

Исслед. на ст. Харик
СЕРИЯ ДОКТОРСКИХЪ ДИССЕРТАЦІЙ, ДОПУЩЕННЫХЪ КЪ ЗАЩИТѢ
ИМПЕРАТОРСКОЙ ВОЕННО-МЕДИЦИНСКОЙ АКАДЕМІИ
ВЪ 1910—1911 УЧЕБНОМЪ ГОДУ

№ 61.

7 - НОЯ 2012

**СРАВНИТЕЛЬНАЯ ОЦѢНКА
НѢКОТОРЫХЪ СКОРЫХЪ СПОСОБОВЪ
ОПРЕДѢЛЕНІЯ ЖЕСТКОСТИ ВОДЫ**

Диссертация на степень доктора медицины А. Д. Афанасьева.

Изъ Гигиенической лабораторіи Императорской Военно-Медицинской Академіи.

Цензорами диссертации, по порученію Конференціи,
были: Академикъ С. А. Пржибытскій, Профессоръ
В. А. Левашевъ и приватъ-доцентъ С. М. Поггенполь.



С.-ПЕТЕРБУРГЪ

Лештуковская Паровая Скоропечатня П. О. Яблонскаго. Лештуковъ пер., 13
1911.

Серия докторскихъ диссертаций, допущенныхъ къ защитѣ въ
ИМПЕРАТОРСКОЙ ВОЕННО-МЕДИЦИНСКОЙ АКАДЕМИИ
въ 1910—1911 учебномъ году

БИБЛИОТЕКА
№ 61. Кафедры Общ. Гигиены
и Харьковского Медицинскаго Института

864
864

СРАВНИТЕЛЬНАЯ ОЦѢНКА НѢКОТОРЫХЪ СКОРЫХЪ СПОСОБОВЪ ОПРЕДѢЛЕНІЯ ЖЕСТКОСТИ ВОДЫ

Диссертация на степень доктора медицины А. Д. Афанасьева.

Изъ Гигиенической лабораторіи Императорской Военно-Медицинской Академіи.

7 - НОЯ 2012

Цензорами диссертации, по порученію Конференціи,
были: Академикъ С. А. Пржибытекъ, Профессоръ
В. А. Левашевъ и приватъ-доцентъ С. М. Поггенполь.



Переучет
1966 г.

С.-ПЕТЕРБУРГЪ

Лештуковская Наровая Скоропечатня П. О. Яблонскаго. Лештуковъ пер., 13
1911.

Получено 50

1950

ОГЛАВЛЕНИЕ.

Докторскую диссертацию врача А. Д. Афанасьева, „Сравнительная оценка некоторых старых способов определения жесткости воды“ печатать разрешается с тѣмъ, чтобы по отпечатаніи было представлено въ ИМПЕРАТОРСКУЮ Военно-Медицинскую Академію 500 экземпляровъ самой диссертации и 300 экземпляровъ краткаго резюме ея (выводовъ), при чемъ 150 экземпляровъ диссертации и выводы должны быть доставлены въ канцелярію академіи, а остальные 350 диссертации—въ библіотеку академіи.

С.-Петербургъ, апрѣля 30 дня 1911 года.

Ученый Секретарь Ординарный профессоръ А. Моисеевъ.

С.-Петербург. Мед. Институт
К. В. ВОЛКОВА

64162

	СТР.
1) О СПОСОБАХЪ ОПРЕДѢЛЕНІЯ ЖЕСТКОСТИ ВОДЫ	5
2) ЦѢЛЬ СОБСТВЕННЫХЪ ИЗСЛѢДОВАНИЙ	56
3) ПРИГОТОВЛЕНІЕ РЕАКТИВОВЪ И ИСКУССТВЕННЫХЪ ЖЕСТКИХЪ РАСТВОРОВЪ	61
4) ОПИСАНІЕ ОПЫТОВЪ	69
5) ВЫВОДЫ	101
6) ЛИТЕРАТУРА	103
7) ПОЛОЖЕНІЯ	105
8) CURRICULUM VITAE	107

С.-Петербург. Мед. Институт
К. В. ВОЛКОВА

О способахъ опредѣленія жесткости воды.

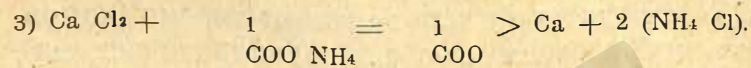
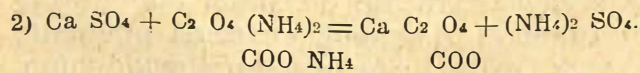
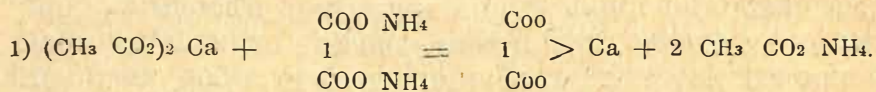
Методика изслѣдованія воды весьма обширна, по далеко не всегда удобопримѣнима въ условіяхъ скорости и точности; такъ практику гигиенисту приходится производить цѣлый рядъ однородныхъ изслѣдованій, которыя наиболѣе точно выполнимы лишь вѣсовымъ опредѣленіемъ; однако, такое изслѣдованіе отличается крайней кропотливостью, требуетъ хорошо оборудованной лабораторіи, въ изслѣдователѣ же большой лабораторной подготовки, а, главное, большой затраты времени, что не всегда возможно. Отсюда понятно стремленіе упростить способы изслѣдованія или замѣнить ними (напримѣръ—колориметрическими, объемноаналитическими), которые не отличались бы лабораторной сложностью и давали бы въ болѣе короткое время результаты, если и не абсолютно точные, то во всякомъ случаѣ вполне достаточные для санитарной оцѣнки.

Изслѣдованіе жесткости воды является наиболѣе яркимъ примѣромъ вышеизложеннаго. Это обстоятельство и послужило причиною предложенія цѣлаго ряда способовъ; но многочисленность ихъ и появленіе до послѣдняго времени все новыхъ и новыхъ уже само по себѣ указываетъ на то, что еще до сихъ поръ мы не располагаемъ методомъ во всѣхъ отношеніяхъ удовлетворительнымъ. По справедливому замѣчанію Nawiasky и Korschun'a въ методикѣ изслѣдованія воды отдѣлъ о жесткости является далеко не совершеннымъ. Всѣ существующіе приемы изслѣдовать воду относительно жесткости сводятся къ основнымъ методамъ количественнаго анализа, т. е. къ вѣсовому и объемному;

была когда-то попытка определять ее колориметрическим путем (Кирхнеръ), но не удалась. Я постаралось свѣдѣть сводку этихъ способовъ изъ добытыхъ мною литературныхъ данныхъ въ ихъ исторической и практической послѣдовательности.

Основнымъ, наиболѣе научно точнымъ является въсовый методъ. Слѣдуя принципу аналитики, считаемъ нужнымъ предпослать ему описаніе качественныхъ пробъ Са и Mg.

Качественное опредѣленіе извести ^{1, 2, 3, 4}, основано на способности известковыхъ солей подъ вліяніемъ щавелевой кислоты выпадать въ осадокъ въ видѣ мелкаго кристаллическаго бѣлаго порошка щавелево-кальціевой соли.

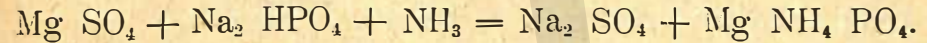
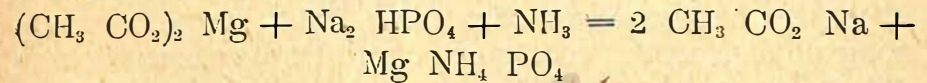


Для этого 50 к. с. испытуемой воды слегка подкисляется соляной кислотой, прибавляется къ ней нѣсколько капель амміака, а затѣмъ въ избыткѣ водный растворъ щавелевокислаго аммонія $[(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4]$; если въ изслѣдуемой водѣ есть известковыя соли, то образуется въ большей или меньшей мѣрѣ муть.

Свойство осадка Са С₂ О₄ то, что онъ не растворимъ въ водѣ и уксусной кислотѣ, растворимъ-же въ соляной и азотной кислотѣ. При этой пробѣ магnezія, если она имѣется, остается въ растворѣ въ видѣ двойной соли щавелевокислаго магнiя и аммонiя $[(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{Mg C}_2\text{O}_4]$.

Качественное опредѣленіе Mg ^{1, 2, 3}, основано на способности магnezіальныхъ солей образовывать съ фосфорною кислотою и амміакомъ двойную фосфорнокислую соль магнiя и аммонiя, выпадающую

изъ раствора въ видѣ бѣлаго кристаллическаго осадка.



Для этой пробы пользуются фильтратомъ отъ предшествующей пробы, такъ какъ фосфорная кислота образуетъ и съ кальціемъ нерастворимую соль; къ нему приливаютъ около $\frac{1}{3}$ объема амміака, а затѣмъ въ избыткѣ растворъ фосфорнокислаго натра $[\text{Na}_2\text{HPO}_4]$.

Для ускоренiя осажденiя нужно помѣшивать жидкость стеклянной палочкой. Особенности Mg (NH₄) PO₄: нѣсколько растворима въ водѣ, хорошо въ кислотахъ, совершенно не растворима въ слабомъ водномъ амміакѣ.

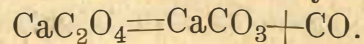
Эти пробы даютъ возможность до известной степени ориентироваться относительно количествъ изслѣдуемыхъ солей; такъ при незначительной жесткости послѣ прибавленiя щавелевокислаго аммонiя лишь легкая опалесценцiя, при 10° только муть, при 20—25° замѣтный осадокъ, при 40—50° значительный осадокъ. Если же продѣлать эти пробы на испытуемой водѣ послѣ получасового кипяченiя ея, то можно получить въ такой же мѣрѣ понятiе и о постоянной жесткости.

Способъ въсового опредѣленiя жесткости воды состоитъ въ томъ, что во взятомъ одномъ и томъ же количествѣ воды отдѣльно опредѣляются количества извести и магnezіи, найденное же переводится на эквивалентный вѣсъ СаО и MgO, а отсюда вычисляются градусы жесткости.

Вѣсовое опредѣленіе извести дѣлается первымъ; въ основѣ его—осажденіе всѣхъ известковыхъ солей испытуемой воды въ видѣ щавелевокислой извести; осадокъ же взвѣшивается или въ видѣ таковой, или же въ видѣ углекислаго кальцiя, что наиболѣе точно, въ видѣ окиси кальцiя, въ видѣ сѣрнокислаго кальцiя. Наиболѣе точенъ изъ нихъ способъ опредѣлять по углекислому

кальцію; пр. Щербакъ указываетъ, что этимъ приѣмомъ достигаются почти абсолютно точные результаты. Поступаютъ слѣдующимъ образомъ: 500 к. с. изслѣдуемой воды подкисляются соляной кислотой и выпариваются до 150 к. с.; далѣе прибавляютъ амміакъ для осажденія, если таковыя имѣются, кремневой кислоты, гидрата окиси желѣза и глинозема; если получился осадокъ, его отфильтровываютъ, фильтратомъ же обрабатываютъ въ избыткѣ взятымъ щавелевокислымъ аммоніемъ; избытокъ его нуженъ съ одной стороны для полного осажденія извести, съ другой же для превращенія всѣхъ солей магnezіи въ щавелевокислыя, такъ какъ въ противномъ случаѣ магnezіальныя соли могутъ удерживать въ растворѣ довольно замѣтное количество оксалатъ-кальція; спустя 12 часовъ полученный осадокъ собираютъ на небольшомъ фильтрѣ изъ шведской бумаги съ извѣстнымъ содержаніемъ золы; тщательно повторно промываютъ горячей водой, при чемъ новыя порціи промывной воды приливаютъ только тогда, когда прежняя прошла черезъ фильтръ; благодаря этому, осадокъ дѣлается компактнымъ, и фильтратъ не мутится отъ прошедшихъ черезъ него мелкихъ частицъ осадка; затѣмъ осадокъ съ фильтромъ высушиваютъ въ воздушной банѣ при постепенномъ нагрѣвѣ ея до t° около 100°; высушивъ, его всыпаютъ въ заранѣе взвѣшенный платиновый тигель, фильтръ же съ остатками осадка осторожно сжигаютъ въ спирали изъ платиновой проволоки и золу собираютъ въ тотъ же тигель; содержимое его должно имѣть бѣлый или слегка сѣроватый цвѣтъ; послѣ этого косвенно установленный тигель нагрѣваютъ постепенно до слабо краснаго каленія; послѣ 5—10 мин. прокаливанія охлаждаютъ подъ эксикаторомъ и взвѣшиваютъ.

