѣе понятно; послѣ уравниванія окраски вычисленное содержаніе чистаго раствора дѣлилось на содержаніе, полученное для раствора съ желѣзомъ. Подробности сравненій въ таблицѣ V-й.

Изъ отношеній явствуетъ, что въ послѣдующихъ переходахъ (усиленіе окраски) сказывается задерживающее вліяніе солей Fe.

Сравнивались на 100 въ миллиграммахъ.	Черезъ сколько вѣрем. отъ начала реакціи.	Равенство въ куб. сант.		Равенство въ миллиграммахъ N_2O_3 .		Отношеніе.
		съ Fe	безъ Fe	съ Fe	безъ Fe.	
N_2O_3 + мет. Fe. N_2O_3 .	0,02	Минуть.				
		19—20	100 = 71,16	0,02 = 0,0142	0,71	
		30—32	96 = 65,16	0,0192 = 0,0130	0,67	
		38—41	81,6 = 53,5	0,0163 = 0,0107	0,65	
$0,03 + 3Fe$	0,02	17—20	80,5 = 99	0,02415 = 0,0198	0,82	
		25—32	58,3 = 69,8	0,01749 = 0,01396	0,79	
$0,04 + 1Fe$	0,035	10	77,8 = 86	0,03112 = 0,0301	0,99	
		15—17	58 = 58,7	0,0232 = 0,020545	0,88	
$0,04 + 2Fe$	0,035	9—10	80,7 = 82,3	0,03228 = 0,0288	0,89	
		16—17	67 = 63	0,0268 = 0,022	0,82	
$0,04 + 3Fe$	0,03	10—14	88,16 = 96,8	0,035 = 0,029	0,81	
		18—20	58,6 = 61,8	0,02344 = 0,01854	0,79	
$0,04 + 4Fe$	0,03	10—15	96,7 = 89,3	0,03868 = 0,02679	0,69	
		15—23	61 = 55,16	0,024 = 0,0165	0,68	

Какъ видно изъ таблицы V-й сравненіе не всюду производилось съ одинаковыми количествами N_2O_3 . Изъ таблицы III-й или общаго вывода на страницѣ 31 видно какому количественному содержанию N_2O_3 чистаго раствора (на 100 к. с.) равняются по проявленію реакціи раствора съ прибавленіемъ различныхъ количествъ солей *Fe*. Поэтому при опытахъ обращалось вниманіе, чтобы сравниваемыя жидкости не очень рѣзко отличались по проявленію окраски и, слѣдовательно, наугушенію въ дальнѣйшемъ различныхъ отбѣнокъ интенсивности; напр., чистый растворъ съ количествомъ 0,02 mgr. N_2O_3 на 100 к. с. по проявленію и дальнѣйшимъ переходамъ окраски не слишкомъ разнится съ 0,02 + 1 *Fe* mgr. — сравненіе ихъ возможно; 0,03 + 3 *Fe* mgr. равенъ по окраскѣ приблизительно 0,0225 mgr. (среднее), слѣдовательно, его окраски нельзя и сравнивать съ окраской, происходящей отъ 0,03 mgr. чистаго раствора, такъ какъ первая будетъ слишкомъ отставать по проявленію. Тоже и относительно 0,04 съ желѣзомъ и безъ желѣза.

При сравненіи 0,02 + 1 *Fe* mgr. и 0,02 окраска сначала рѣзко развивается въ чистомъ и потому этого раствора требуется меньшій столбъ жидкости для уравненія. При 0,03 + 3 *Fe* и 0,02—въ первомъ (съ *Fe*) сильнѣе. Въ 0,03 mgr. при сравненіи съ 0,04 + 4 *Fe*—окраска сильнѣе, но при сравненіи 0,03 съ 0,04 + 3 *Fe*—силнѣе въ послѣднемъ растворѣ. 0,04 + 2 *Fe* лучше сравнивать съ 0,035 mgr., ибо 0,03 уже будетъ слишкомъ отставать, а 0,04 чистый все-таки слишкомъ быстро уходитъ впередъ; сила окрасокъ видна изъ равенствъ въ куб. с. Вычисляя въ уравненныхъ столбахъ (куб. сант.) жидкости содержаніе N_2O_3 въ mgr. и опредѣляя отношеніе содержанія чистаго къ раствору съ желѣзомъ, замѣчаемъ всегда уменьшеніе этихъ отношеній при слѣдующихъ сравненіяхъ, т. е. содержаніе N_2O_3 (въ mgr.) чистаго раствора требуется меньше въ слѣдующемъ для уравненія интенсивности окраски, слѣдовательно, окраска въ чистомъ растворѣ усиливается быстрѣе, чѣмъ съ примѣсью *Fe*. Нагляднѣе будетъ, если количества N_2O_3 слѣдующихъ срав-

неній приводить къ какому-либо (съ *Fe* или безъ *Fe*) количеству перваго сравненія, напр. (см. Таблица V-я):

$$0,02 + 1 \text{ Fe и } 0,02 \text{ безъ Fe:}$$

Сравненія.	Куб. с.	Куб. с.	Въ mgr.	Отнош.
1-е	100 (+ <i>Fe</i>) =	69	$N_2O_3 - 0,02 + 1 \text{ Fe} = 0,0138;$	0,69
2-е	92 „ =	61	„ — 0,0184 „ = 0,0122;	0,67
			На 0,02 „ = 0,01326;	
3-е	70 „ =	44	$N_2O_3 - 0,014 (+ 1 \text{ Fe}) = 0,0088;$	0,62
			На 0,02 „ = 0,0125;	

$$0,03 + 3 \text{ Fe и } 0,02:$$

Сравненія.	Куб. с.	Куб. с.	Въ mgr.	Отнош.
1-е	80,5 (+ <i>Fe</i>) =	100	$N_2O_3 - 0,02415 „ = 0,02;$	0,828
2-е	56 „ =	69	„ — 0,0168 „ = 0,0138;	0,82
			На 0,02415 „ = 0,0198;	

$$0,04 + 2 \text{ Fe и } 0,035:$$

Сравненія.	Куб. с.	Куб. с.	Въ mgr.	Отнош.
1-е	82 (+ <i>Fe</i>) =	86	$N_2O_3 - 0,0328 (+ \text{Fe}) = 0,0301;$	0,91
2-е	66 „ =	61	„ — 0,0264 „ = 0,02135;	0,81
			На 0,0328 „ = 0,0265;	

Итакъ, окраска въ чистыхъ растворахъ развивается скорѣе, нежели съ прибавкой соли желѣза.

Всѣ указываютъ, что окиси *Fe* сами вызываютъ окраску; закиси же, хотя не вызываютъ, но какъ не стойкія, переходятъ въ окиси; о задерживающемъ влияніи ни у кого не упоминается.

Что-то въ родѣ усиленія окраски, я замѣчалъ на первыхъ порахъ при моихъ опытахъ съ растворомъ соли желѣза, хотя и приготовленномъ по описаннымъ правиламъ, но около 1—1½ недѣли стоявшемъ на столѣ, въ склянкѣ, съ неплотной пробкой. Нѣсколько первыхъ опытовъ съ этимъ растворомъ дали легкое усиленіе окраски сравнительно съ чистымъ растворомъ азотистой кислоты, но при дальнѣйшихъ опытахъ этотъ же растворъ все-таки началъ задерживать окраску, а

свѣже приготовленный и, какъ сказано, хорошо сохраняемый дѣлше мѣсяцы дѣйствовали одинаково.

Кромѣ причинъ, вліяющихъ на реакцію съ іодоцинковымъ крахмальнымъ клейстеромъ, зависящихъ отъ количества и качества входящихъ реагентовъ, многие авторы указываютъ еще и на причины, часто даже трудно устранимыя; большинство руководствъ упоминаютъ только вскользь о нѣкоторыхъ изъ нихъ, а о другихъ и совсѣмъ не упоминаютъ.

Свѣтъ способствуетъ самъ по себѣ выдѣленію іода, слѣдовательно появленію или усиленію окраски. При одной изъ моихъ пробъ на присутствіе азотистой кислоты въ H_2SO_4 — 2 дня не было реакціи, при стояніи въ темномъ шкапу и черезъ 2—3 часа появилась синяя окраска, какъ только колба съ пробой была выставлена на яркій свѣтъ. Мои опыты въ вліяніе свѣта, производимые въ январѣ мѣсяцѣ, при разсѣянномъ дневномъ свѣтѣ по дѣлшмъ часамъ не давали различій.

Воздухъ, по словамъ *Deventer'a* и *Jurgens'a* ¹⁾, своимъ кислородомъ, попадающимъ въ воду, усиливаетъ реакцію съ іодоцинковымъ крахмальнымъ клейстеромъ, почему и рекомендуютъ тщательно устранять атмосферныя вліянія. Опыты ихъ производились въ стаканахъ; на испытываемую жидкость, послѣ прибавленія реактивовъ, наливался слой керосина и стаканъ закрывался стеклянкой пластинкой, смазанной жиромъ; при такихъ условіяхъ реакція появлялась позже, нежели въ открытыхъ сосудахъ.

Температура испытываемой жидкости, по сообщеніямъ проф. *Чирикова* ²⁾, также имѣетъ большое вліяніе на проявленіе реакціи съ іодоцинковымъ крахмальнымъ клейстеромъ. Изъ опытовъ съ водами харьковскихъ источниковъ, онъ выводитъ, что повышеніе t° -ры испытываемой воды чаще уменьшаетъ проявленіе реакціи; пониженіе, особенно отъ 10° и ниже — усиливаетъ. По многимъ опытамъ у него выходило, что охлажденный до 9° растворъ (0,001 въ литрѣ) азотистой

¹⁾ Ver. o. o. chem. ges. 1893. 932.

²⁾ Фармац. жур. 1891. 802.

кислоты далъ немедленно голубое окрашиваніе въ цилиндрѣ съ прибавленіемъ 3 к. с. H_2SO_4 (1:3) и 2 к. с. іодоцинкового крахмального клейстера; другой же подогрѣтый до 20° ($\approx 16^{\circ}$ R.) не далъ окраски въ теченіе цѣлаго часа; когда же такой подогрѣтый свѣтлый растворъ охлаждали, то синяя окраска появлялась и усиливалась. П. Вальденъ ¹⁾ говоритъ: „чистая вода при испареніи въ воздухѣ при 40° до 70° даетъ реакцію съ іодистымъ цинкакрахмаломъ“.

По *Musset* ²⁾, микроорганизмы выдѣляютъ іодъ изъ іодоцинкового крахмального клейстера. Почему *Musset* совѣтуетъ при подозрѣніи на присутствіе микроорганизмовъ перегонять воду по способу *Фрезеніуса* (или употреблять метафенилендіаминъ). Болѣе опредѣленно этотъ вопросъ разобранъ *Proskauer'омъ* ³⁾. Въ жидкости, при реакціи съ іодоцинковымъ крахмальнымъ клейстеромъ, показавшаяся голубоватая окраска, зависѣвшая только отъ суспендированныхъ въ водѣ частицъ. Подъ микроскопомъ въ суспендированныхъ частицахъ найдены палочковья бактеріи, кокки, нити и дрожжевые грибки; метафенилендіаминъ не давалъ реакціи. Опытами съ чистыми разводками микроорганизмовъ установлено авторомъ, что изъ 16 культивируемыхъ имъ видовъ далъ окраску только одинъ (но не ранѣе часа) *Cladotrix dichotoma* (грибокъ), развивающійся въ водопроводной водѣ; хотя, онъ полагаетъ, что въ этомъ случаѣ реакція зависѣла отъ присутствія въ грибкѣ соли желѣза, все-таки признаетъ возможность, что нѣкоторые виды способны вызывать окраску и тоже совѣтуетъ въ такихъ случаяхъ или перегонять по *Фрезеніусу*, или дѣйствовать метафенилендіаминомъ. Способъ *Фрезеніуса* къ тому же устраняетъ и другіе недостатки *Тромсдорфова* метода, обусловливаемые не летучими тѣлами (*Fe*, *Mn*, органическія вещества). Производство его слѣдующее ³⁾: опредѣленное количество жидкости, подкисленное уксусной кислотой, помѣ-

¹⁾ Ж. Ф. Х. общ. 1887 г., стр. 274.

²⁾ Pharm. Central halle 1889, 13. 195.

³⁾ Zeitschr. f. anal. chem. 1873. XXL. 427. Щербаконъ. Анал. вод. 451.

щается въ перегонный кубъ и первая половина перегона собирается, Фрезенюсъ, на основаніи опыта, съ определеннымъ объемомъ раствора N_2O_3 (съ 250 к. с.), въ которомъ марганцовой солью опредѣлялось 0,00159 грм., изъ половины перегона такого раствора получилъ 0,00146 грм., считаетъ способъ вполне удовлетворительнымъ, такъ какъ потеря въ 0,00013 допустима.

Растворы азотнокислыхъ солей, подкисленные уксусной кислотой и подвергнутые перегонкѣ, давали возгонъ, свободный отъ азотистой кислоты. Следовательно, азотнокислыя соли не разлагаются и не увеличиваютъ замѣтно количество азотистой кислоты, какъ думалъ *Креммеръ* ¹⁾. Предположеніе, что подъ влияніемъ органическихъ примѣсей въ испаряемой жидкости, азотистая кислота при перегонкѣ можетъ разлагаться ¹⁾, опровергнуто опытами *Граммма* ²⁾ и *Плугге* ³⁾ не получившимъ при этихъ условіяхъ замѣтнаго уменьшенія количества азотистой кислоты.

Но оказывается, что перегонка по Фрезеніусу даетъ ошибки большія той, которую получилъ самъ авторъ; при большемъ содержаніи въ водѣ азотистой кислоты и ошибка прогрессивно увеличивается, что видно изъ слѣдующей таблицы ⁴⁾:

Содержаніе азотистой кислотѣ въ 250 к. с.

ВЪ ГРАММАХЪ:

Въ первоначальн. жидкости.	Въ возгонѣ.	Потеря.	Въ мѣсто 100 ч.ч. найдено.
0,00159	0,00146	0,00013	91,20
0,00340	0,00260	0,00080	76,47
0,00640	0,00530	0,00110	82,81
0,01150	0,00670	0,00480	58,26

¹⁾ Journ. f. pract. Chem. N. F. T. II. 65.

²⁾ Zeitschr. f. anal. Chem. 14.1 875. 72.

³⁾ Zeitschr. f. anal. Chem. 1875. 130.

⁴⁾ Щербаконъ 452.

Дальнѣйшими опытами *Плугге* доказываетъ, что способъ возгона крайне капризенъ, неравнобренъ, что попадаютъ вещества, содержащіяся въ уксусной кислотѣ и дающія съ марганцомъ ту же реакцію, что, при употребленіи сѣрной кислоты вмѣсто уксусной, азотистой кислоты получается еще меньше. Все опыты съ первоначальной жидкостью и возгонами велись по *Кубелю*.

Для способа *Тромсдорфа*, способъ возгона, если бы онъ былъ безупреченъ, очень бы годился для освобожденія испаряемой жидкости отъ веществъ, задерживающихъ реакцію съ іодоциновымъ крахмальнымъ клейстеромъ, какъ, напр., соли желѣза; для способа *Кубеля*, онъ рекомендованъ для сгущенія азотистой кислоты.

Кромѣ упомянутыхъ разнообразныхъ причинъ, оказывающихъ влияние на реакцію съ іодоциновымъ крахмальнымъ клейстеромъ, упомяну еще объ одной, о которой въ руководствахъ не встрѣчается—это прибавленіе различныхъ количествъ разведенной сѣрной кислоты, при одномъ и томъ же количествѣ азотистой и іодоциноваго крахмального клей-

На 100 к. с. жидкости N_2O_3 въ милграм.	Время появленія окраски въ минутахъ.		Непрозрачности въ слобъ 15—18 сант. въ минуту.	
	Съ 1 к. с. H_2SO_4 .	Съ 2 к. с. H_2SO_4 .	Съ 1 к. с. H_2SO_4 .	Съ 2 к. с. H_2SO_4 .
0,005	50	41	Не наблюдалось.	Не наблюдалось.
0,01	36	14	"	"
0,015	22	7	71	40 мин.
0,02	12	5	52	19,5
0,025	7	4	41	—
0,03	5	2	33	9,5
0,04	3	1	19	7

стера. При описаніи воспроизведенія реакціи обыкновенно говорятъ, что прибавляется (между прочими реактивами) 1—2 к. с. разведенной сѣрной кислоты; никто не отгѣняетъ что прибавленіе 1 к. с. въ одинъ изъ цилиндровъ и 2 к. с. въ другой съ одинаковымъ содержаніемъ азотистой кислоты даютъ совершенно различные результаты, что, напр., видно изъ таблицы на стр. 39 (сравнить съ таблиц. I): Табл. VI.

Такое же усиливающее вліяніе 2 к. с. сравнительно съ 1 замѣчается и при реакціяхъ съ прибавленіемъ желѣзныхъ солей. Разница отъ прибавленія 1 к. с. и 2—очень замѣтна отъ прибавленія 2 к. с. и 3—гораздо меньше, но все-таки наблюдается.

Метафенилендіаминъ.

Гриссъ въ 1878 г. (Zeitsch. f. anal. Chem. 17. 369) для открытія и количественнаго опредѣленія азотистой кислоты въ питьевыхъ водахъ предложилъ метафенилендіаминъ.

Метафенилендіаминъ $C_6H_4(NH_2)_2$ получается: 1) при восстановленіи динитробензола или метанитранилина посредствомъ уксусной кислоты и желѣза (Hoffman. J. 1851, 512, 1863, 922), или лучше посредствомъ цинка и соляной кислоты (Gerdemann. Z. 1865, 51); 2) при восстановленіи бром-метадинитробензола цинкомъ и соляной кислотой (Zinske, Sintenis. B. 5, 712); 3) при прокалываніи метадиамидобензойной кислоты съ баритомъ (Wurster, Ambuhl. B. 7. 214); 4) при обработкѣ метадинитробензойной кислоты цинкомъ и соляной кислотой (Wurster B. 7. 149).

Возстанавливаютъ метадинитробензолъ цинкомъ и соляной кислотой; цинкъ осаждаютъ сѣроводородомъ (H_2S), растворъ пересыщаютъ содой и всбалтываютъ съ эфиромъ, основаніе очищаютъ фракціонной перегонкой (Zinske, Sintenis).

Растираютъ сухую солянокислую соль съ баритомъ и прокалываютъ въ трубкахъ для сжиганія (Wurster). Выдѣляется изъ растворовъ чаще всего въ маслянистомъ видѣ и застываетъ только послѣ продолжительнаго времени, или медленно при прикосновеніи къ маслянистому фенилендіамину

кристаломъ основанія. Представляетъ ромбическіе полуморфные кристаллы, которые иногда содержатъ кристаллизационную воду (Lemann J. 1882, 369); точка плавл. 63° (Hoffmann), точка кипѣнія 276° — 277° (J. D.) (Z. S.), 287° (Hoffmann); мало растворимы въ водѣ, очень легко въ алкогольъ, эфиръ; растворъ имѣетъ ясно щелочную реакцію. По Hollemann'у (Z. 1865, 557), при обработкѣ жидкаго метафенилендіамина азотистой кислотой выпадаетъ темно-фіолетовый осадокъ $C_{12}H_{10}N_4O_3$ малорастворимой въ водѣ, еще меньше въ спиртѣ, эфирѣ, при обработкѣ его (осадка) цинкомъ и соляной кислотой даетъ ангидридъ.