При нагрѣваніи до 205° щавелевокислый кальцій теряетъ послѣднюю частицу кристаллизаціонной воды, а при послѣдующихъ повышеніяхъ температуры до темнокраснаго калильнаго жара онъ распадается безъ выдѣленія угля на окись углерода и углекислый кальцій:



Такъ какъ при перегрѣвѣ возможно распаденіе углекислаго кальція съ образованіемъ его окиси, $\text{CaCO}_3 = \text{CaO} + \text{CO}_2$, что повело бы къ ошибкѣ, то, чтобы избѣгнуть это, содержимое тигля послѣ перваго взвѣшиванія обрабатывается нѣсколькими каплями раствора углекислаго аммонія, осторожно выпаривается, слегка прокаливается и снова взвѣшивается; если вѣсъ увеличился, то повторяютъ эту процедуру, пока вѣсъ не останется постояннымъ.

Вычисленіе анализа не сложно; изъ полученнаго вѣса, отбросивъ вѣсъ тигля и золы фильтра, мы узнаемъ о содержаніи извести въ испытуемой водѣ по углекислому кальцію, переводъ же на CaO —по эквивалентному соотношенію.

Частичный вѣсъ $\text{CaCO}_3 = 100,1$, а $\text{CaO} = 56,1$.

Весьма важно ориентироваться заранѣе качественными пробами относительно содержанія извести и магnezіи въ изслѣдуемой водѣ, такъ какъ отдѣленіе ихъ другъ отъ друга вышеуказанными приѣмами далеко не всегда удается во всей полнотѣ. Такъ при большомъ содержаніи Mg нужно осадокъ извести еще разъ растворить въ соляной кислотѣ и снова осадить NH_3 и щавелевокислымъ аммоніемъ, потому что въ немъ можетъ быть примѣшана и щавелевокислая магnezія.

Опредѣленіе содержанія известковыхъ солей переводомъ въ окись кальція основано на томъ, что щавелевокальціева соль при очень высокой температурѣ и достаточно продолжительномъ прокаливаніи разлагается по уравненію $\text{CaC}_2\text{O}_4 = \text{CaO} + \text{CO}_2 + \text{CO}$.

Для этого сухой осадокъ съ пепломъ фильтра сильно прокалываютъ на паяльномъ столѣ или помощью горѣлки Теклу. Полученный послѣ 10-минутнаго прокаливанія вѣсъ за вычетомъ вѣса тигля и золы и будетъ состоять изъ CaO . Однако, для вѣрности анализа эту процедуру прокаливанія надо повторять до тѣхъ поръ, пока вѣсъ не перестанетъ уменьшаться и при двухъ слѣдующихъ другъ за другомъ взвѣшиваніяхъ не совпа-

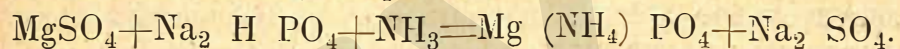
детъ. Способъ этотъ простъ, наиболѣе скоръ и удобенъ, но не лишенъ возможности ошибки, какъ какъ окись кальція при стояннн на воздухѣ, хотя и медленно, все же поглощаетъ воду и углекислоту.

Взвѣшиваніе собраннаго на фильтрѣ осадка въ его непосредственномъ видѣ, т. е. щавелевокислаго кальція, нѣсколько сложнѣе предыдущихъ двухъ способовъ, такъ какъ требуетъ для выполнения больше времени; основывается онъ на томъ, что оксалатъ кальція, высушенный при 100°Ц., имѣетъ всегда одинъ и тотъ же составъ $C_2 O_2 Ca O_2 + H_2 O$. Помѣстивъ осадокъ въ приборѣ изъ часовыхъ стеклышекъ въ воздушную баню, нужно медленно довести температуру въ ней до 100° и поддерживать ее таковой 2—3 часа. Высушивание, охлажденіе въ эксикаторѣ, взвѣшиваніе надо повторять до полученія постояннаго вѣса.

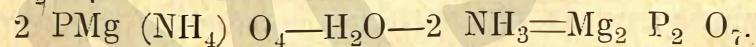
Понятно, что вѣсъ прибора и фильтра изъ шведской бумаги долженъ быть заранѣе опредѣленъ. Переводъ на окись кальція по эквивалентному соотношенію. Опредѣленіе извести въ испытуемой водѣ по переводу осажденнаго щавелевокислаго кальція въ сѣрнокислый наиболѣе хлопотливо, но все же достаточно точно. Сущность его въ томъ, что, высушивъ и прокаливъ осадокъ до возможно полнаго превращенія въ окись кальція, его смачиваютъ слегка водою, а затѣмъ осторожно обрабатываютъ соляной кислотой до растворенія; къ образовавшемуся раствору хлористаго кальція приливаютъ въ нѣкоторомъ избыткѣ сѣрной кислоты, а затѣмъ осторожно выпариваютъ до суха и прокалываютъ при умеренномъ жарѣ не выше темнокраснаго каленія: $CaCl_2 + H_2SO_4 = CaSO_4 + 2HCl$; далѣе идетъ охлажденіе въ эксикаторѣ и взвѣшиваніе. Ошибка въ анализѣ возможна отъ того, что при перегрѣвѣ до свѣтло и бѣлокалильнаго жара можетъ потеряться часть сѣрной кислоты; кромѣ того, если при прокалыванн осадка случайно остаются частички угля, часть сѣрнокислаго кальція подъ вліяніемъ его можетъ перейти въ сѣрнистый кальцій, что также нарушитъ вѣрность результата изслѣдованія. Какъ можно понять изъ вышеизложеннаго, пере-

ходъ отъ одного способа къ другому весьма легокъ и даетъ возможность провѣрки.

Вѣсовое опредѣленіе магnezіи дѣлается въ фильтратѣ отъ щавелевокальціевой соли. Оно сводится къ тому, что всѣ соединенія магnezіи въ изслѣдуемой водѣ осаждаются въ видѣ основной фосфорнокислой амміакъ-магnezіи $Mg (NH_4) PO_4$. Напримѣръ:



Соль эта при прокалыванн теряетъ элементы воды и амміака и переходитъ въ пиррофосфорнокислый магній $Mg_2 P_2 O_7$:



Въ видѣ послѣдней соли осадокъ и взвѣшивается; для перевода же на эквивалентное количество окиси магнія, полученное при взвѣшиванн нужно умножить на 0,3603. Въ случаѣ необходимости опредѣлить въ градусахъ жесткости найденное количество MgO переводится на эквивалентное количество CaO умноженіемъ на 1,4 (40,36 : 56,1).

Анализъ на содержаніе магnezіи совершается слѣдующимъ образомъ: фильтратъ послѣ выдѣленія известн сгущается выпариваніемъ до 150—200 к. с.; послѣднее дѣлается въ цѣляхъ полнаго осажденія солей магнія, такъ какъ двойная фосфорномагневоамміачная соль нѣсколько растворима въ разбавленныхъ соляныхъ растворахъ; затѣмъ по охлажденн приливаютъ 25 к. с. амміака, нѣкоторое количество хлористаго аммонія и по каплямъ приблизительно 10 к. с. (иногда значительно больше) насыщеннаго раствора фосфорнокислаго натра $Na_2 HPO_4$; жидкость тщательно перемѣшиваютъ и оставляютъ стоять при обыкновенной температурѣ по крайней мѣрѣ 12 часовъ; тогда всѣ соли магnezіи выпадутъ изъ раствора въ видѣ вышеуказанной фосфорнокислой амміакъ-магnezіи. Хлористый аммоній приливается въ эту пробу для того, чтобы отъ амміака не осѣлъ гидратъ окиси магнія $Mg (OH)_2$; амміакъ же приливается съ одной стороны для образованія фосфорнокислой амміакъ-

магнезию, съ другой же для уменьшенія растворимости этой соли въ водѣ. Полученный осадокъ промываютъ водою, содержащей амміакъ, высушиваютъ, сильно прокалываютъ по крайней мѣрѣ $\frac{1}{2}$ часа и, по охлажденіи тигля въ эксикаторѣ, взвѣшиваютъ уже въ видѣ пирофосфорномагнезиевой соли. Въ этомъ анализѣ возможна ошибка въ тѣхъ случаяхъ, когда въ испытуемой водѣ значительное количество магнезию; тогда часть ея можетъ выпасть въ видѣ щавелевокислой соли при удаленіи солей кальція; это обстоятельство должно быть всегда принято въ расчетъ.

Какъ мы уже упоминали, эти вѣсовые методы опредѣленія жесткости при всей ихъ точности и надежности имѣютъ тотъ крупный недостатокъ, что для выполненія требуютъ много времени, вполне устроенной лабораторіи, что не вездѣ доступно; поэтому въ обстановкѣ практической жизни явилось стремленіе замѣнить эти способы иными, болѣе скорыми и простыми, не требующими ни особенно полного лабораторнаго снаряженія, ни особой лабораторной техники въ изслѣдователѣ.

Отсюда возникъ цѣлый рядъ волюметрическихъ методовъ опредѣленія жесткости воды.

Въ дальнѣйшемъ изложеніи я для удобства раздѣлю ихъ на двѣ группы и въ первую очередь поставлю объемные немыльные способы, во вторую же—методы мыльной пробы. Общая характеристика ихъ такова, что первые, по точности приближаясь къ вѣсовому методу въ большей мѣрѣ, чѣмъ мыльные, въ то же время не являются особеннымъ упрощеніемъ; правда, приемы ихъ легче, чѣмъ вѣсовыхъ, результаты изслѣдованія достигаются скорѣе, по все же для нихъ нужна и специальная лабораторная обстановка и навыкъ къ сложному анализу. Въ этомъ отношеніи мыльные пробы являются гораздо удобнѣе; но, имѣя всѣ положительныя качества снорога способа опредѣленія, послѣднія почти всѣ даютъ лишь приблизительные результаты. Этотъ недостатокъ мыльныхъ пробъ былъ признанъ чуть не со дня появленія ихъ, но все же всегда было замѣтно стремленіе сохранить ихъ въ виду незамѣнимаго

удобства въ санитарной практикѣ, о чемъ будетъ еще говориться ниже.

Изъ объемныхъ методовъ количественнаго опредѣленія извести въ водѣ прежде всего предложены были методы, основанные на томъ же, что и вѣсовые, т. е. на способности солей извести вступать въ соединеніе съ щавелевой кислотой въ видѣ характерной щавелево-кальціевой соли.

Сущность простѣйшаго изъ нихъ сводилась къ тому, что всѣ соединенія извести въ изслѣдуемой водѣ вышеописанными приемами осаждались въ видѣ щавелевокислаго кальція, затѣмъ собранный и промытый осадокъ растворялся въ слабой сѣрной кислотѣ; по раствореніи, смѣсь въ присутствіи 2—3 к. с. концентрированной сѣрной кислоты въ горячемъ состояніи (60—70°) титровалась растворомъ марганцевокислаго калия до появленія блѣднорозовой окраски жидкости. Растворъ марганцевокислаго калия приготавливался такъ, что 1 к. с. его какъ разъ окислялъ 1 к. с. опредѣленнаго раствора щавелевой кислоты и эквивалентнаго уже известному количеству СаО (0,0045 гр. $C_2H_2O_4 + 2H_2O$ эквивалентны 0,002 гр. СаО); такимъ образомъ по количеству затраченнаго хамелеона можно было судить и о количествѣ щавелевой кислоты, вступившей въ соединеніе съ известью, а отсюда уже вычислить и соответствующее ей количество окиси кальція. Способъ этотъ, въ свое время проверенный Фрезеніусомъ, признанъ былъ весьма точнымъ, почти не уступающимъ вѣсовому.

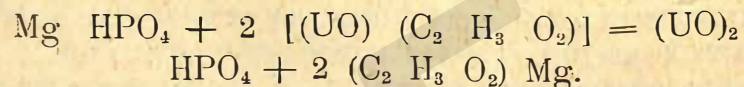
Другая модификація этого способа (Mohr'a) до сихъ поръ еще приводится въ нѣкоторыхъ руководствахъ (Рубнеръ⁵, Ohlmüller, Гемиліанъ⁶ и др.); она заключается въ томъ, что осажденіе извести совершается $\frac{1}{10}$ р. щавелевой кислоты въ присутствіи амміака; осадокъ оксалатъ-кальція отфильтровывается, а въ фильтратѣ опредѣляется титрованіемъ растворомъ марганцевокислаго калия избытокъ прилитой щавелевой кислоты; отсюда, вычисливъ количество кислоты, вступившей въ соединеніе съ известью, можно сдѣлать расчетъ ея и на эквивалентное количество

окси кальция, принимая во внимание, что 1 к. с. $\frac{1}{10}$ р. $\text{H}_2 \text{C}_2 \text{O}_4$ соответствует 2,8 mgr. CaO .

Однако, при всей своей простоте и скорости въ выполнении, эти способы не стали общепринятыми, такъ какъ въ виду крайней чувствительности хамелеона къ побочнымъ вліяніямъ легко возможны отклоненія отъ правильности анализа.

Предлагали ⁷ опредѣлять известковую жесткость переводомъ извести, осажденной въ видѣ щавелево-кислой соли, путемъ прокаливанія въ смѣсь ѣдкой и углекислой, а отсюда алкалометрическимъ титрованіемъ, но этотъ приемъ теперь совершенно не примѣняется.

Что же касается объемаго опредѣленія магnezіальной жесткости, то предложено ⁴ было опредѣлять ее изъ двойной соли фосфорнокислаго магnezія и аммонія по количеству фосфорной кислоты. Дѣло въ томъ, что фосфорнокислые соли въ водномъ или уксуно-кисломъ растворѣ даютъ съ воднымъ растворомъ солей окиси урана нерастворимое въ водѣ и уксусной кислотѣ соединеніе фосфорнокислой окиси урана.



Здѣсь, слѣдовательно, $(\text{UO})_2 \text{HPO}_4$ въ осадкѣ. Избытокъ-же прилитаго раствора окисной соли урана можно узнать по реакціи съ растворомъ желтой кровяной соли, дающей довольно характерный темно-красный осадокъ. Около этихъ двухъ положеній складывается ходъ анализа. Для этого всѣ соли Mg въ изслѣдуемой водѣ осаждаютъ въ видѣ фосфорно-амміачно-магнезевой соли; осадокъ ея растворяютъ въ разведенной уксусной кислотѣ; берутъ нѣкоторую часть его, приливаютъ къ ней 5 к. с. смѣси уксуно-кислаго натра съ уксусной кислотой, и въ горячемъ состояніи титруютъ жидкость растворомъ азотнокислой окиси урана опредѣленнаго содержанія (1 к. с. его долженъ осаждать 0,005 гр. $\text{P}_2 \text{O}_5$) при индика-

торѣ—желтой кровяной соли. Зная по затраченному количеству титрованного раствора урана эквивалентное изслѣдуемому осадку содержаніе ангидрида фосфорной кислоты, можно сдѣлать расчетъ и на Mg O.

1 вѣсовая часть $\text{P}_2 \text{O}_5$ эквивалентна 0,5634 ч. ч. окиси магnezія. Но способъ этотъ для своего выполненія требуетъ больше времени, чѣмъ вѣсовой, и по тому его можно примѣнять лишь тогда, когда нѣтъ на лицо лабораторнаго снаряженія, нужнаго для вѣсового анализа.

Менѣе точное представленіе, чѣмъ отъ вышеизложенныхъ пріемовъ, но за то болѣе легко достижимое относительно общей жесткости получается отъ способовъ Краута ⁸ и Вагнера ⁹.

Въ обоихъ случаяхъ известъ и магnezія опредѣляются совмѣстно. Краутъ предложилъ осажждать известъ и магnezію взятымъ въ избытокѣ титрованнымъ растворомъ щавелевой кислоты, избытокъ ея опредѣлять въ фильтратѣ смѣси, а по найденному отсюда количеству щавелевой кислоты, ушедшей на осажденіе, судить о наличности въ изслѣдуемой жидкости, извести + нѣкоторое количество магnezіи.

Еще проще способъ Вагнера. Для него нуженъ титрованный растворъ щавелевой кислоты. Этотъ растворъ долженъ содержать 2,25 гр. чистой кристаллической щавелевой кислоты на одинъ литръ воды; 1 к. с. его соответствуетъ 0,001 гр. $\text{Ca} = 0,001786 \text{Ca CO}_3$. При этомъ способѣ поступаютъ слѣдующимъ образомъ: къ четверти литра кипящей изслѣдуемой воды прибавляютъ каплями растворъ щавелевой кислоты при постоянномъ взбалтываніи жидкости до тѣхъ поръ, пока взятая стеклянной палочкой капля не образуетъ красную кайму на синей лакмусовой бумажкѣ. Чувствительность реактивной бумаги должна быть опредѣлена заранѣе; это дѣлалось такъ: къ $\frac{1}{4}$ литра дистиллированной воды по каплямъ прибавлялся вышеуказанный растворъ щавелевой кислоты

до тѣхъ поръ, пока взятая пробная капля не окрашивала реактивную бумажку. Такимъ образомъ изъ того количества щавелевой кислоты, которое употреблено при титрованіи испытуемой воды, всегда должно быть вычтено количество щавелевой кислоты, опредѣляющее чувствительность индикатора. При вычисленіи анализа, поправка эта обязательна.

Такимъ способомъ, по мнѣнію автора, кромѣ солей извести учитываются въ достаточной точности и магнезіальныя соли.

Giorgis и Filiciani ¹⁰ предлагали опредѣлять общую жесткость воды осажденіемъ извести и магнези въ видѣ фосфорно-кислой соли растворомъ фосфорнокислаго натра; открывъ избытокъ его въ фильтратѣ титрованіемъ растворомъ урана, по количеству, вступившему въ осажденіе съ щелочными землями, судятъ о послѣднихъ.

Legler ¹¹ примѣнилъ для опредѣленія извести и магнези смѣсь изъ 30 гр. нейтральнаго щавелевокислаго калия и 8 гр. ѣдкаго натра, свободнаго отъ углекислоты, въ литрѣ воды; анализъ велся слѣдующимъ образомъ: къ взятой пробѣ воды, нейтрализованной $\frac{1}{10}$ HCl, приливалось 5 к. с. вышеозначенной смѣси, осадокъ отфильтровывался, а въ фильтратѣ въ одной части опредѣлялся Mg титрованіемъ избытка Na OH $\frac{1}{10}$ HCl, въ другой-же—Ca титрованіемъ избытка щавелевокислой соли хамелеономъ; такимъ образомъ по количеству Na OH, вступившему въ связь съ магнезіальными солями въ видѣ гидрата окиси магнезіи, и по количеству щавелевокислаго калия, ушедшаго на образованіе оксалата-кальція можно заключить и о количествѣ связанныхъ ими щелочныхъ земель.

Зильберъ ^{12 13} предложилъ способъ, сущность котораго основывалась на слѣдующемъ: всѣ соединенія Ca и Mg осаждаются въ видѣ углекислыхъ, осадокъ карбонатовъ отдѣляется и растворяется въ титрованномъ растворѣ сѣрной кислоты, избытокъ ея оттитровывается щелочью; зная же соотношеніе между Ca O

ВИБ...
Кафедры Со...
1-го Харьковского Медицинскаго Института

и титрованными растворами, можно вычислить жесткость воды.

Потребныя реактивы: 1) растворъ химически чистой соды (Na₂ CO₃) изъ 25 гр. на 500 к. с. воды, 2) $\frac{1}{10}$ р. H₂ SO₄, 3) известковая вода съ установленнымъ титромъ, 4) лакмусовая настойка въ качествѣ индикатора. По этому способу опредѣленіе общей жесткости достигается слѣдующимъ образомъ: 200 к. с. изслѣдуемой воды кипятить 1½ часа для разложенія всѣхъ двууглекислыхъ соединеній, затѣмъ прибавить 20 к. с. раствора соды для осажденія оставшихся въ растворѣ хлоридовъ и сульфатовъ щелочныхъ земель и вновь кипятить 20—30 минутъ; послѣ этого собрать осадокъ на фильтрѣ, тщательно промыть горячей дест. водой и бросить вмѣстѣ съ фильтромъ въ колбу, въ которой производилось кипяченіе воды; вливъ въ нее въ избытокъ $\frac{1}{10}$ р. сѣрной кислоты, хорошо прокипятить содержимое для удаленія CO₂, и титровать избытокъ кислоты известковой водой при индикаторѣ лакмусовой настойки. Расчетъ дѣлается примѣрно слѣдующимъ образомъ: взято, положимъ, 40 к. с. $\frac{1}{10}$ р. H₂ SO₄ для растворенія осадка, при оттитровываніи же избытка ея потрачено 16,5 к. с. известковой воды.

1 к. с. раствора $\frac{1}{10}$ H₂ SO₄ соотвѣтствуетъ 1,285 mgr Ca O.

1 к. с. известковой воды соотвѣтствуетъ 1,032 mgr Ca O.

Отсюда слѣдовательно $X = (40 \times 1,285) - (16,5 \times 1,032)$.

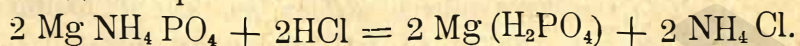
Расчетъ на градусы жесткости въ дальнѣйшемъ не представляетъ затрудненія.

Для опредѣленія устранимой жесткости по этому способу, послѣ ½ часоваго кипяченія 200 к. с. изслѣдуемой воды осадокъ карбонатовъ щелочныхъ земель растворяется въ избыточно взятомъ $\frac{1}{10}$ р. H₂SO₄, дальнѣйшіе же приемы изслѣдованія по вышеизложенному плану. Постоянная жесткость устанавливается по разницѣ между общей и устранимой. Способъ этотъ, ре-

864

комендованный авторомъ, какъ достаточно точный и примененный имъ самимъ на практикѣ, однако имѣеть нѣкоторыя неудобства, признанныя и предлагавшимъ его, а именно—для выполнения онъ требуетъ слишкомъ много времени, кропотливъ, не лишенъ ошибки при недостаточномъ отмываніи соды отъ осадка.