Для реакціи метафенилендіаминъ употребляется растворомъ въ водѣ, избыточно подкисленной сѣрной кислотой и обезцвѣченнымъ при помощи животнаго угля. Реакція основывается на образованіи (азо-соединеній) триамидобензола (Bismarkbraun), получаемаго при взаимодействіи азотистой кислоты и метафенилендіамина въ присутствіи сѣрной кислоты.

Для производства реакціи требуются слѣдующіе реактивы и приборы:

- 1) Растворъ азотисто-щелочной соли установленной концентраціи.
- 2) Растворъ метафенилендіамина 5 грм. на 1 литръ.
- 3) Разведенная сѣрная кислота (1:3).
- 4) Нѣсколько пробирныхъ цилиндровъ лучше доймоваго діаметра.
- 5) Бюретки или пипетки.
- 6) Колбы для быстрого смѣшиванія жидкости съ реактивами.

Растворъ метафенилендіамина въ количествѣ 5 грм. на 1 литръ воды подкисленной до яснокислой реакціи сѣрной кислотой получается всегда желтаго, желто-коричневаго цвѣта. Обаещиваніе его рекомендуютъ¹⁾ производить свѣжепрокаленнымъ углемъ, при чемъ растворъ получается безъ всякой

¹⁾ Тиманъ и Гертнеръ.

окраски. Этот реактивъ не прочтенъ и его рекомендуютъ не употреблять больше 3—4 дней (лучше меньше).

Реакція съ метафенилендіаминомъ производится слѣдующимъ образомъ: опредѣленный растворъ азотисто-щелочной соли (или испытываемая жидкость) берется въ опредѣленномъ объемномъ количествѣ (обыкновенно 100 к. с.) и къ нему прибавляется 1 к. с. вышеуказаннаго безцвѣтнаго раствора метафенилендіамина ¹⁾. Черезъ нѣкоторый промежутокъ времени въ жидкости появляется желтая окраска и, усиливаясь постепенно, обнаруживаетъ коричневые отбѣнки до красно-коричневаго включительно сообразно количественному содержанию азотистой кислоты.

Обезцвѣчиваніе желтаго (или коричнево-желтаго) раствора метафенилендіамина рекомендуется производить свѣже прокаленнымъ животнымъ углемъ, для чего, а также и для лучшаго сохраненія (препаратъ сравнительно скоро портится, какъ сказано выше) *G. Diniges* ²⁾ рекомендуетъ приготовленіе обезцвѣчиваніе и сохраненіе препарата метафенилендіамина слѣдующимъ образомъ: 2 грм. солянокислаго метафенилендіамина въ 10 к. с. амміака съ 5 грм. порошка животнаго угля сильно взбалтываются; повторяя операцію взбалтыванія 3—4 раза время отъ времени. Этотъ амміачный растворъ, сгущенный до 2—4 грм., сохраняется весьма долго, если его оставить въ соприкосновеніи съ углемъ. На водные и алкогольные растворы такого сохраняющаго дѣйствія животнаго угля не оказываетъ. Обезцвѣчивающая способность угля, по изслѣдованіямъ *Казенева* ³⁾, основывается не только на задерживаніи красящихъ веществъ въ порахъ угля, но рядомъ съ этимъ механическимъ дѣйствіемъ и на окислительной его способности. Сгущенный въ порахъ угля кислородъ, въ состояніи схожемъ съ озономъ, окисляетъ нѣкоторые вещества и этимъ вызываетъ образованіе другихъ, такъ что нѣкото-

¹⁾ Тиманнъ и Прейссъ.

²⁾ Journ. Pharm. 1892. XXV, 591; Chem. Ltg. 1892. XVI, 211.

³⁾ Cmpf. rend. 1890, 788; Rundschau, 439.

рые растворы окрашиваются, а необезцвѣчиваются животнымъ углемъ.

Для обезцвѣчиванія уголь долженъ быть употребленъ свѣже-прокаленный. Прокаливаніе производится въ закрытомъ тиглѣ безъ доступа воздуха въ струѣ углекислоты. Операція довольно сложная, между тѣмъ въ непрокаленномъ животномъ углѣ можетъ содержаться азотистая кислота. Проба съ (подогрѣтымъ) настоємъ угля дала реакцію съ іодоциновымъ крахмальнымъ клейстеромъ. Во избѣжаніе сложности операціи и по возможности удаленія изъ угля азотистой кислоты, если таковая есть, мною производилось слѣдующее: нѣкоторое (нужное) количество угля въ фарфоровой чашкѣ обливалось дисцилированной водой до полного покрытія ваятаго количества, чашка кипятилась на горѣлкѣ до возможно полного испаренія воды, и черезъ этотъ почти уже сухой уголь, вложенный въ воронку съ бумажнымъ фильтромъ, фильтровался растворъ метафенилендіамина; первыя порціи фильтрата обыкновенно бывали еще окрашены и они отбрасывались; послѣдующія же—совершенно чисты безъ всякой окраски.

Сохраненіе приготовленнаго и обезцвѣченнаго раствора необходимо и отъ свѣта. При дѣйствіи свѣта на вполне чистый растворъ (стоялъ на столѣ) уже на 2 день показывается желтоватая окраска, постепенно, день за день переходящая въ коричневую и далѣе сильно бурюю (темно-коричневую); въ шпаци (темномъ) растворъ держится вполне чистымъ дня 3—4. Нужно также обращать вниманіе на хорошую закупорку стеклянки съ реактивомъ; при плотной закупоркѣ растворъ, хотя и окрашивается слегка дня черезъ 3—4 (въ темнотѣ), но долго (недѣли) остается постояннымъ; при не плотной же пробкѣ черезъ 1—1½ недѣли въ сохраняемомъ растворѣ появляются плѣсневые грибки.

При растворѣ продажныхъ препаратовъ метафенилендіамина въ подкисленной водѣ одни изъ нихъ (въ количествѣ 5 грм. на 1 литръ) растворяются совершенно безъ осадка, другіе даютъ нѣкоторый осадокъ въ видѣ плавающихъ хлопьевъ.

Сравнительные опыты съ дисциллированной водой и прибавленіе не фильтрованныхъ (окрашенныхъ) и очищенныхъ черезъ уголь (чистыхъ) растворовъ метафенилендіамина въ количествѣ 1 к. с. на 100 к. с. жидкости дали крайне незначительное окрашиваніе чистой дисциллированной воды съ нефилтрованнымъ реактивомъ. На этомъ основаніи были сдѣланы опыты воспроизведенія реакціи съ фильтрованными и нефилтрованными растворами метафенилендіамина (6 грм. на 1 литръ) и даже съ чистымъ порошкомъ реактива. Окраска появляется въ одинаковое время, по интенсивности окраски бываетъ съ нефилтрованнымъ немного больше, а главное скоро замѣчается коричневый оттѣнокъ. Такое же явленіе, какъ съ нефилтрованнымъ растворомъ замѣчается при употребленіи вмѣсто раствора просто порошка метафенилендіамина (не дающаго при растворѣ осадка). Отвѣсивъ для образца 5 мгм. порошка (количество равное содержанію метафенилендіамина въ 1 к. с. раствора), я прибавлялъ на кончикъ ножа подходящее количество на 100 к. с. испытуемаго раствора; результаты получались вполнѣ тождественные съ употребленіемъ 1 к. с. нефилтрованного раствора, при большемъ прибавленіи порошка окраска получалась интенсивнѣе и коричневый оттѣнокъ замѣтнѣе. Этотъ же коричневый оттѣнокъ вмѣстѣ съ большею интенсивностью окраски появляется и при прибавленіи 2 к. с. нефилтрованного раствора сравнительно съ прибавленіемъ 1 к. с.

Окраска съ метафенилендіаминомъ дѣлается замѣтной въ разное время при различныхъ количествахъ содержанія азотистой кислоты. Количества большія 0,05 мгм. на 100 к. с. жидкости даютъ ясную окраску черезъ 1—2 минуты, окраска интенсивно желтая; количества 0,08—0,1 мгр. на 100 к. с. жидкости вызываетъ окраску почти сразу послѣ прилитія реактивовъ; интенсивность ея рѣзче, черезъ 5—10 минутъ замѣтный коричневый оттѣнокъ; количества около 1,0 мгр. и выше на 100 к. с. даютъ реакцію уже съ кирпично-краснымъ или красно-оранжевымъ окрашиваніемъ. Жидкости по проявленіи реакціи и во все послѣдующее время прозрачны, но замѣчается

слѣдующее: ясная, хотя и нерѣзкая, какъ при большихъ количествахъ, окраска меньшихъ количествъ азотистой кислоты, даетъ возможность отличать довольно малыя разницы, и чѣмъ большія количества азотистой кислоты въ извѣстномъ объемѣ жидкости, тѣмъ большая должна быть разница для яснаго различія. Разницы различныхъ количествъ слѣдующія (см. стр. 46):

Изъ таблицы усматривается, что больше 0,06—0,05 мгм. N_2O_3 , на 100 к. с. окраска оранжевая или сильно коричневая и различаются разницы не меньше 0,025 мгр.; количества меньше 0,06 мгр. на 100 к. с. даютъ возможность различать меньшія разницы и чѣмъ меньше содержаніе N_2O_3 въ испытуемомъ растворѣ, тѣмъ меньшія разницы различаются (напр., 0,002 мгр.).