Тѣ же недостатки и въ отдѣльномъ опредѣленіи магnezіи по способу Hundeshagen'a¹⁴; привожу его, такъ какъ, по мнѣнію Lehmann'a, онъ даетъ при тщательномъ выполненіи очень хорошіе результаты. Способъ этотъ заключается въ слѣдующемъ: всѣ соли магnezіи въ изслѣдуемой водѣ обычнымъ приемомъ осаждаются въ видѣ фосфорно-кислой амміакъ-магnezіи; затѣмъ осадокъ, освобожденный отъ амміака промываніемъ небольшимъ количествомъ алкоголя, смывается горячей водой изъ фильтра въ стаканъ; полученная мутная жидкость титруется $\frac{n}{10}$ р. HCl при индикаторѣ кошенили:



Разсчетъ изъ того, что 1 к. с. $\frac{n}{10}$ р. HCl соотвѣтствуетъ 2,0 млгр. MgO.

Важно, чтобы осадокъ былъ тщательно освобожденъ отъ амміака, въ противномъ случаѣ результатъ—съ ошибкой. Отсутствие амміака узнается по тому, что фильтратъ отъ промывныхъ водъ не окрашивается въ розовый цвѣтъ отъ розоловой кислоты.

Въ 1902 году Pfeifer¹⁵ описалъ способъ, предложенный въ восьмидесятихъ годахъ прошлаго столѣтія венгерскимъ проф. Wartha; такъ какъ этотъ способъ получилъ распространение благодаря Pfeifer'у, то его справедливо принято называть по имени обоихъ ученыхъ. Методъ этотъ скоро обратилъ на себя вниманіе, результатомъ чего былъ цѣлый рядъ работъ проверочныхъ и критическихъ. Въ томъ видѣ, въ какомъ онъ впервые появился, методъ этотъ представлялъ слѣдующее:

Опредѣленіе карбонатной жесткости. Это опре-

дѣленіе основано на свойствѣ бикарбонатовъ щелочныхъ земель щелочно реагировать на ализаринъ.

Реактивы: 1) 0,25% спиртный р. ализарина (индикаторъ).

2) $\frac{n}{10}$ р. HCl.

100 к. с. изслѣдуемой воды наливается въ фарфоровую чашку и въ присутствіи нѣсколькихъ капель индикатора титруется въ кипящемъ состояніи $\frac{n}{10}$ р. HCl до тѣхъ поръ, пока яркій розовый или свѣтлорозовый цвѣтъ жидкости не перейдетъ въ желтый, не исчезающій при продолжительномъ кипяченіи.

Число к. с. $\frac{n}{10}$ HCl потребное для этого Wartha называлъ „щелочнымъ градусомъ“.

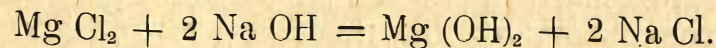
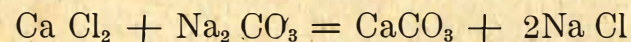
Если умножить это число на 2,8, то въ результатѣ получается выраженіе карбонатной жесткости изслѣдуемой воды въ нѣмецкихъ градусахъ. Разсчетъ этотъ основанъ на томъ, что 1 к. с. $\frac{n}{10}$ HCl соотвѣтствуетъ 2,8 mgr. CaO¹:

1000 к. с. $\frac{n}{10}$ HCl нейтрализуютъ $\frac{\text{Ca CO}_3}{20} = 5,005$ gm. CaCO₃, а 1 к. с. $\frac{n}{10}$ HCl—0,005005 gm. CaCO₃ или, что то же, 5,005 mgr.; отсюда уже переводъ на соотвѣтствіе CaO изъ

$$\text{CaCO}_3 (100,1) : \text{CaO} (56,1) = 5,005 : x$$

$$x = \frac{56,1 \times 5,005}{100,1} = 2,8 \text{ (округленно).}$$

Опредѣленіе общей жесткости. Это опредѣленіе основано на осажденіи щелочныхъ земель щелочною смѣсью опредѣленнаго состава и титра; послѣдняя состоитъ изъ соды для осажденія солей извести и ѣдкаго натра для осажденія солей магnezіи:



Реактивы: 1) 0,2% водн. растворъ метилоранжа (индикаторъ).

2) щелочная смѣсь, состоящая изъ рав-

ныхъ объемовъ $\frac{1}{10}$ р. Na_2CO_3 и $\frac{1}{10}$ р. NaOH .

3) $\frac{1}{10}$ р. HCl .

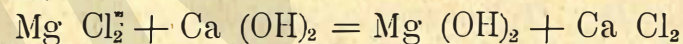
Поступаютъ слѣдующимъ образомъ: 100 к. с. изслѣдуемой воды, нейтрализованные $\frac{1}{10}$ р. HCl , смѣшиваются съ взятымъ въ избыткѣ растворомъ щелочной смѣси и въ теченіи нѣсколькихъ минутъ (5') кипятятся для удаленія CO_2 и полноты осажденія; затѣмъ жидкость переливается въ колбу емкостью въ 200 к. с., по охлажденіи доливается до мѣтки дистиллированной водой, фильтруется; 100 к. с. фильтрата титруется на холоду децинормальнымъ растворомъ соляной кислоты при индикаторѣ метилоранжѣ до покрасненія. Зная количество прилитой щелочной смѣси и опредѣливъ титрованіемъ не связанную щелочь, отсюда находятъ количество щелочной смѣси, ушедшее на реакцію осажденія. Если количество к. с. ея умножить на 2,8, то въ произведеніи получается число нѣмецкихъ градусовъ общей жесткости.

О постоянной жесткости можно до извѣстной степени судить по разности между общей и карбонатной жесткостью.

Особенностью является то обстоятельство, что изъ перваго приѣма способа Wartha-Pfeifer'a мы узнаемъ не объ устранимой жесткости изслѣдуемой воды, а о „карбонатной“ жесткости, т. е. вызываемой углекислыми соединеніями щелочныхъ земель; по количеству же карбонатовъ Ca и Mg можно имѣть представленіе объ устранимой жесткости.

При опредѣленіи состава жесткости по преимуществу ограничиваются указаніемъ содержанія извести, между тѣмъ непосредственное точное опредѣленіе магnezіи гораздо существеннѣе. Причина такого невнимательнаго отношенія къ опредѣленію магnezіи происходитъ отъ трудности опредѣлять ее тѣми методами, которыми мы обычно пользуемся. Въ этомъ отношеніи дополненіе Pfeifer'a къ методу Wartha, въ видѣ приѣма непосредственно опредѣлять присутствіе магnezіи, заслуживаетъ особаго вниманія.

Опредѣленіе Mg. по способу Pfeifer'a: 100 к. с. изслѣдуемой воды нейтрализуются и кипятятся для удаленія CO_2 , затѣмъ переливаются въ колбу емкостью въ 200 к. с. еще въ горячемъ состояніи, смѣшиваются съ 25—50 к. с. титрованной известковой воды и доливаются горячей дистиллированной водой свободной отъ CO_2 выше мѣтки на 5 к. с.; колба закрывается каучуковой пробкой, хорошо встряхивается; по охлажденіи жидкость доходитъ какъ разъ до мѣтки, соответствующей 200 к. с.; охлажденная жидкость быстро переливается на большой складчатый фильтр; 100 к. с. фильтрата титруется $\frac{1}{10}$ р. HCl относительно избытка щелочи; отсюда опредѣливъ количество известковой воды, потраченное на осажденіе магnezіи,



вычисляютъ ея содержаніе съ тѣмъ расчетомъ, что 1 к. с. $\frac{1}{10}$ р. известковой воды соответствуетъ 2,0 mgr. MgO .

По мнѣнію Pfeifer'a, вышеуказанными приѣмами достигаются безусловно удовлетворительные результаты, если они выполняются тщательно, и осаждающія жидкости прилиты въ достаточномъ количествѣ. При опредѣленіи общей жесткости, по его наблюденіямъ, могутъ быть не осажжены лишь слѣды Ca и Mg ; такъ оказалось, что на литръ воды осталось не осажденными 1,8 mgr. CaO и 1,6 mgr. MgO , что отвѣчаетъ 0,4⁰ жесткости.

Pfeifer'омъ были поставлены опыты соединить опредѣленіе общей жесткости и магnezіи въ одну операцію; они заключались въ слѣдующемъ: для осажденія Ca и Mg примѣнялась щелочная смѣсь, въ которой содержаніе NaOH и Na_2CO_3 было заранѣе опредѣлено при одновременномъ прибавленіи фенолфталеина и метилоранжа, такъ какъ фенолфталеинъ не даетъ окраски въ содовомъ растворѣ. Такимъ же образомъ получалось и раздѣльное опредѣленіе свободной ѣдкой щелочи и соды въ фильтратѣ послѣ удаленія осадка, по разницѣ же

между первымъ и вторымъ опредѣленіемъ судили о количествѣ ѣдкой щелочи, потраченной на осаждение магнезій, и соды—на осаждение извести.

Для перевода на градусы жесткости полученныя числа к. с. щелочи умножаются на 2,8. Этотъ методъ, по отзыву самого Pfeifer'a, давалъ только приблизительные результаты, за опредѣленіемъ же магнезій осаждениемъ известковой водой въ смыслѣ точности по сравненіи съ нимъ было гораздо больше преимуществъ.

Описанный методъ опредѣленія общей, карбонатной жесткости и магнезій одинаково удаченъ даже при очень жесткихъ водахъ, и лишь при 50⁰ жесткости и выше—необходимо разбавленіе изслѣдуемой воды.

Способъ Wartha-Pfeifer'a провѣряли Lunge, Monhaupt, Nawiasky u. Korschun, Grittner, Зильберъ, Klut, Blacher, Дубянская и др.

Пригодность его была признана почти всѣми; однако, на ряду съ убѣжденными сторонниками этого метода, утверждавшими, что, располагая такимъ удобнымъ и точнымъ способомъ, «пора отрѣшиться отъ старыхъ несовершенныхъ способовъ» (Nawiasky u. Korschun¹⁶), находились и болѣе осторожные адепты его; Klut¹⁷ же старый способъ Clark'a считалъ болѣе удобнымъ и даже точнымъ, чѣмъ способъ Wartha-Pfeifer'a; и только при не особенно высокихъ степеняхъ жесткости ему удавалось получать отъ этого метода результаты удовлетворительные для практики.

Нѣкоторые недочеты этого метода сразу бросаются въ глаза, иные же выяснились только при тщательномъ изученіи его; чтобы коррегировать ихъ, были предложены улучшения и видоизмѣненія способа, которыя мы приведемъ въ дальнѣйшемъ возможно подробнѣе, такъ какъ въ русской литературѣ данныя объ этомъ недостаточны полны.

При опредѣленіи карбонатной жесткости случается, что полученная цифра ея превышаетъ не только действительную, но даже всю общую жесткость. Это можетъ быть отъ того, что щелочность изслѣдуемой воды зависитъ не только отъ карбонатовъ щелочныхъ земель,

но, что сравнительно рѣдко, и отъ карбонатовъ щелочныхъ металловъ и желѣза. Этотъ недостатокъ метода обратилъ на себя вниманіе съ самаго своего появленія, тѣмъ болѣе, что грунтовая вода Венгерской равнины какъ разъ содержитъ значительную примѣсь углекислой щелочи (Pfeifer, Grittner).

Noll¹⁸, M. Mayer, E. Kleiner¹⁹ въ этомъ находили большой ущербъ пригодности способа.

Зильберъ¹³ предложилъ слѣдующую поправку къ нему, устраняющую возможность ошибки:

Опредѣленіе временной жесткости по Зильберу
100 к. с. изслѣдуемой воды титруется на холоду $\frac{2}{10}$ р. HCl при индикаторѣ метилоранжѣ (0,2% водн. раств.) до покрасненія. Число к. с. кислоты, потраченное на нейтрализацію воды, обозначимъ буквой А, что явится выраженіемъ общей щелочности изслѣдуемой воды.

Затѣмъ новые 100 к. с. изслѣдуемой сырой воды кипятятся $\frac{1}{2}$ часа для разложенія бикарбонатовъ щелочныхъ земель, причемъ избытокъ испаряющейся воды пополняется дистиллированной до первоначальнаго объема; по окончаніи кипяченія жидкость фильтруется, и фильтратъ титруется $\frac{2}{10}$ р. HCl при индикаторѣ метилоранжѣ; число к. с. кислоты, потребное для нейтрализаціи этой остающейся щелочности обозначимъ В.

Такимъ образомъ А—В является выраженіемъ той щелочности, которая зависѣла отъ бикарбонатовъ щелочныхъ земель, удаленныхъ кипяченіемъ. Для полученія же устранимой жесткости въ градусахъ (А—В) × 2,8.

Еще проще предложенное Зильберомъ прямое опредѣленіе устранимой жесткости. Для этого 100 к. с. изслѣдуемой воды кипятятся $\frac{1}{2}$ часа; промытый прокипяченной дистиллированной водой осадокъ вмѣстѣ съ фильтромъ переносится въ колбочку, въ которой велось кипяченіе, и обливается до полного растворенія $\frac{2}{10}$ р. HCl; затѣмъ избытокъ кислоты опредѣляется титрованіемъ щелочной смѣсью при индикаторѣ метил-

оранжъ; разность между количествомъ взятой кислоты и оставшейся въ избыткѣ, умноженная на 2,8, представляетъ собой цифру устранимой жесткости. Цѣлесообразность этого видоизмѣненія метода Wartha-Pfeifer'a блестяще подтверждена Зильберомъ опытами на различныхъ природныхъ водахъ. Несомнѣнно, что отъ этой поправки методъ Wartha-Pfeifer'a, кромѣ точности въ значительной мѣрѣ выигрываетъ и относительно простоты, такъ какъ при ней пользуются уже однимъ индикаторомъ, къ тому же совершенно не чувствительнымъ къ угольной кислотѣ, дающимъ возможность вести титрацію на холоду. Метилоранжъ, какъ индикаторъ при опредѣленіи карбонатной жесткости, примѣнялся еще раньше Lunge, Monhaupt, Wehgenpfennig'омъ. Nawiasky и Korschun опытами доказали, что при опредѣленіи жесткости слѣдуетъ пользоваться фарфоровой чашкой, такъ какъ вслѣдствіе растворимости стекла возможна ошибка въ результатѣ, а именно, благодаря отщепленію отъ стекла щелочи, цифра карбонатной жесткости будетъ выше дѣйствительнаго.

На возможность ошибокъ отъ стеклянной посуды въ этихъ случаяхъ указывали кромѣ того Klut, Зильберъ.

При опредѣленіи общей жесткости по методу Wartha-Pfeifer'a прежде всего возможна ошибка въ результатѣ отъ недостатка количества реактива для осаждения щелочныхъ земель. Grittner²⁰ указываетъ, что щелочной смѣси надо брать по крайней мѣрѣ вдвое, чѣмъ надо для осаждения Са и Mg; только тогда можно рассчитывать на возможно полное осаждение ихъ. Однако большой объемъ жидкости не выгоденъ для малой наличности щелочныхъ земель; какъ указалъ самъ Pfeifer; и какъ это было подтверждено послѣдующими изслѣдователями, выпаденіе Са и Mg подъ вліяніемъ примѣняемой щелочной смѣси поставлено въ нѣкоторыя границы, а именно, часть ихъ все же остается растворенными въ водѣ въ видѣ карбонатовъ и гидратовъ или, вѣрнѣе сказать, въ видѣ кальціевыхъ и магніевыхъ іоновъ въ присутствіи ОН-и НСО₃ іоновъ.

По опытамъ Cochenhausen'a въ свободной отъ СО₂ водѣ растворяется такое количество СаСО₃ и MgO, что для нейтрализаціи одного литра раствора нужно 0,85 к. с. $\frac{1}{10}$ р НСl, что соотвѣтствуетъ 2,4° жесткости (Klut). Klut недочеты отъ способа Wartha-Pfeifer'a отчасти относилъ именно къ этой растворимости углекислаго кальція и гидрата окиси магнія.

Blacher²¹ указываетъ, что эта растворимость зависитъ отъ степени избытка щелочной смѣси, отъ температуры жидкости и продолжительности воздѣйствія реагентовъ. Наиболѣе совершенно происходитъ осажденіе при возможно большемъ избыткѣ щелочной смѣси и температурѣ ближе къ кипѣнію.

Чтобы улучшить осажденіе, Lunge, а затѣмъ и Blacher, предложили концентрировать изслѣдуемую воду выпариваніемъ.

Видоизмѣненіе сп. Wartha - Pfeifer'a, предложенное Lunge выразилось въ слѣдующемъ:

Опредѣленіе устранимой жесткости: 100 к. с. изслѣдуемой воды съ 2 — 3 кап. воднаго раствора метилоранжа (1:1000) титруются на холоду надъ бѣлой подстилкой $\frac{1}{10}$ р. НСl.

Число к. с. кислоты, потраченное на нейтрализацію, при умноженіи на 2,8 будетъ выраженіемъ карбонатной жесткости въ нѣмецкихъ градусахъ.

Опредѣленіе общей жесткости: 200 к. с. изслѣдуемой воды, слабо подкисляются НСl и выпариваются до 40—50 к. с.; сгущенная жидкость переливается въ колбу емкостью въ 100 к. с. и нейтрализуется натронной щелочью въ присутствіи метилоранжа; затѣмъ въ колбу приливается 40 к. с. щелочной смѣси, что и въ сп. Wartha-Pfeifer'a; содержимое колбы кипятится, далѣе охлаждается и доводится до 100 к. с. свободной отъ СО₂ дистиллированной водой; профильтровавъ черезъ сухой складчатый фильтръ, берутъ 50 к. с. фильтрата и титруютъ $\frac{1}{10}$ р. НСl при индикаторѣ метилоранжѣ. Расчетъ по слѣдующей формулѣ (40 — 2 А). $1,4 = X$, гдѣ А количе-

ство к. с. кислоты, потраченное при титраціи оставшейся въ избыткѣ щелочи, а X градусы искомой общей жесткости.

Klut, однако, не нашелъ въ этой модификаціи какихъ либо особыхъ преимуществъ въ смыслѣ точности.

Blacher, нѣсколько дополнивъ, нашелъ ее наиболѣе точной.

Источникомъ ошибки при способѣ Wartha-Pfeifer'a можетъ быть до известной степени и самая форма осадка; такъ Grittner приводитъ, что при мягкихъ водахъ (не болѣе 2—30) ошибка бываетъ, если въ личности мало солей магnezіи; въ этомъ случаѣ известъ такъ мелко осаждаются, что частью можетъ пройти въ фильтратъ; при достаточномъ же количествѣ магnezіи образующійся гидратъ ея обволакиваетъ частицы углекислой извести и, такимъ образомъ, удерживаетъ на фильтрѣ.

Blacher, Koerber, Jacobi²² указали еще на одно неудобство, которое можетъ дурно повліять на точность опредѣленія по этому методу. А именно, если въ водѣ находятся гуминовыя кислоты или инныя кислоты, находящіяся по своему свойству между минеральными и углекислотой, какъ на примѣръ, кремневая кислота, то указательный цвѣтовой переходъ метилоранжа дѣлается нерѣзкимъ и даже иногда почти неуловимымъ. Подобно этому и наличность органическихъ веществъ въ водѣ нарушаетъ ясность перехода окраски метилоранжа.

Обратимся къ способу Pfeifer'a опредѣлять въ водѣ количество магnezіи отдѣльной пробой. Этотъ способъ, заключающійся въ осажденіи известковой водой солей магnezіи въ видѣ гидрата окиси магнезіи и послѣдующемъ обратномъ титрованіи оставшихся въ растворѣ ОН-ионовъ, поразительно простъ и сравнительно мало извѣстенъ въ аналитической химіи (Blacher). Однако, при проверкѣ въ лабораторіи Blacher'a студ. Minding и Tschorny оказалось, что этотъ способъ давалъ слишкомъ высокія цифры.

По мнѣнію Blacher'a возможно, что при приливаніи

известковой воды часть извести высаливается или же окружается оболочкой изъ гидрата ок. магnezіи, поэтому и происходитъ напрасное увеличеніе затраты щелочи. Даже при разбавленіи изслѣдуемой воды ошибка эта не устранялась.

Grittner также получалъ отъ этого способа количественно опредѣлять магnezію слишкомъ высокія цифры по сравненію съ дѣйствительнымъ; онъ предложилъ слѣдующія улучшенія къ нему: пользоваться для кипяченія воды серебрянной или платиновой чашкой, известковой же воды приливать не меньше 50 к. с. съ тѣмъ расчетомъ, чтобы осаждающаго реактива по крайней мѣрѣ на $\frac{1}{3}$ было больше, чѣмъ то нужно для осажденія Mg.

Такимъ образомъ ему удавалось добиться почти точныхъ результатовъ (ошибка не болѣе 0,280).

На основаніи своихъ наблюденій Blacher пришелъ къ заключенію, что гораздо вѣрнѣе пользоваться въ качествѣ реагента, осаждающаго магnezію, ѣдкимъ натромъ; поэтому онъ обратился къ методу, указанному, но не рекомендованному Pfeifer'омъ, титровать щелочную смѣсь при совмѣстномъ примѣненіи индикаторовъ фенолфталеина и метилоранжа. Отъ этого способа онъ тоже получалъ лишь приблизительные результаты, однако въ нѣкоторыхъ случаяхъ достаточно годные.

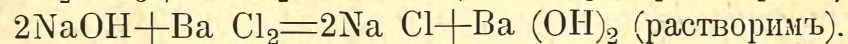
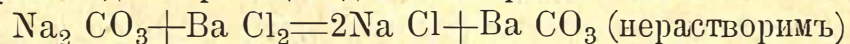
Конечно, разная впечатлительность этихъ показателей уже сама по себѣ дѣлаетъ ненадежной опору на нихъ, тѣмъ болѣе, что нейтральныя точки ихъ далеко не совпадаютъ, а лежатъ по обѣ стороны пастоящей нейтральной точки, причемъ нейтральная точка фенолфталеина ближе къ центру, чѣмъ метилоранжа (Salm²², Friedenthal²³).

Nawiasky и Korschun нашли болѣе точнымъ и удобнымъ, чѣмъ эти способы Pfeifer'a, опредѣлять наличность магnezіи по модификаціи Monhaupt'a. Сущность этого видоизмѣненія въ томъ, что известъ удаляется изъ нейтрализованной изслѣдуемой воды осажденіемъ въ видѣ оксалата растворомъ нейтральнаго щавелевокислаго калия; отфильтровавъ осадокъ, филь-

трать обрабатываютъ щелочной смѣсью, что и у Wartha-Pfeifer'a; опредѣленіе избытка ѣдкаго натра совершается при индикаторѣ фенолфталеинѣ; въ остальномъ расчетъ обычный.

Красное окрашиваніе отъ фенолфталеина при титрованіи этой щелочной жидкости исчезаетъ постепенно, и переходъ къ обезцвѣчиванію поэтому не легко улавливается; чтобы устранить это неудобство, въ титруемую жидкость вливается 30 к. с. 10⁰/₀ раствора хлористаго барія съ нѣсколькими каплями фенолфталеина, тогда переходъ цвѣтовой становится очень рѣзокъ, въ послѣдствіи же наступающая краснота пренебрегается.

При прибавленіи избытка раствора хлористаго барія происходитъ реакція двойного разложенія.