Предѣлы лучшаго наблюденія для данной реакціи все авторы признаютъ содержаніе азотистой кислоты отъ 0,01 до 0,04 мгр. на 100 к. с. жидкости (такое же какъ и для іодоцинкаго крахмал. клейстера); при большемъ содержаніи рекомендуется уже разводить жидкость водой. Большое или меньшее содержаніе азотистой кислоты въ испытуемой жидкости вызываетъ окраску при реакціи, какъ сказано выше, раньше или позже (никогда не позже 5—6 минутъ): первое время окраска замѣтно усиливается, а черезъ извѣстный промежутокъ, не одинаковый для различныхъ количествъ азотистой кислоты, хотя и усиливается, но крайне медленно съ появленіемъ уже коричневыхъ оттѣнковъ. Лучшее время наблюденія и сравненіе окрасокъ—это возможно лучшее развитіе интенсивности окраски и не появленіе еще замѣтныхъ коричневыхъ оттѣнковъ; время это приблизительно слѣдующее (изъ табл. на стр. 46):

На 100 к. с. жидкости N_2O_3 , въ мгм.	отъ 35 до 45 мин.
0,01	„ 30 „ 35 „
0,02	„ 25 „ 30 „
0,03	„ 15 „ 20 „
0,04	„ „ „ „

На 100 к. с. жидкости № 02 въ милгрм. сравнивались:	Время появления окраски.	Разница.	Ясно или неясно отличаются.	Какая краска посылается.	Время поступления непереработки въ слой 15—18 сант. и отбѣнокъ.
0,4 и 0,2	с р а з у.	0,2	Отличить можно	О р а н ж е в а я.	5—8 мин. плохо прозрачно.
0,2 > 0,175		0,025	" "		
0,2 > 0,165		0,035	Ясно отличаются		
0,19 > 0,165		0,025	Отличить можно		
0,19 > 0,155		0,035	Ясно отличаются		
0,175 > 0,150	около 1 минуты.	0,025	Отличить можно	желто-коричнев.	5—8 мин. темно-кор.
0,150 > 0,115		0,035	Ясно отличаются		
0,1 > 0,075		0,025	Отличить можно		
0,1 > 0,070		0,030	Ясно отличаются		
0,075 > 0,05		0,025	" "		
0,06 > 0,05	1—2 м.	0,01	Отличить можно	Ж е л т а я.	15—20 мин. коричнев.
0,05 > 0,04		0,01	Ясно отличаются		
0,05 > 0,045		0,005	Отличить можно		
0,045 > 0,04		0,005	Ясно отличаются		
0,04 > 0,0375		0,0025	Отличить можно		
0,04 > 0,036	1—3 мин.	0,004	Ясно отличаются	Ж е л т а я.	20—25 мин. коричнев.
0,032 > 0,03		0,002	Отличить можно		
0,0325 > 0,03		0,0025	Ясно отличаются		
0,03 > 0,028		0,002	Отличить можно		
0,03 > 0,0285		0,0025	Ясно отличаются		
0,022 > 0,02	2—4 мин.	0,002	Отличить можно	Ж е л т а я.	30—35 мин. коричнев.
0,0225 > 0,02		0,0025	Ясно отличаются		
0,012 > 0,01		0,002	Отличить можно		
	3—5 м.	0,0025	Ясно отличаются	Ж е л т а я.	20—40 мин. коричнев.
		0,0025	Ясно отличаются		
	4—6 м.	0,002	Отличить можно		40—50 мин. коричнев.

Для яснаго проявленія реакціи съ метафенилендіаминномъ необходимо, чтобы исптуемая жидкость была вполне безцвѣтна и свободна отъ какихъ-либо красочныхъ отбѣнокъ; слѣдуетъ тщательно предохранять при наблюдении реакціи также отъ отбѣнокъ могущихъ получиться отъ соедѣнныхъ окрашенныхъ поверхностей. Удаляютъ красящія вещества изъ воды растворомъ соды, или квасцовъ, при чемъ большинство красящихъ веществъ увлекается въ осадокъ. При не удаленной окраскѣ реакціи съ метафенилендіаминномъ можетъ дать крайне неопредѣленные результаты и потому въ такихъ случаяхъ рекомендуютъ лучше примѣнять реакцію съ іодоцинковымъ крахмальнымъ клейстеромъ, но обратить вниманіе на присутствіе или отсутствіе солей желѣза.

Вліянія на реакцію съ метафенилендіаминномъ примѣсей органическихъ (мочи, бѣлка) и неорганическихъ (солей желѣза) не замѣчается, по крайней мѣрѣ, до яснаго проявленія окраски и возможности сравненія. Соли желѣза въ дальнѣйшемъ (времени появленія коричневыхъ отбѣнокъ) все-таки вліяютъ слегка задерживающимъ образомъ, но до полной установки окраски такого вліянія не замѣчается. Таб. VII.

При изложеніи реакціи съ іодоцинковымъ крахмальнымъ клейстеромъ было сказано, что съ прибавленіемъ 2-хъ вмѣсто 1-го к. с. разведенной сѣрной кислоты окраска появляется скорѣе и интенсивнѣе. Реакція съ метафенилендіаминномъ при вышеуказанныхъ условіяхъ тоже даетъ окраску интенсивнѣе и немного ускоряетъ установку ея; время же появленія окраски не измѣняется замѣтно.

Нафтоловый реактивъ Riegler'a.

Въ 1896 году проф. *Riegler* предложилъ нафтоновую кислоту, какъ чувствительный реактивъ на азотистую кислоту ¹⁾. Реактивы для реакціи нафтоновая и соляная кислоты и амміакъ; получается розовая или красная окраска жидкости содержащей азотистую кислоту. Реакція основана на томъ, что нафтоновая кислота превращается подъ

¹⁾ Zeitschr. f. anal. Chem. 35. 677.

влияніем азотистой въ диазнафталинсульфокислоту, а послѣдняя съ другимъ молекуломъ нафтаіновой кислоты и амміакомъ образуетъ красящее вещество. Послѣдующими опытами Riegler убѣдился въ недостаткахъ предлагаемаго способа, въ зависимости отъ различныхъ качествъ нафтаіновой кислоты, и въ слѣдующемъ 1897 году предложимъ уже наваанный имъ „нафтоловый реактивъ“¹⁾. Приготовленіе его слѣдующее: къ 200 к. с. дистиллированной воды прибавляютъ 2 грм. химически чистаго *sodium naphthionat'a* и 1 грм. чистаго (purissim) β -нафтола, хорошо взбалтываютъ и фильтруютъ; растворъ безцвѣтенъ; въ темнотѣ долго сохраняется. Этого реактива для проявленія реакціи прибавляютъ 20 капель на 100 к. с. испытуемой жидкости при 4 капляхъ соляной кислоты и 20—30 капляхъ амміака. Основаніе реакціи, что нафтаіновая кислота, благодаря азотистой, превращается въ диазнафталинсульфокислоту, которая образуетъ съ β -нафталомъ и амміакомъ красное (или розовое) азо-вещество. вмѣсто вышеописаннаго жидкаго реактива по замѣненію Riegler'a можно пользоваться порошкомъ, смѣшавъ въ ступкѣ равныя по вѣсу части нафтаіновой кислоты и β -нафтола; не большое количество этого порошка на кончикъ перочиннаго ножа—замѣняютъ 20 капель жидкаго реактива, при чемъ порошкообразный реактивъ сохраняется неопредѣленное время безъ какихъ-либо замѣтныхъ для реакціи измѣненій. Реакція производится такъ: къ опредѣленному объемному количеству (обыкновенно 100 к. с.) испытуемой жидкости прибавляется 3—4 капли концентрированной соляной кислоты и на кончикѣ ножа количество порошка нафтоловаго реактива, все это тщательно взбалтывается (въ продолженіе 1 минуты) и приливается 20—30 капель концентрированного амміака; на границѣ соприкосновенія съ амміакомъ образуется розовое окрашиваніе, которое, если взболтать, равномерно окрашиваетъ жидкость въ розовый или даже красный цвѣтъ, въ зависимости отъ количественнаго содержанія азотистой

¹⁾ Zeitschr. f. anal. chem. 36.306.

кислоты. Чувствительность реакціи опредѣляется Riegler'омъ какъ 1 ч. N_2O_3 на 100 миллионовъ ч.ч. воды.

Нафтаіновая кислота — нафталидин - сульфо - кислота $C_{10}H_6(NH_2)HSO_3 + 1/2 H_2O$ —получается: 1) при кипяченіи α -нитронафталина съ сѣрно-амміачной солью¹⁾ (Piria A. 78, 31); 2) при нагрѣваніи нафтаіламина съ дымящейся сѣрной кислотой (Schmidt, Schaal. B. 7, 1368). Представляетъ маленькія блестящія иглы выкристаллизовывающіяся изъ горячаго раствора. Въ холодной водѣ растворяется трудно, при 15° растворяется 1 ч. на 4030—4500 ч.ч. воды (Witt), легче въ горячей, мало растворима въ алкогольѣ. Не плавится и при нагрѣваніи сгораетъ. При кипяченіи съ *KOH* не измѣняется и легко разрушается окисляющими веществами. Растворы ея солей флуоресцируютъ фіолетовымъ (или красно-синимъ) цвѣтомъ.

Натріевая соль нафтаіновой кислоты— $NaC_{10}H_6(NH_2)SO_3 + 4N_2O$ —представляетъ большія моноклиническія призмы выкристаллизовывающіяся изъ насыщенныхъ растворовъ кислоты при дѣйствіи щелочи; при 80° теряетъ $3 1/2 H_2O$.

β -Нафтолъ¹⁾. $C_{10}H_7(OH)$ содержитъ въ каменноугольномъ эфирѣ (Шульце A. 227, 150) получается:

1) при нагрѣваніи β -нафталинсульфонкислоты съ *KOH* (Schäffer A. 152, 282), и

2) при взаимодействіи β -нафталидина и азотистой кислоты (Libermann A. 183, 268).

Представляетъ бѣлая чешуйки, точка плавленія 122° (L), точка кипѣнія 285°—286° (Ebert, Merz, B. 8, 611), уд. вѣс. 1,217 при 4° (Schräder B. 12, 1613). Трудно растворимъ въ кипящей водѣ, легко въ алкогольѣ, хлороформѣ, эфирѣ и бензолѣ. При обработкѣ раствора β -нафтола въ уксусной кислотѣ солянокислымъ нитрозодиметиланилиномъ выдѣляются окрашенныя въ бронзовый цвѣтъ иглы синефіолетоваго красящаго вещества (Meldola B. 12, 2066).