Такимъ образомъ натрій карбоната превращается въ нейтральный хлористый натрій, а нерастворимый углекислый барій выдѣляется; ѣдкій же натръ даетъ эквивалентное количество ѣдкаго барита. Обезцвѣчиваніе жидкости при титрованіи $\frac{1}{10}$ р. HCl наступаетъ тотчасъ, какъ только свободный Ba (OH)₂ превратится въ BaCl₂.

Это видоизмѣненіе съ примѣненіемъ раствора хлористаго барія можетъ быть приложимо къ практикѣ и безъ предварительнаго осажденія солей извести, но тогда нужно быть заранѣе осведомленнымъ о количественномъ составѣ примѣняемой щелочной смѣси, а въ частности NaOH.

Дубянская²⁰, опредѣлявшая магnezію по послѣднему приему, указываетъ, что онъ требуетъ большого навыка и пунктуальности выполненія, въ противномъ случаѣ ошибки очень велики.

Blasch²¹ рекомендуетъ слѣдующимъ образомъ готовить нейтральный растворъ хлористаго барія: 10 к. с. 10% р. хлористаго барія смѣшивается съ 40 к. с. дистиллированной воды, затѣмъ жидкость нейтрализуется въ холодномъ состояніи $\frac{1}{10}$ р. HCl

при показаніяхъ метилоранжа и подвергается кипяченію.

Въ приготовленный такимъ образомъ горячій растворъ хлористаго барія вливается послѣ соотвѣтствующей обработки изслѣдуемая вода и въ присутствіи нѣсколькихъ капель фенолфталеина титруется въ тепломъ состояніи до потери окраски.

Заканчивая описаніе способа Wartha-Pfeifer'a и его модификацій, мы не можемъ не согласиться съ мнѣніемъ Klut'a, что даже при бѣгломъ знакомствѣ этотъ объемный способъ опредѣленія жесткости производитъ впечатлѣніе слишкомъ кропотливаго и сложнаго, въ особенности же для не знакомыхъ съ лабораторной техникой. Этотъ упрекъ главнымъ образомъ относится къ видоизмѣненіямъ метода.

Нѣсколько въ сторонѣ, но все же близко къ этому вышеописанному способу стоитъ методъ O. Nehner'a¹.

а) *Опредѣленіе устранимой жесткости по O. Nehner'у*: къ 100 к. с. изслѣдуемой воды въ бѣлой берлинской фарфоровой чашкѣ прибавляютъ нѣсколько капель метилоранжа и титруютъ $\frac{1}{10}$ р. HCl до перехода желтаго цвѣта раствора въ оранжевый. На основаніи затраченнаго количества к. с. кислоты вычисляется содержаніе въ водѣ бикарбонатовъ щелочныхъ земель, имѣя въ виду, что 1 к. с. $\frac{1}{10}$ HCl нейтрализуетъ 0,005005 гр. Ca CO₃. Отсюда расчетъ на французскіе или нѣмецкіе градусы жесткости.

в) *Опредѣленіе постоянной жесткости*: Къ другой порціи воды въ 100 к. с. прибавляется въ избыткѣ $\frac{1}{10}$ р. Na₂ CO₃, затѣмъ жидкость выпариваютъ до суха на водяной банѣ остатокъ послѣ выпариванія выщелачиваютъ небольшимъ количествомъ только что прокипяченной дистиллированной воды, фильтруютъ, промываютъ остатокъ 4 раза горячей водой; фильтратъ съ промывными водами охлаждаютъ, а по охлажденіи эту водную вытяжку титруютъ $\frac{1}{10}$ р. HCl при метилоранжѣ.

Зная количество взятой щелочи и опредѣливъ не связанную щелочь вышеуказаннымъ приѣмомъ, по разницѣ между ними заключаютъ о количествѣ щелочи, потраченной на осажденіе.

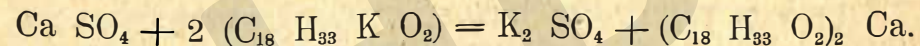
Дальнѣйшій расчетъ по прежнему шаблону.

Способъ Nehner'a, какъ это видно уже a priori, не примѣнимъ, если въ изслѣдуемой природной водѣ есть углекислая щелочь; для опредѣленія же содержанія щелочныхъ земель въ минеральныхъ водахъ онъ совершенно не годенъ на томъ же основаніи.

Слѣдуетъ замѣтить, что способъ Wartha-Pfeifer'a все же проще и болѣе скоръ, чѣмъ этотъ.

Въ 1841 г. Clark²⁶ предложилъ опредѣлять жесткость простымъ мыльнымъ растворомъ заранѣе установленной крѣпости. Воспользовавшись давно замѣченнымъ въ домашнемъ обиходѣ особымъ свойствомъ жесткой воды, требовать для образованія пѣны болѣшихъ количествъ мыла, чѣмъ требуетъ простая вода Clark, на немъ построилъ свой методъ.

Принципъ его основанъ на томъ, что соли щелочныхъ земель образуютъ съ жирными кислотами мыла нерастворимыя въ водѣ соединенія; при этомъ, разлагаясь подъ вліяніемъ ихъ, мыло съ одной стороны превращается въ жирнокислыя земли, а съ другой—щелочи его соединяются съ кислотами, бывшими въ связи съ щелочными землями.



По изслѣдованію Кувалдина и др. авторовъ жирнокислыя соли магнія кристалличны, кальція же аморфны. Кожистая пленка, образующаяся иногда на поверхности воды, какъ результатъ реакціи мыла съ щелочными землями, состоитъ сплошь изъ кристалловъ жирнокислаго магнія съ примѣсью аморфныхъ солей жирнокислаго кальція (Кувалдинъ).

Въ обмѣнное разложеніе съ мыломъ вступаетъ сначала известь, а затѣмъ нѣсколько раньше полного разложенія наличныхъ солей извести въ реакцію

идуть и соли магnezіи. (Флюгге, Тиманнъ, Кувалдинъ и др.).

Мыло хорошо растворимо въ водѣ, при чемъ растворъ его даже при значительномъ разведеніи обладаетъ такою вязкостью, что при взбалтываніи образуетъ обильную пѣну, болѣе или менѣе стойкую въ зависимости отъ количества свободного мыла. Если же въ водѣ въ раствореніи соли щелочныхъ земель, то послѣднія до тѣхъ поръ будутъ препятствовать образованію такой пѣны, пока продуцируются изъ нихъ олеаты; когда же появится даже незначительный избытокъ свободного мыла, жидкость при взбалтываніи на поверхности выдѣлитъ пѣну. Такимъ образомъ появленіе стойкой пѣны въ этомъ случаѣ является показателемъ конца реакціи между мыломъ и наличными щелочными землями.

Однако, какъ показали изслѣдованія Кувалдина²⁷, полного обмѣннаго разложенія въ этомъ случаѣ не происходитъ и часть земель остается неразложенной; вступаетъ же въ реакцію лишь та доля ихъ, которая способна соединиться съ жирной кислотой въ видѣ простыхъ солей. При этомъ соли извести разлагаются мыломъ легко и лишь въ маломъ количествѣ остаются неразложенными, соли же магnezіи разлагаются трудно и въ большемъ количествѣ могутъ остаться внѣ мыльной реакціи.

Расчитывая, что опредѣленное количество мыла вступаетъ въ разложеніе съ опредѣленнымъ же количествомъ щелочныхъ земель, Clark приготовилъ растворъ известковой соли известной жесткости. Градусомъ жесткости онъ полагалъ содержаніе 1 грн. углекислой извести въ галонѣ воды. Для полученія такого раствора, названнаго имъ «нормальнымъ», онъ растворялъ 16 грм. чистой углекислой извести въ чистой соляной кислотѣ, выпаривалъ до суха, а остатокъ раствора въ 7 литрахъ воды; жесткость этого раствора соотвѣтствовала 16° (англійскимъ).

Для приготовленія мыльного титра онъ пользовался обыкновеннымъ натроннымъ мыломъ, раствореннымъ

въ 56° (по Траллесу) спиртъ въ такой мѣрѣ, чтобы 32 к. с. этого мыльнаго раствора осаждали всю известь въ 100 к. с. нормальнаго раствора, и небольшой избытокъ его образовывалъ при взбалтываніи на поверхности слой сплошной мелкопузырчатой, не исчезающей по крайней мѣрѣ 5 минутъ пѣны.

Слѣдовательно, на каждый градусъ жесткости считывалось 2 к. с. мыльнаго раствора. Снарядомъ для титрованія была простая стеклянка емкостью въ 250—300 к. с. При изслѣдованіи воды съ жесткостью больше 16° онъ примѣнялъ разведеніе ея дистиллированной водой до предѣловъ соотвѣтствующихъ нормальному раствору.

Однако, уже на первыхъ порахъ Clark'у пришлось убѣдиться, что между его мыльнымъ титрованнымъ растворомъ и той или иной степенью и составомъ жесткости нѣтъ строго опредѣленнаго соотношенія, при этомъ неточности зависятъ отъ присутствія магnezіальныхъ солей. Самъ авторъ вынужденъ былъ признать за своимъ методомъ значеніе лишь приблизительнаго опредѣленія. Все же методъ этотъ заинтересовалъ собой, — его стали изучать, совершенствовать, по его принципу искать новыхъ.

Campbell²⁸ одинъ изъ первыхъ изслѣдовалъ его и нашелъ, что известь и магnezія въ отдѣльности другъ отъ друга требуютъ одинаковыя количества мыльнаго раствора, но на смѣсь ихъ уже тратится меньше мыла, чѣмъ это можно было бы рассчитывать по отдѣльнымъ пробамъ.

Schneider²⁹ подтвердилъ эти наблюденія, но при этомъ замѣтилъ, что результаты достаточно точные удаются только тогда, когда въ растворѣ на ряду съ известью очень небольшія количества магnezіи, и сумма ихъ не превышаетъ известной мѣры; кромѣ того, онъ нашелъ, что чѣмъ выше жесткость и въ наличности больше магnezіи, тѣмъ хуже получаются результаты, какъ это видно изъ слѣдующихъ примѣровъ:

1) вода, содержащая по вѣсовому анализу на L. 0,3642 гр. CaO и 0,0763 гр. MgO, опредѣлялась мыль-

ной пробой въ 35,69° жесткости вмѣсто дѣйствительныхъ 47,10,

2) вода, содержащая по вѣсовому анализу на L. 0,0886 гр. CaO и 0,0226 гр. MgO, опредѣлялась мыльной пробой въ 8,02° жесткости вмѣсто 12°.

Разница въ первомъ случаѣ отъ дѣйствительнаго почти 12°, во второмъ же почти 4°.

Такія же отклоненія въ сторону недостиженія точности получалъ при повѣркѣ метода Fleck.

Faist и Knauss³⁰ не подтвердили найденнаго Campbell'емъ; по ихъ опытамъ известь и магnezія одинаково правильно реагировали на мыло въ отдѣльности и въ смѣси (Ca Cl₂ + MgSO₄), неточности же метода зависѣли отъ того, что между количествомъ извести и магnezіи и требующимся для ихъ разложенія количествомъ мыла не было пропорціонально возрастающаго и убывающаго соотношенія. Опытами на смѣсяхъ и отдѣльныхъ растворахъ щелочныхъ земель они пришли къ выработкѣ таблицы, наиболѣе близко показывающей соотношеніе между 0,5—12° жесткостью и предложеннымъ ими мыльнымъ растворомъ. Нормальнымъ растворомъ, по которому составлена была таблица, былъ растворъ хлористаго кальція.

Растворъ мыла приготовлялся слѣдующимъ образомъ: 30 грм. хорошо просушеннаго натроннаго мыла растворяли въ 3-хъ литрахъ 90° спирта; профильтровавъ, получали прозрачный основный мыльный растворъ, изъ котораго по надобности приготовляли нужный разведеніемъ 200 грм. его 50 грм. воды; мыльный растворъ хранился въ хорошо закрытой стеклянкѣ.