Мелко растертый порошокъ β -нафтола растворяется ско

¹⁾ Beilstein.—Organ, Chem. 87—90 г.

рѣе. β -нафтоль часто можетъ содержать примѣси особенно α -нафтола и нафталина; для опредѣленія чистоты его предлагаются слѣдующіе способы: *L. Reimer* ¹⁾ для отличія α и β -нафтола отъ нафталина прибавляютъ по 0,01 грм. нафталина, α и β -нафтола къ 2,5 грм. расплавленного хлоралгидрата; всѣ три растворяются въ хлоралгидратѣ и: нафталинъ—не окрашенъ, α и β -нафтолы—свѣтло-желты; при стояніи на холоду, цвѣта растворовъ не измѣняются; при нагреваніи на водяной банѣ въ продолженіе 10 мин., цвѣта мѣняются: нафталинъ остается безцвѣтнымъ, α -нафтоль—сначала розовато-фіолетовый, дальше рубиново-красный; β -нафтоль—свѣтло-сине-зеленый и дальше—чисто синий. По прибавленіи къ упомянутымъ еще холоднымъ растворамъ 5 капель соляной кислоты, α -нафтоль принимаетъ все болѣе интенсивную фіолетовую окраску, а β -нафтоль и нафталинъ—свѣтло-желтоваты или безцвѣтны. При подогрѣваніи на водяной банѣ въ продолженіе 10 мин. α -нафтоль дѣлается темно-зелено-синимъ (густой) и далѣе не прозраченъ, β -нафтоль—желтый и нафталинъ—свѣтло-розовый. *Aytonier* ²⁾ для отличія α отъ β -нафтола предлагаетъ слѣдующее: растворяютъ 1 грм. двухромокислаго калия въ 100 грм. перегнанной воды и прибавляютъ 1 грм. азотной кислоты. Если нѣсколько капель этого раствора прилить къ водному или разбавленному спиртному раствору α -нафтола, то образуется черный осадокъ, который при тѣхъ же условіяхъ не получается ни отъ β -нафтола, ни отъ салола, бензонафтола, нафталина, тиола и т. п.

Для воспроизведенія реакціи съ нафтоловымъ реактивомъ требуются слѣдующіе реагенты и приборы:

- а) Растворъ азотисто-щелочной соли опредѣленной концентрации.
- б) Чистая концентрированная соляная кислота.
- в) Концентрированный растворъ амміака.

¹⁾ Pharm. Ztg. 1891. 291.

²⁾ Pharm. Rundschau New-York. 1893. 294.

- г) Нафтоловый реактивъ.
- д) Мѣрная колба въ 100 или 200 к. с.
- е) Бюретки или шпетки для отмѣриванія реактивовъ.
- ж) Нѣсколько пробирныхъ цилиндровъ болѣе 100 к. с. объемомъ съ плотно закрывающимися стеклянными пробками или пришлифованными стеклянными пластинками. Для этой же цѣли могутъ служить и просто стклянки около 200 к. с. емкостью со стеклянными пришлифованными пробками.

Въ дополненіе къ общему описанію реакціи нужно указать на нѣкоторые важные моменты для лучшаго успѣха и удобства дѣла. Жидкости для реакціи приготавливаются въ хорошо закупоривающихся склянкахъ. Послѣ прибавленія капель соляной кислоты и порошка нефтолового реактива должно взбалтывать тщательно и по возможности дольше (не меньше минуты, но лучше больше). Жидкость послѣ прибавленія порошка принимаетъ легкій молочный большей или меньшей степени отѣнокъ, въ зависимости отъ количества прибавленнаго реактива; β -нафтоль долженъ по возможности лучше раствориться до прибавленія амміака, отъ котораго нафтіоновая кислота быстро растворяется, не растворившейся же раньше β -нафтоль растворяется послѣ прибавленія амміака, между тѣмъ правильность окраски много зависитъ отъ лучшей или худшей подготовки β -нафтола (насколько хорошо онъ растворился при первомъ взбалтываніи). Меньшія частицы его скорѣе растворяются, чѣмъ замѣтны на глазъ крупныя, почему важно тщательное приготавливаніе самаго реактива, т. е. растираніе въ ступкѣ пестикомъ и смѣшиваніе. Примѣромъ можетъ служить проба равныхъ количествъ нафтіоновой кислоты и β -нафтола взятыхъ для реакціи цѣльными не растертыми въ ступкѣ; послѣ 5 минутнаго предварительнаго взбалтыванія кристаллы β -нафтола не растворились вполнѣ, они замѣтны были еще и по прилитіи амміака и растворились только черезъ нѣсколько минутъ послѣ проявленія реакціи.

Riegler не опредѣляетъ уд. в. амміака, а говоритъ только „концентрированный амміакъ“. Приливая амміакъ уд. в. 0,91

кашлими, невозможно сохранить его все время на этой постоянной концентрации и потому были предприняты опыты для выяснения влияния аммиака различных концентраций. При тщательности подготовки β -нафтола перед прилитием аммиака (см. выше), результаты отъ аммиака уд. в. 0,91 и 0,96 оказались почти одинаковы; въ большинствѣ болѣе отчетливая окраска получается все-таки съ болѣе крѣпкимъ, но вполне удовлетворительные результаты получаются и съ 0,96 уд. в.; крайне разнообразны окраски получаются при употребленіи аммиака съ меньшимъ уд. вѣс.

Окраска при нафтоловомъ реактивѣ показывается, какъ сказано выше, сразу; въ моментъ приливанія уже первыхъ капель аммиака нафтоновая кислота растворяется (быстро), молочный отбѣнокъ исчезаетъ, β -нафтолъ, хорошо подготовленный, тоже растворяется скоро и жидкость послѣ 3—4 разовыхъ взбалтываній (*непрерывно* съ закрытой пробкой) моментально равномерно окрашивается постоянной розовой или красной окраской, несколько не измѣняющейся въ продолженіе нѣсколькихъ часовъ. Эта окраска могла бы служить (долгое время) при многихъ опытахъ для сравненія, если бы не измѣнчивость концентрации аммиака, почему надежнѣе воспроизводить, какъ контрольныя, такъ и испытуемую окраску, каждый разъ.

Соляная кислота хотя и можетъ измѣняться, но на произведеніе реакціи не вліяетъ.

Приготовленіе жидкаго реактива труднѣе, нежели порошка; указанная количества *sodium naphionate* и β -нафтола въ чистой водѣ растворяются крайне долго (я цѣлыя сутки не дождался полного растворенія и на фильтрѣ осталось неопредѣленно много особенно кристалловъ β -нафтола). Приготовленіе реактива въ порошокъ, какъ и сохраненіе его, очень удобно. Всѣ свои опыты я производилъ съ нафтоловымъ реактивомъ въ порошокъ.

Нафтоловаго реактива рекомендуютъ прибавлять на „копчикъ ножа“—указаніе очень неопредѣленное, но опыты показываютъ, что прибавленіе замѣтно большихъ или меньшихъ

количество (конечно, немного больше или меньше) разницы въ окраскѣ не даетъ.

Предѣлы возможные для количественнаго опредѣленія азотистой кислоты нафтоловымъ реактивомъ не должны превышать количества N_2O_3 0,03 мгрм. на 100 к. с.; большія количества даютъ красную окраску и сравненія возможны только при большихъ разницахъ. Съ 0,03—0,025 окраска начинаетъ быть розовой и различаются разницы маленькія. Ниже количество 0,0025 на 100 к. с. сравненіе трудно въ силу слабости розовой окраски, хотя въ массѣ жидкости розовая окраска замѣтна еще при содержаніи 0,0005 на 100 к. с. воды, но въ цилиндрахъ такая окраска почти не замѣтна. Таблицы VIII, IX.

Взбалтываніе, какъ передъ прибавленіемъ аммиака, такъ и послѣ прибавленія, производилось въ плотно закрывающихся стеклянкахъ. Замѣчено, что въ стеклянкахъ меньшихъ, едва только вмѣщающихъ 100 к. с., реакція получается всегда блѣднѣе, чѣмъ въ большихъ. Сравненіе стеклянокъ, вмѣщающихъ 150 и 200—250 к. с., давало всегда лучшую по окраскѣ реакцію въ большихъ стеклянкахъ—поэтому необходимо обращать вниманіе на равномерность посуды при воспроизведеніи реакціи.

Примѣси мочи и солей желѣза къ испытуемой жидкости замѣтно измѣняетъ реакцію.

Моча въ количествѣ 1% даетъ всегда грязно-розовую или грязно-красную окраску съ желтымъ отбѣнкомъ особенно при малыхъ количествахъ азотистой кислоты; жидкость при реакціи сильно мутна, почти не прозрачна.

На 100 к. с. жидкости N_2O_3 мочи въ мгрм. въ % объем.	О к р а с к а.
0,005 + 1%	грязно-желто-розовая
0,01 + "	" розовая
0,015 + "	" розовая (желтый отбѣнокъ есть)
0,02 + "	" (желтый отбѣнокъ слабъ)
0,025 + "	" (желтаго отбѣнка нѣтъ)
0,03 + "	" темно-розовая
0,04 + "	" оранжевая (красная) } мутна.

Соли желѣза при реакціи съ нафтоловымъ реактивомъ встрѣчаются съ двумя элементами, способными прямо соединяться съ ними: 1) аммиакъ, соединяясь съ солями желѣза, даетъ бурю окраску съ осадкомъ; 2) β -нафтолъ даже предложенъ для открытія и отдѣленія солей металловъ *Fe*, *Co*, *Cu*; получается осадокъ окисныхъ соединений (при *Fe* темно-бурого цвѣта) $[C_{10}H_6O(NO)]_3Fe(Co)$ ¹⁾.