Градусъ жесткости въ таблицѣ Faist-Knauss'a — нѣмецкій. Мыльный растворъ приготовленъ былъ такъ, что 45 к. с. его разлагали съ показаніемъ конца реакціи количество щелочныхъ земель въ 100 к. с. воды, соотвѣтствующее 12° жесткости. Если изслѣдуемая вода больше 12° жесткости, то по указанію авторовъ ее нужно разводить дистиллированной водой до предѣловъ нормальнаго раствора.

Таблица Faist-Knauss'a.

Нѣмецкіе гра- дусы.	Число к. с. мыльнаго раст- вора.	Нѣмецкіе гра- дусы.	Число к. с. мыльнаго раст- вора.
0.5	3.4	8.5	33.3
1.0	5.4	9.0	35.0
1.5	7.4	9.5	36.7
2.0	9.4	10.0	38.4
Разность на 1 к. с. мыльнаго раствора равна 0.25 ⁰		10.5	40.1
		11.0	41.8
		Разность на 1 к. с. мыльнаго раствора равна 0.294 ⁰	
2.5	11.3		
3.0	13.2		
3.5	15.1		
4.0	17.0		
4.5	18.9	11.5	43.4
5.0	20.8	12.0	45
Разность на 1 к. с. мыльнаго раствора равна 0.26 ⁰		Разность на 1 к. с. мыльнаго раствора равна 0.31 ⁰	
5.5	22.6		
6.0	24.4		
6.5	26.2		
7.0	28.0		
7.5	29.8		
8.0	31.6		
Разность на 1 к. с. мыльнаго раствора равна 0.277 ⁰			

Существуетъ еще таблица Кенинка, которой можно пользоваться при вышеуказанномъ мыльномъ титрованномъ растворѣ; особенность ея та, что расчетъ сдѣланъ на цѣлыя числа израсходования мыла, и кромѣ того принята во вниманіе разбавленность де-стиллированной водой. Мыло приливается при этой модификаціи отъ 5—1 к. с., къ концу титрования по 1 к. с.

Таблица Кенинка для расчета жесткости воды по мыльной пробѣ въ нѣмецкихъ градусахъ

Куб. сант. мыльнаго раствора.	Градусы жестко- сти.	Разность.	Куб. сант. мыльнаго раствора.	Градусы жестко- сти.	Разность.
1.4	0	0.16	24	5.87	0.27
2	0.15	0.25	25	6.15	0.28
3	0.40	0.25	26	6.43	0.28
4	0.65	0.25	27	6.71	0.28
5	0.90	0.25	28	6.99	0.28
6	1.15	0.25	29	7.27	0.28
7	1.40	0.25	30	7.55	0.28
8	1.65	0.26	31	7.83	0.28
9	1.90	0.26	32	8.12	0.29
10	2.16	0.26	33	8.41	0.29
11	2.42	0.26	34	8.70	0.29
12	2.68	0.26	35	8.99	0.29
13	2.94	0.26	36	9.28	0.29
14	3.20	0.26	37	9.57	0.29
15	3.46	0.26	38	9.87	0.30
16	3.72	0.27	39	10.17	0.30
17	3.98	0.27	40	10.47	0.30
18	4.25	0.27	41	10.77	0.30
19	4.52	0.27	42	11.07	0.30
20	4.79	0.27	43	11.38	0.31
21	5.06	0.27	44	11.69	0.31
22	5.33	0.27	45	12.00	0.31
23	5.60	0.27			

Примѣръ: на 100 к. с. изслѣдуемой воды истрачено 20 к. с. мыльнаго раствора, что отвѣчаетъ по таблицѣ 4,79⁰ жесткости; принявъ же, въ виду разбавленности водой, поправку соответственно этому числу куб. сан. мыла — 0,27, для опредѣленія жесткости испытуемой воды, прибавимъ ее къ найденному числу градусовъ 4,79⁰ + 0,27 = 5,04⁰.

Boutron и Boudet^{31, 32, 54} (1855 годъ) въ цѣляхъ упрощенія предложили пользоваться концентрированнымъ растворомъ мыла. Мыльный растворъ приготовлялся изъ марсельскаго мыла; 100 грам. его растворяли въ 1600 грм. 90⁰ спирта и разводили полученный чистый мыльный растворъ такъ, чтобы 2,4 к. с. его достаточно было для разложенія въ 40 к. с. ра-

створа количество, хлористаго кальція эквивалентное 8,8 mgr. Ca CO₃. Методъ этотъ названъ ими гидротиметріей. Потребные снаряды: 1) гидротиметрическая бюретка особой формы, 2) гидротиметрической флаконъ. Бюретка такъ градуирована, что 23 дѣленія ея соотвѣтствуютъ 2,4 к. с. Нуль скалы помѣщенъ на второй чертѣ, количество же мыла отъ верхней черты до нуля предназначено для показанія конца реакціи, такъ какъ его какъ разъ достаточно для образованія стойкой пѣны въ теченіи 5' въ 40 к. с. дистиллированной воды. Конечная пѣна должна быть толщиною приблизительно въ 1 снт. Каждое дѣленіе отъ 0 до 22 отвѣчаетъ французскому градусу жесткости. Гидротиметрической флаконъ емкостью въ 100 к. с.; на немъ дѣленія, соотвѣтствующія 10, 20, 30 и 40 к. с. жидкости, по которымъ руководятся для разведенія въ случаяхъ изслѣдованія очень жесткихъ водъ.

Вмѣсто хлористаго кальція для приготовленія нормальнаго раствора впоследствии стали пользоваться хлористымъ баріемъ,—0,55 до L (Kubel), и азотнокислымъ баріемъ,—0,574 гр. до L (Tromssdorff). Анализъ велся слѣдующимъ образомъ: изслѣдуемая вода наливалась до отмѣтки 40 к. с. въ флаконъ и изъ гидротиметра медленно прибавляли по каплямъ мыльный растворъ до тѣхъ поръ, пока при взбалтываніи не появлялась стойкая пѣна; число израсходованныхъ дѣленій отъ 0° указывало на градусы жесткости. Способъ этотъ былъ въ весьма большомъ распространеніи во французской арміи, при чемъ все нужное для него снаряженіе отпускалось въ особыхъ ящикахъ. Впоследствии Никольсонъ предложилъ полный аналитическій способъ для изслѣдованія хим. состава воды на основаніи этой мыльной пробы. Методъ Boudron—Boudet имѣлъ то преимущество, что для опредѣленія жесткости требовалось немного мыла и устранялась необходимость пользоваться таблицами и вычисленіемъ; кромѣ того рассчитывали, что примѣненіемъ крѣпкаго раствора мыла достигалось болѣе равномерное разложеніе его.

Третьимъ ближайшимъ видоизмѣненіемъ метода Clark'a былъ способъ Wilson'a³³ (1861 г.). Чтобы способствовать равномерному разложенію мыльнаго раствора, онъ прибавлялъ къ изслѣдуемой водѣ соду. Нормальный растворъ онъ приготовлялъ изъ хлористаго кальція, а именно,—0,215 гр. чистаго известковаго шпата въ порошокъ растворялъ въ разведенной соляной кислотѣ, выпаривалъ до суха, а сухой остатокъ разводилъ дистиллированной водой до литра. 100 к. с. этого раствора хлористаго кальція соотвѣтствовали 12° жесткости. Мыльный растворъ былъ установленъ по нормальному раствору такъ, что на 100 к. с. его требовалось ровно 36 к. с. мыла, и слѣдовательно 3 к. с. мыла отвѣчали 1 нѣмецкому градусу жесткости. Установка мыльнаго титра, какъ и послѣдующія опредѣленія жесткости, велась въ присутствіи 4 к. с. насыщеннаго на холоду раствора углекислаго натра. Техника анализа, что и въ способѣ Faist-Knauss'a, т. е., при водахъ съ жесткостью не выше 12° бралось для изслѣдованія 100 к. с. воды, въ случаѣ же большей жесткости испытываемая вода разводилась до 100 к. с. по мѣрѣ надобности. По опытамъ Wilson'a его методъ давалъ правильныя показанія до 20° жесткости, при большей же жесткости получались результаты меньше дѣйствительнаго; правильность разложенія была не только съ известковыми солями, но и въ растворахъ магнезіи (Mg SO₄). Однако эта поправка Wilson'a къ методу Clark'a, какъ увидимъ дальше, не устранила недостатковъ мыльной пробы.

Fleck³⁴ предложилъ особый мыльный способъ, въ которомъ не было надобности руководиться такимъ ненадежнымъ индикаторомъ, какъ пѣна. По его методу 100 к. с. изслѣдуемой воды окрашиваются въ синій цвѣтъ 10 каплями лакмусовой настойки и кипятятся въ теченіи 10 минутъ. Далѣе въ изслѣдуемую жидкость прибавляютъ по каплямъ разведенной азотной кислоты до перваго свѣтлокраснаго окрашиванія. Разведенная азотная кислота—особаго приготовленія,

а именно разведение дѣлается такъ, чтобы 1 к. с. этой кислоты нейтрализовалъ 10 к. с. мыльнаго раствора Wilson-Clark'a. Для опредѣленія жесткости вода, окрашенная вышеуказаннымъ приемомъ въ красный цвѣтъ, титруется этимъ мыльнымъ растворомъ до возобновленія синей окраски. По количеству потраченнаго мыла—разсчетъ общей жесткости, имѣя въ виду титръ его. О временной жесткости можно судить по количеству затраченной азотной кислоты для нейтрализаціи воды, о постоянной же по разницѣ между общей и временной. Однако, первыя три модификаціи метода Clark'a пользовались большимъ распространениемъ. Флюгге такъ охарактеризовалъ ихъ: наибольшей точностью отличается модификація Faist-Knauss'a; — способъ Boutron-Boudet проще, но по незначительной точности пригоденъ для предварительныхъ быстрыхъ опредѣленій,—способъ же Wilson'a пригоденъ лишь для опредѣленія воды съ известковой жесткостью.

Reichard ³⁵, а затѣмъ, по его предложенію, Ludwig всесторонне изучали методъ Clark'a подъ контролемъ вѣсового анализа и настолько признали его неудовлетворительнымъ, что предлагали совершенно отказаться отъ него. Въ опытахъ Reichard'a этотъ методъ давалъ значительныя ошибки, иногда ниже дѣйствительнаго на 8 слишкомъ градусовъ (по вѣсовому 31,3⁰, а по мыльной пробѣ 22,64⁰).

Кромѣ состава жесткости и той или иной концентраціи мыльнаго раствора предполагали источникъ ошибокъ и въ самомъ химическомъ свойствѣ мыла, но Reichard и Ludwig нашли, что результаты одинаково неудачны, какъ отъ калийнаго, такъ и отъ натроннаго мыла.

Trommsdorff ³⁶ примѣнялъ для приготовления мыльнаго раствора свинцовый пластырь; приготовленіе, по его предложенію, олеатъ-калія практикуется весьма охотно до сихъ поръ. Свинцовый пластырь (emplastrum lithargyri simplex)—свинцовыя соли пальмитиновой и стеариновой кислоты—получается кипяченіемъ 9 ч.ч. оливковаго масла съ 6 ч.ч. свинцоваго глета. Какъ до-

бывается изъ него калийный мыльный растворъ, объ этомъ мы укажемъ въ главѣ о методикѣ примѣненныхъ нами способовъ.