Въ силу этихъ причинъ соли *Fe*, соединяясь съ вышеуказанными элементами, входящими въ реакцію, сильно измѣняютъ розовую или красную окраску, иногда при большихъ количествахъ желѣза совершенно подавляютъ даже проявленіе ея и на мѣсто розовой бываетъ бурая, коричневая, желто-коричневая, при чемъ жидкость мутна, даже не прозрачна. Нижеслѣдующая таблица показываетъ вліяніе различныхъ количествъ желѣза на появленіе окраски при данной реакціи:

На 100 к. с. жидкости въ мгрм. N_2O_3 метал. <i>Fe</i> .		О к р а с к а .
0,1	+ 1	красно-коричневая
0,09	+ 0,5	красная
0,07	+ „	красно-коричневая
0,03	+ „	темно-коричневая съ роз. оттѣн.
0,02	+ „	свѣтло-коричневая „ „ „
0,01	+ „	свѣтло-коричневая
0,005	+ „	тоже
0,03	+ 0,05	темно-розовая
0,02	+ „	свѣтло-розовая
0,015	+ „	„ „ съ легк. желт. оттѣн.
0,01	+ „	„ „ съ желт. оттѣнкомъ
0,005	+ „	розово-коричневая.

Изъ таблицы X видно, что количество 0,05 мгр. желѣза дѣйствуютъ на реакцію съ азотистой кислотой въ предѣлахъ возможнаго опредѣленія настолько задерживающимъ образомъ, что легкая розоватость замѣтна только при боль-

шихъ количествахъ содержанія N_2O_3 (0,03 и 0,02 мгр. на 100 к. с.), при меньшихъ же (0,01 мгр. и ниже) никакой розоватости уже не замѣтно и въ такомъ случаѣ невозможно опредѣлить даже присутствіе или отсутствіе N_2O_3 , не говоря уже объ ея количественномъ опредѣленіи. Съ уменьшеніемъ содержанія соли желѣза замѣчается и меньшее вліяніе на измѣненіе окраски, но только 0,05 мгр. (метал.) желѣза при содержаніи 0,03 и 0,02 мгр. N_2O_3 на 100 к. с. испытуемой жидкости не даетъ при реакціи другихъ оттѣнковъ, а уже при 0,015 мгр. (N_2O_3 на 100 к. с.) вліяніе соли желѣза замѣтно; при 0,005 мгр. остается уже только розовый оттѣнокъ при коричневой окраскѣ.

¹⁾ Pinski und Knorre Berl. Ber. 1885. 699. 2728.

В ы в о д ы.

Резюмируя вкратцѣ достоинства и недостатки разобран-ныхъ методовъ количественнаго опредѣленія азотистой кислоты, приходимъ къ слѣдующему:

Иодоциновыи крахмальный клейстеръ даетъ съ N_2O_3 рѣзкую синюю окраску, благодаря которой методъ Тромсдорфа незамѣнимъ въ случаяхъ, не устраняемыхъ красочныхъ отбѣн-ковъ изслѣдуемой жидкости. Реактивы для воспроизведенія реакціи готовятся довольно просто, сохраненіе ихъ на продолжительное время не требуетъ какихъ-либо хлопотли-выхъ предосторожностей. Воспроизведеніе реакціи крайне несложно и реактивовъ для этого требуется только два (иодо-циновыи крахмальный клейстеръ и H_2SO_4). Но изъ опытовъ видно, что свѣжая моча, бѣлокъ, соли (заиси) Fe , задер-живаютъ проявленіе реакціи, и прималыхъ, по возможныхъ еще для опредѣленія иодоциновымъ крахмальнымъ клейсте-ромъ, количествахъ, часто препятствуютъ проявленію (ходу) реакціи.

Температура около $+20^\circ$ изслѣдуемой жидкости (по Чи-рикову) задерживаетъ реакцію; ниже $+9^\circ$ реакція прояв-ляется замѣтно рѣзче, нежели выше $+12^\circ$.

Непосредственный солнечный свѣтъ способствуетъ выдѣ-ленію чистаго іода изъ его соединеній и можетъ обусловить синее окрашивание крахмального клейстера и, слѣдовательно, появленіе въ изслѣдуемой жидкости синей окраски (реакціи) въ отсутствіи азотистой кислоты. Соли окиси Fe , по заявле-нію всѣхъ изслѣдователей, даютъ реакцію съ иодоциновымъ

крахмальнымъ клейстеромъ въ отсутствіи азотистой кислоты, почему Salzmann рекомендуетъ признавать реакцію съ N_2O_3 въ присутствіи солей Fe , если окраска появляется раньше 30 минутъ; болѣе позднее появленіе окраски отнести къ дѣй-ствію солей окиси Fe . По моимъ опытамъ соли Fe , вѣроятно закисныя, вообще задерживаютъ реакцію.

Всѣ вышеизложенныя указаія на недостатки реакціи N_2O_3 съ иодоциновымъ крахмальнымъ клейстеромъ даютъ полное основаніе сказать, что при нѣкоторыхъ, не совсемъ рѣдко встрѣчающихся условіяхъ, реакція съ иодоциновымъ крахмальнымъ клейстеромъ даетъ разнообразныя результаты и неправильное опредѣленіе въ изслѣдуемой жидкости не только количественнаго, но иногда и качественного содержа-нія азотистой кислоты.

Метафенилендіаминъ съ азотистой кислотой вызываетъ реакцію сравнительно быстро; число реактивовъ—два; приборъ и посуды немного и все несложно; всѣ манипуляціи крайне просты. Большинство чаще встрѣчающихся примѣсей въ водѣ (моча, соли Fe и др.) не препятствуютъ правиль-ному ходу до исполнѣ яснаго развитія реакціи; незамѣтно какого-либо извращающаго дѣйствія на реакцію и отъ влія-нія свѣта, t° -ры и другихъ атмосферическихъ причинъ. Ко всему этому слѣдуетъ прибавить, что главный реактивъ этой реакціи можетъ быть съ нѣкоторыми предосторожностями употребляемъ даже въ натуральномъ видѣ (въ порошокъ).

Недостатокъ главнымъ образомъ заключается въ рѣзкой при малыхъ количествахъ N_2O_3 для этой реакціи (0,01 и меньше на 100 к. с.) и не сильной окраскѣ.

Желтый цвѣтъ недостаточно силенъ, чтобы безслѣдно побѣждать встрѣчающіеся иногда цвѣтовые отбѣнки изслѣ-дуемой жидкости, причемъ реакція можетъ оказаться измѣ-ненной, не точной и не даетъ правильныхъ результатовъ. Требуемая подготовка угля (свѣжепрокаливаніе) для обезцвѣ-чиванія реактива представляетъ нѣкоторую сложность; сохра-неніе реактива болѣе 2 сутокъ, даже въ темнотѣ, невоз-можно безъ измѣненія.

Нафтоловый реактивъ Riegler'a. Реакція съ нафтоловымъ реактивомъ очень чувствительная; опредѣляетъ вдвое меньшія количества сравнительно съ предыдущими способами и въ десять разъ меньшія открываетъ. Окраска достаточно рѣзка, появляется и устанавливается сейчасъ же послѣ прилитія послѣдняго реактива, отличается постоянствомъ въ продолженіе долгаго времени (часы). Приготовление нафтоловаго реактива просто, сохраненіе его продолжительное время легко и возможно, дозы порошка реактива „на кончикъ ножа“ не требуютъ особенной тщательности отмѣриванія. Другіе необходимые реактивы не требуютъ никакой особенной обработки или подготовки. Но уже лишній реактивъ, входящій въ разсматриваемый способъ, сравнительно съ вышеописанными осложняетъ манипуляціи и вводитъ лишній элементъ ошибки. Сосуды для воспроизведенія реакціи должны быть спеціальныя (плотно закрывающіяся); одинъ изъ реактивовъ (аммиакъ) чувствительно измѣняется въ своей концентраціи, а эта въ свою очередь замѣтно вліяетъ на воспроизведеніе реакціи, слѣдовательно, на точность опредѣленія какъ количественнаго, такъ и качественного содержанія N_2O_3 въ изслѣдуемой жидкости. Органическія примѣси (моча и др.), хотя не задерживаютъ проявленія реакціи и качественно не устраняютъ возможности опредѣленія азотистой кислоты, но измѣняютъ окраску все-таки настолько, что точное количественное опредѣленіе становится невозможнымъ. Соли *Fe*, какъ примѣси, въ очень незначительныхъ количествахъ (сравнительно съ раньше описанными методами) часто совершенно препятствуютъ проявленію реакціи и въ такихъ случаяхъ не даютъ ни малѣйшаго понятія (представленія) о присутствіи (или отсутствіи) азотистой кислоты въ изслѣдуемой жидкости. Ко всему этому необходима особенная тщательность при манипуляціи воспроизведенія реакціи (настойчивое взбалтываніе, тщательное закупориваніе жидкости послѣ прилитія реактивовъ и во время взбалтыванія, равномерность сосудовъ и др.), все это ограничиваетъ кругъ приложенія описываемой реак-

ціи только чистыми растворами N_2O_3 , что не приложимо въ обыденной практической дѣятельности.

На основаніи всего вышесказаннаго болѣе другихъ удовлетворяющимъ практическимъ цѣлямъ, несмотря на его не рѣзкую, въ нѣкоторыхъ случаяхъ не приложимую желтую окраску, нужно считать реакцію съ метафенилендіаминомъ.

Слѣдующимъ лучшимъ по результатамъ должно признать методъ Тромсдорфа все-таки въ большинствѣ случаевъ опредѣляющей качественно, а съ нѣкоторыми предосторожностями и количественно N_2O_3 въ испытуемыхъ жидкостяхъ и, наконецъ, послѣднимъ—методъ съ нафтоловымъ реактивомъ *Riegler'a*, какъ очень чувствительнымъ къ примѣсямъ органическимъ и имѣющимъ одинъ изъ реактивовъ не постояннымъ по концентраціи и два реактива крайне чувствительныхъ къ солямъ *Fe*.

Таблица III. Чему соответствует по окраске растворы N_2O_3 с примесью соли Fe при определенных иодоциановых крахмальным клейстером.

Для опыта взято на 100 к. сант. жидкости вь мгрм. N_2O_3 + Метал. Fe	О п ы т ы.	Опредѣлено чистымъ контрольнымъ растворомъ N_2O_3 вь мгрм.	Среднее	Для опыта взято на 100 к. сант. жидкости вь мгрм. N_2O_3 + Метал. Fe	О п ы т ы.	Опредѣлено чистымъ контрольнымъ растворомъ N_2O_3 вь мгрм.	Среднее
0,02 + 1	1	0,017	0,018	0,02 + 2	1	0,015	0,0156
" "	2	0,019		" "	2	0,014	
" "	3	0,018		" "	3	0,016	
" "	4	0,017		" "	4	0,016	
" "	5	0,020		" "	5	0,017	
" "	6	0,018		" "	6	0,016	
0,03 + 1	1	0,028	0,0278	0,03 + 2	1	0,026	0,025
" "	2	0,029		" "	2	0,024	
" "	3	0,026		" "	3	0,025	
" "	4	0,027		" "	4	0,025	
" "	5	0,030		" "	5	0,027	
" "	6	0,027		" "	6	0,024	
0,03 + 3	1	0,022	0,0225	0,04 + 1	1	0,039	0,0356
" "	2	0,021		" "	2	0,040	
" "	3	0,024		" "	3	0,037	
" "	4	0,023		" "	4	0,038	
" "	5	0,023		" "	5	0,038	
" "	6	0,022		" "	6	0,040	
0,04 + 2	1	0,035	0,0355	0,04 + 3	1	0,033	0,0323
" "	2	0,036		" "	2	0,032	
" "	3	0,037		" "	3	0,033	
" "	4	0,036		" "	4	0,034	
" "	5	0,036		" "	5	0,032	
" "	6	0,035		" "	6	0,033	
0,04 + 4	1	0,031	0,0306	0,04 + 4	4	0,032	0,0306
" "	2	0,030		" "	5	0,030	
" "	3	0,030		" "	6	0,031	

Таблица IV. Время появления окраски вь растворы N_2O_3 с примесью Fe при реакции сь иодоциановымъ крахмальнымъ клейстеромъ.

На 100 к. с. жидкости вь мгрм. N_2O_3 + мет. Fe	Время появления ясной окраски.						Среднее время.	
	О п ы т ы.							
	1	2	3	4	5	6		
0,01 + 1	49	52	50	55	54	55	—	52
0,02 + 1	15	14	18	16	20	14	—	16
" + 2	20	23	18	22	24	21	—	21
0,03 + 3	7	9	8	9	7	6	—	7,6
" + 2	6	7	6	8	7	7	—	7
" + 1	5	7	6	5	6	6	—	6
0,04 + 4	5	7	5	4	5	6	—	5,3
" + 3	5	6	4	5	5	5	—	5
" + 2	5	4	4	3	2	5	—	4
0,04 + 1	3	4	4	2	4	3	—	3,3

Таблица V. Сравнение во время усиления окраски рас и примеси

На 100 к. с. жидкости въ мгрм. сравнива- лись:	О п ы т ы.	Время отъ начала реакции въ минут.	Равенство въ к. сант. (градунров. цилинд.)	Отношение чистаго раствора къ рас- твору съ Fe.	Среднее отношений.
As ₂ O ₃ + металл. Fe. As ₂ O ₄ .			съ Fe. безъ Fe.		
0,02 + 1 Fe. 0,02	1	20	100 = 69	0,69	19—20 мин. 0,71 30—32 " 0,68 33—41 " 0,65
	—	30	92 = 61	0,67	
	—	40	70 = 44	0,62	
	2	20	100 = 71,5	0,71	
	—	30	100 = 69	0,69	
	—	41	92 = 61	0,67	
	3	19	100 = 73	0,73	
	—	32	95 = 65,5	0,70	
—	38	83 = 65,5	0,67		
0,03 + 3 Fe. 0,02	1	19	80,5 = 100	0,828	17—20 мин. 0,82 25—32 " 0,79
	—	27	56 = 69	0,821	
	2	17	82 = 98	0,796	
	—	25	61 = 70,5	0,77	
	3	20	79 = 99	0,83	
	—	32	58 = 70	0,80	
0,04 + 1 Fe. 0,035	1	10	80 = 100	1,09	10 мин. 0,99 15—17 " 0,88
	—	15	61 = 70	1,0	
	2	10	82,5 = 85,5	0,9	
	—	17	60 = 58	0,84	
	3	10	71 = 72,5	0,89	
	—	17	53 = 48	0,79	

творовъ N₂O₃ чистыхъ съ растворами содержащими солей Fe.

На 100 к. с. жидкости въ мгрм. сравнива- лись:	О п ы т ы.	Время отъ начала реакции въ минут.	Равенство въ к. сант. (градунров. цилинд.)	Отношение чистаго раствора къ раство- ру съ солями Fe.	Среднее отношений.
N ₂ O ₃ + металл. Fe. As ₂ O ₄ .			съ Fe. безъ Fe.		
0,03 + 2 Fe. 0,035	1	10	82 = 86	0,91	9—10 мин. 0,89 16—17 " 0,83
	—	16	66 = 61	0,81	
	2	9	79 = 78	0,86	
	—	17	68 = 64	0,82	
	3	10	81 = 83	0,89	
	—	17	67 = 64	0,83	
0,04 + 3 Fe. 0,03	1	13	90 = 100	0,83	10—14 мин. 0,81 18—20 " 0,79
	—	18	65 = 70,5	0,81	
	2	14	86 = 99	0,86	
	—	19	72 = 77	0,80	
	3	10	88,5 = 91,5	0,776	
	—	20	39 = 38	0,72	
0,04 + 4 Fe. 0,03	1	10	100 = 91,5	0,686	10—15 мин. 0,69 15—23 " 0,68
	—	15	75 = 68	0,68	
	2	13	96 = 90,5	0,77	
	—	20	56 = 50,5	0,68	
	3	15	94 = 86	0,69	
	—	23	52 = 47	0,677	

Таблица VI. Время появления окраски при реакции йодинового кристал. количества на N_2O_3 с 2 н. с. H_2SO_4 (1:3) взято одно. *реакция йодинового кристал. количества на N_2O_3 с 2 н. с. H_2SO_4 (1:3) взято одно.*

№, вь мгрм.	Время появления белой окраски вь минутах.												Непрозрачность вь срок 15—18 селт. вь минутах.												Среднее										
	О п н т м.						О п н т м.						О п н т м.						О п н т м.																
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
0,005	42	39	40	42	37	35	40	43	45	41	46	38	41	Н е п р о з р а ч н о с т ь												41									
0,01	13	12	14	13	14	13	15	12	15	14	11	14	14	Т о ж е												40									
0,015	6	9	8	6	9	7	—						7	41 40 45 33 39 43						—															
0,02	5	6	4	5	5	4	4	5	6	4	6	4	5	22 17 20 19 18 20 23 17 20 18 21 19						19,5															
0,025	4	3	4	2	4	5	—						4	—						—															
0,03	1	2	2	1	2	2	2	1	2	1	2	2	2	8 10 7 8 10 12 12 8 11 9 10 9						9,5															
0,04	1	1	2	1	1	1	1	1	2	1	1	2	1	6 8 7 6 8 9 9 6 7 8 7 8 7						7															

Таблица VII. Время появления окраски при реакции йодинового кристал. количества на N_2O_3 с 2 н. с. H_2SO_4 (1:3) взято одно. *реакция йодинового кристал. количества на N_2O_3 с 2 н. с. H_2SO_4 (1:3) взято одно.*

Разница вь окраск замьчена черезь минутъ.	На 100 к. с. жидкости вь мгрм. № 00.	Разница вь окраск замьчена черезь минутъ.	На 100 к. с. жидкости вь мгрм. № 00.	Разница вь окраск замьчена черезь минутъ.	На 100 к. с. жидкости вь мгрм. № 00.						
						Разница вь окраск замьчена черезь минутъ.	На 100 к. с. жидкости вь мгрм. № 00.	Разница вь окраск замьчена черезь минутъ.	На 100 к. с. жидкости вь мгрм. № 00.		
Разница не замьчена.	0,02	1	+	0,02	1	+	0,02	Окраски не было.	0,01	+	10,0
Разница черезь 30—35 м.	0,03	13	+	0,03	13	+	0,03	Очень слабая окраска.	0,05	+	10,0
Разница черезь 35—40 м.	0,03	01	+	0,03	01	+	0,03	Разницы не замьчено.	1	+	10,0
Разница черезь 45—50 м. (слабая).	0,03	9	+	0,03	9	+	0,03	Разница черезь 50—60 м.	0,01	+	10,0
Разница не замьчена.	0,03	1	+	0,03	1	+	0,03	Тоже.	0,01	+	10,0
Разница черезь 30—35 м.	0,04	01	+	0,04	01	+	0,04	Разница не замьчена.	1	+	10,0
Разница черезь 35—40 м.	0,04	01	+	0,04	01	+	0,04	Разница черезь 40—45 м.	0,01	+	20,0
Разница черезь 50—60 м. (слабая).	0,04	9	+	0,04	9	+	0,04	Разница черезь 45—50 м.	0,01	+	20,0
Разница не замьчена.	0,04	1	+	0,04	1	+	0,04	Тоже.	0,01	+	20,0

Таблица IX. Бюджетная марка №50. Сравнение марок с различными количествами содержания азотистой кислоты.

Насколько ясно различаются по окраске.	Г р а м м а в м а г н и т а	П р о з р а ч н о с т ь в м и л л и м е т р а х. С р а в н и в а н и е с м а р к о м
Плохо различаются.	0,01	0,05 и н и 0,04
Можно отличить.	0,015	0,05 и 0,035
Ясно различаются.	0,02	0,05 и 0,03
Плохо различаются.	0,005	0,04 и 0,035
Можно отличить.	0,01	0,04 и 0,03
Плохо различаются.	0,005	0,03 и 0,025
Ясно различаются.	0,01	0,03 и 0,02
Можно отличить.	0,005	0,025 и 0,02
Ясно различаются.	0,01	0,02 и 0,015
"	0,005	0,02 и 0,015
"	0,005	0,015 и 0,01
Можно отличить.	0,0025	0,01 и 0,0075
Ясно различаются.	0,005	0,01 и 0,005
"	0,0025	0,005 и 0,0025

Таблица VIII. Окраски и оттенки различных количеств содержания азотистой кислоты с нефтосодержащими растворами. №50.

На 100 к. с. жидкости №50 в м и л л и г р а м м ах.	О к р а с к а.	П р о з р а ч н о с т ь.
0,1	Темно-красно-оранжевая.	Не прозрачно.
0,05	Красно-оранжевая.	Плохо прозрачно.
0,04	Оранжевая.	Прозрачно.
0,03	Темно-розовая.	"
0,02	Розовая.	"
0,01	Розовая различать стенок.	"
0,005	Розовая различать стенок.	"
0,001	Розовая различать стенок.	"
0,0005	Розоватость в масле (в колбе), в пробирках не заметно.	"

Окраска в общем усиливается около 0,0025 на 200 к. с. сл.д. на 100 кв. сант. фильтра при холщяе около 0,0014 млтр. вывлекемой азотистой кислотой.

Опыт.	О к р а с к а о т ь ф и л ь т р о в ь	
	Шведской бумаги.	Простой бумаги.
1	Интенсивные 0,015	Слабые 0,015
2	Слабые 0,015	Интенсивные 0,015
3	" 0,015	Слабые 0,015
4	" 0,015	Равно 0,015
5	Интенсивные 0,015	Интенсивные 0,015
6	Равно 0,015	" 0,015

Таблица XIII. (Фальсификат). Раснооре 0,01 мерк. N_2O_5 на 200 к. с. воды пропускается три раза через фильтр (сухой). Компаративные раснооры 0,015 и 0,02 мерк. на 200 к. с. воды.

Таблица XIV. (Фальсификат). Раснооре 0,01 мерк. N_2O_5 на 200 к. с. воды пропускается три раза через фильтр (сухой). Компаративные раснооры 0,015 и 0,02 мерк. на 200 к. с. воды.

Опыт.	П р о с т о й ф и л ь т р		Ш в е д с к о й б у м а г и.	
	100 к. с. фильт. жидк. = 100 к. с. контролн. жидк.	100 к. с. фильт. жидк. = 100 к. с. контролн. жидк.	100 к. с. фильт. жидк. = 100 к. с. контролн. жидк.	100 к. с. фильт. жидк. = 100 к. с. контролн. жидк.
1	84	82	82	82
2	46	86	86	86
3	56	88	88	88
4	42	80	80	80
5	40	83	83	83
6	38	81	81	81
7	52	82,5	82,5	82,5
8	44	84,5	84,5	84,5
Среднее	44	84	84	84
Или:	0,0066 мерк. N_2O_5 = 0,015 мерк. N_2O_5	0,0126 мерк. N_2O_5 = 0,015 мерк. N_2O_5	0,015 мерк. N_2O_5	0,0126 мерк. N_2O_5
	Разница с контрол. = 0,0064 мерк. N_2O_5	Разница с контрол. = 0,0024 мерк. N_2O_5	Разница с контрол. = 0,0024 мерк. N_2O_5	Разница с контрол. = 0,0024 мерк. N_2O_5
	На 100 к. с. фильт. = 0,00475 млтр.	На 100 к. с. фильт. = 0,00136 млтр.	На 100 к. с. фильт. = 0,00136 млтр.	На 100 к. с. фильт. = 0,00136 млтр.

Таблица XIV. (Фильтры). II. Фильтры промывались 3 раза по 200 к. с. воды и потом высушены при температуре не выше 80° С. 200 к. с. воды профильтрованные через каждый из них дали след.:

Опыты.	Окраска отъ фильтровъ.	
	Шведской бумаги.	Простой бумаги.
	С о о т в ѣ т с т в о в а л а .	
1	Безъ окраски.	0,004 млгр. на 100 к. с.
2	" "	0,0025 " " 100 " "
3	" "	0,003 " " 100 " "
4	" "	0,002 " " 100 " "
5	" "	0,0025 " " 100 " "
6	" "	0,0025 " " 100 " "
Среднее	" "	0,0024 " " 100 " "

Фильтръ 176,8 кв. сант. На 100 кв. сант. простой бумаги приходится около 0,00136 млгр. азотистой кислоты.

Таблица XV. (Фильтры). III. Фильтры промывались 3 раза по 200 к. с. воды и потом высушены при температуре не выше 70° С. 200 к. с. воды профильтрованные через каждый из них из шести опытов ни въ одномъ не дали окраски при реакци на азотистую кислоту.

A. = Liebig's Annalen der Chemie (und Pharmacie). (1—4 Band 1832). (200—205 Band 1880).

A. ch. = Annales de chimie et de Physique 1 Série (96 Band) 1789—1815.

Am. = Amerikan chemical journal. (1 vol. 1879—80).

Am. Soc. = Journal of the American chemical Society.

B. = Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft 1 Band 1868

BC. = Bulletin de la Société chimique de Paris. 1—5 Band 1858—59—1863.

Chem. N. = Chemical News (1—2 Band 1860).

D. = Dingle's politechnisches journal (1 Band 1820 r.).

Fr. = Fresenius Zeitschrift für analytische Chemie (1 Band 1862 r.).

G. = Gazzeta chimica italiana (1 Band 1871 r.).

H. = Hoppe—Seyler's Zeitschrift für physiologische Chemie (1 Band 1877—78 r.).

J. = Jahresbericht über die Fortschritte der Chemie (1 Band 1847—48 r.).

J. pr. = Journal für praktische Chemie (Neue Folge 1—2 Band 1870 r.).

J. Th. = Jahrestbericht über die Fortschritte der Tierchemie. (1 Band 1871 r.).

M. = Monatshefte für chemie (1 Band 1880 r.).

P. = Poggendorff's Annalen der Physik und Chemie (1—2 B. 1877) (3—5 Band 1878).

Ph. Ch. = Zeitschrift für physikalische Chemie (1 Band 1887 r.).

K. = Recueil des travaux chimiques des Pays-Bas (T. I. 1882 r.).

Z. = Zeitschrift für Chemie, herausgegeben von Beilstein, Fittig, und Hübner. (1—7 Band 1865—1871 r.).

Ж. = Журн. Ф.-Х. Общ. (1 книга. 1869 r.).

такъ и женскихъ, въ которыхъ введено уже преподаваніе естественныхъ наукъ.

7. Періодическія—черезъ 3—4 года—командировки врачей строевыхъ частей войскъ въ крупныя лечебныя заведенія не меньше какъ на 2 мѣсяца, были бы крайне полезны.

8. Неврастениковъ-солдатъ цѣлесообразнѣе увольнять въ кратковременный отпускъ на родину, нежели держать въ лечебныхъ заведеніяхъ.

ПОЛОЖЕНІЯ.

1. Реакція по способу Тромсдорфа на азотистую кислоту проявляется скорѣе и рѣзче, если прибавляется 2 к. с. разведенной сѣрной кислоты, вмѣсто обыкновенно прибавляемаго 1-го. Замѣтно слабѣе и позднѣе проявляется таже реакція, если вмѣсто 3-хъ прибавляется 2 к. с. иодоцинковаго крахмального клейстера.

2. Колориметрическіе методы количественнаго анализа, какъ много зависящіе отъ субъективности экспериментатора, равномерности освѣщенія и вообще трудности вести опыты при совершенно одинаковыхъ условіяхъ не могутъ считаться вполне точными.

3. Для оцѣнки пригодности источника питьевой воды химическому (и бактериологическому) изслѣдованію ее должно предшествовать изученіе всѣхъ мѣстныхъ условій (рельефъ мѣстности, геологическое строеніе почвы, расположеніе селеній и др.).

4. Химическое изслѣдованіе питьевой воды, въ смыслѣ опредѣленія ея доброкачественности, имѣетъ чаще большее значеніе, нежели бактериологическое.

5. Священникамъ и учителямъ, особенно сельскимъ, основательное знакомство съ принципами гигиены необходимо вмѣнить въ обязанность.

6. Крайне желательна правильная постановка преподаванія гигиены въ тѣхъ учебныхъ заведеніяхъ, какъ мужскихъ,

Curriculum vitae.

Младший врач 108 пѣх. Саратовскаго полка Петръ Потаповичъ Костинъ, уроженецъ Области Войска Донскаго, православнаго вѣроисповѣданія, родился въ 1857 году. Въ 1880 году окончилъ Новочеркасскую гимназію и въ томъ же году поступилъ въ ИМПЕРАТОРСКІЙ Московскій университетъ, гдѣ и окончилъ курсъ медицинскихъ наукъ въ 1886 году. Въ 1887 году былъ зачисленъ въ 105 пѣх. Оренбургскій полкъ младшимъ врачомъ и въ 1896 году переведенъ въ 108 пѣх. Саратовскій. Въ томъ же году для усовершенствованія въ медицинскихъ наукахъ прикомандированъ къ военно-медицинской Академіи, гдѣ сдалъ докторскіе экзамены.

Настоящую работу подъ заглавіемъ: „Сравнительная оцѣнка нѣкоторыхъ методовъ количественнаго опредѣленія азотистой кислоты въ водѣ“ представляетъ въ качествѣ диссертации на степень доктора медицины.