Trommsdorff, не въ примѣръ Reichard'у, находилъ мыльную пробу щелочныхъ земель вполне пригодной. Щербаковъ и Несчастливцевъ ⁴ заинтересовались методомъ Boutron-Boudet. Однако описанный ими методъ имѣетъ мало общаго съ настоящимъ методомъ этихъ авторовъ, какъ это въ свое время было справедливо замѣчено ³⁷. Ими взяты лишь принципъ способа—пользоваться концентрированнымъ растворомъ мыла, гидротиметрическіе же приборы устранены. Гораздо правильнѣе примѣненный и проверенный Щербаковымъ способъ—назвать водоизмѣненіемъ сп. Boutron-Boudet.

Сп. Щербакова: Необходимые приборы и растворы:

- 1) Бюретка съ дѣленіями въ $\frac{1}{10}$ куб. сан.
- 2) Стлянка изъ бѣлаго стекла вмѣстимостью въ 100 куб. сан.
- 3) Растворъ азотнокислаго барія изъ 0,261 гр. въ литръ воды.
- 4) Растворъ щелочнаго мыла.

Растворъ азотнокислаго барія служитъ для установки титра мыльнаго раствора. Нормальный растворъ готовится изъ этой соли, а не изъ хлористаго кальція по тому, что Ва (NO₃)₂ легко получить въ чистомъ видѣ, и кромѣ того соль эта кристаллизуется безъ воды.

Растворъ мыла готовится изъ калиино мыльнаго раствора, добытаго изъ свинцоваго пластыря. Крѣпость этого раствора должна быть такова, чтобы на 50 к. с. р. азотнокислаго барія тратилось ровно 2,2 куб. сан. мыла, причемъ 0,2 куб. сан. предназначено для образованія пѣны, какъ это показываетъ опытъ съ 50 куб. сан. дистиллированной воды; следовательно, на реакцію съ баритовой солью идетъ 2 куб. сан., что и будетъ соответствовать 0,01305 Ва (NO₃)₂ или 0,005 СаСО₃ или 0,0028 СаО, откуда 1 к. с.

мыльного раствора соответствует 0,0025 CaCO₃ или 0,0014 CaO.

Для пробы изслѣдуемой воды берется 50 куб. сан. ея въ стеклянку и приливаютъ по 0,2 куб. сан. мыльного раствора, сильно взбалтывая каждый разъ. Появленіе пѣны, не исчезающей по крайней мѣрѣ 5 минутъ, укажетъ на конецъ реакціи. Расчетъ простъ: изъ истраченного количества куб. сан. мыла. А отбрасываемъ 0,2 куб. сан. на образованіе пѣны, слѣдовательно, на реакцію со щелочными землями въ 50 куб. сан. воды пошло А — 0,2 куб. сан. мыла, а въ литрѣ (А — 0,2) · 20; отсюда, зная, что 1 куб. сан. мыльного раствора соответствуетъ 0,0014 гр. CaO находимъ, что наличность щелочныхъ земель въ литрѣ изслѣдуемой воды соответствуетъ

20 (А — 0,2) × 0,0014 гр. CaO, а въ нѣмецкихъ градусахъ жесткости $\frac{20 (А - 0,2) \times}{0,01}$.

Упростивъ эту формулу, имѣемъ, что $X = \frac{(А - 0,2) \cdot 28}{10}$. Если на 50 куб. сан. изслѣдуемой воды идетъ больше 3,5 куб. сан. мыла, то такую воду нужно разбавить дистиллированной водой, а степень разведенія принять во вниманіе при расчетѣ.

Щербаковъ и Несчастливцевъ провѣряли эту пробу на растворахъ хлористаго кальція и сѣрнокислаго магнія въ отдѣльности и въ смѣси и пришли къ слѣдующему заключенію:

1) Употребленіе концентрированного раствора мыла для опредѣленія солей извести въ растворахъ, гдѣ количество этихъ солей не превышаетъ содержанія 0,1 грамма Ca CO₃ на литръ воды, постоянно даетъ нѣсколько высшій противъ дѣйствительности результатъ.

2) Прибавленіе насыщеннаго на холоду раствора углекислаго натра нѣсколько улучшаетъ ходъ реакціи, но получаемыя при этомъ разницы также довольно значительны и кромѣ того не постоянны.

3) Опредѣленіе солей магnezіи при посредствѣ концентрированного раствора мыла возможно только въ

томъ случаѣ, когда внѣшняя сторона опыта поставлена въ строго опредѣленныя условія, какъ со стороны количества заразъ прибавляемаго мыла, такъ и стороны силы и частоты взбалтыванія жидкости. Безъ соблюденія этихъ условій реакція идетъ крайне неправильно.

4) Прибавленіе раствора углекислаго натра, уменьшая количество потребляемаго мыла, не увеличиваетъ правильности реакціи.

5) При опредѣленіи концентрированнымъ растворомъ мыла количества солей извести и магnezіи въ смѣси этихъ солей, получается довольно вѣрный, хотя всегда меньшій противъ дѣйствительности, результатъ; перечисленныя выше предосторожности должны быть при этомъ строго соблюдаемы.

6) Концентрированный растворъ мыла не можетъ быть употребляемъ для опредѣленія количества солей магnezіи въ жидкости, въ которой щавелевокислымъ амміакомъ удалены соли извести, такъ какъ получаемые при этомъ результаты крайне невѣрны и и крайне непостоянны.

Въ общемъ Щербаковъ признавалъ значеніе мыльной пробы лишь въ тѣхъ случаяхъ, когда нужно приблизительное опредѣленіе количества щелочныхъ земель; въ пользу ея говоритъ простота постановки опыта и скорость выполненія; въ остальныхъ же случаяхъ къ результатамъ мыльной пробы нужно относиться крайне осторожно и не особенно довѣрять ей.

Tissmann изъ трехъ первыхъ модификацій метода Clark'a считалъ наиболѣе удобнымъ и точнымъ мет. Faist-Knauss'a. Онъ выяснилъ, что щелочныя земли весьма разнo реагируютъ на мыло; наиболѣе скоро вступаютъ въ реакцію разложенія нейтральныя соли барія, затѣмъ соли кальція и наконецъ магнія; въ томъ же соотношеніи разнятся и полнота разложенія ихъ.

Еще ранѣе указывалъ на это Campbell; по его мнѣнію опредѣленіе магnezіи не идетъ такъ точно,

какъ кальція и барія по тому, что при титрованіи мыломъ въ присутствіи магнія существуетъ наклонность къ образованію двойныхъ солей.

Кромѣ нихъ о нарушеніи правильности количественнаго соотношенія между щелочными землями и титрованнымъ мыльнымъ растворомъ, благодаря различной наличности щелочныхъ земель и въ особенности солей магнезій, указывали Bomboletti, A. Wanklyn, Скворцовъ³⁸ и др.

A. Wanklyn предложилъ опредѣлять мыльной пробой соли магнезій отдѣльно отъ солей извести, осадивъ послѣднія въ видѣ оксалата, но эта модификація успѣха не имѣла.

Были попытки улучшить методъ Clark'a выборомъ для нормальнаго раствора такихъ соединеній щелочныхъ земель, которыя являются преимущественной составной частью природныхъ водъ, напримѣръ, сѣрно-кислый кальцій (Fleck, Cochenhausen³⁹) или смѣсь изъ 8 ч. ч. гипса и 2 ч. ч. горькой соли (Neugebauer⁴⁰), но предложеніе это не привилось въ практикѣ.

Кромѣ щелочныхъ земель изъ ингредиентовъ воды могутъ вступать въ соединеніе съ олеиновой кислотой глиноземъ и желѣзо (Парксъ⁴¹). Такимъ образомъ, присутствіе послѣднихъ въ изслѣдуемой водѣ можетъ повліять на точность пробы. Еще бѣльшая погрѣшность въ ней можетъ быть отъ содержанія въ водѣ значительнаго количества свободной углекислоты, которая дѣйствуетъ на мыло разлагающимъ образомъ (Флюгге, Tiemann, Blau и др.).

У Паркса мы нашли, что $\frac{1}{10}$ к. с. мыльнаго раствора, соответствующая 0,00014 гр. Са О, отвѣчаетъ разложеніемъ

0,00025	гр. СаСО ₃ .
0,00034	„ СаSO ₄ .
0,0002775	„ СаCl ₂ .
0,0001	„ MgO.
0,00021	„ MgCO ₃ .
0,00022	„ СО ₂ .
0,00014	„ желѣза.

Кувалдинъ, чтобы выяснитъ разлагающее вліяніе углекислоты на мыльный растворъ, произвелъ опыты съ насыщенными углекислотой—дистиллированной водой, искусственными растворами кальція и магнія и природными водами. Оказалось, что наиболѣе рѣзко разлагающее вліяніе углекислоты на мыло въ дистиллированной водѣ, т. е., когда все количество ея находится въ свободномъ состояніи; ясно замѣтно оно въ водахъ съ небольшою жесткостью, въ водахъ же средней и большой жесткости вліяніе углекислоты сказывается лишь при очень большихъ количествахъ ея. Такимъ образомъ, вполне выяснилось, что присутствіе въ изслѣдуемой водѣ свободной СО₂ увеличиваетъ расходъ мыльнаго раствора и, слѣдовательно, можетъ быть источникомъ въ большей или меньшей мѣрѣ ошибки. Въ противоположность углекислотѣ присутствіе въ водѣ значительныхъ количествъ органическихъ веществъ ускоряетъ образованіе пѣны (Fleck); такимъ же образомъ вліяетъ и наличность въ водѣ солей щелочныхъ металловъ, повышающихъ щелочность воды (Grittner и др.).

Не маловажное значеніе для точности результата имѣетъ и температура воды, при которой ведется анализъ ея. Лучше всего устанавливать мыльный титръ при t° 15°Ц. нормальнаго раствора; при этой же температурѣ слѣдуетъ вести и мыльную пробу изслѣдуемой воды, такъ какъ болѣе низкая t°, чѣмъ эта, уменьшаетъ, а болѣе высокая повышаетъ количество требуемаго мыла⁴².

Если сдѣлать сводку вышеизложенному, то оказывается, что источникомъ ошибки при мыльной пробѣ можетъ быть тотъ или иной составъ жесткости, наличность въ водѣ свободной СО₂ и нѣкоторыхъ другихъ мылоразлагающихъ веществъ, щелочность воды, присутствіе большого количества органическихъ веществъ, температура воды, техническія упущенія изслѣдователя. Если прибавить къ этому непостоянство крѣпости титрованного мыльнаго раствора, крайній субъективизмъ въ опредѣленіи конца реакціи по пѣнѣ, неизбѣжное уве-

личение ошибки обычной для пробы при разведении воды, то вполне яснымъ становится, почему на ряду съ сторонниками мыльного способа, находится не мало враговъ его.

Lehmann, Lunge, H. Ost, Pfeifer и др. признали мыльную пробу ненадежнымъ методомъ. Такое же воззрѣніе и въ новѣйшее время раздѣляется многими; однако, обстоятельныя изслѣдованія Cochenhausen'a, Mayer'a, Kleiner'a, Кувалдина, а затѣмъ появленіе способовъ Winkler'a, Blacher'a, Gawalowsky заставляетъ отнести къ этому мнѣнію съ большой осторожностью. Не смотря на свои недостатки, мыльный методъ Clark'a все же упорно отстаиваетъ свое положеніе въ борьбѣ съ иными старыми и вновь появляющимися скорыми способами опредѣленія жесткости воды ⁴³. Почти въ каждомъ любомъ руководствѣ къ гигиеническимъ изслѣдованіямъ русскомъ и переводномъ мы находимъ описаніе мыльной пробы. Чаще всего описывается способъ Faist-Knauss'a; въ новѣйшихъ же руководствахъ его замѣнилъ недавно появившійся способъ Winkler'a.

Способъ Winkler'a ⁴⁴ отличается отъ предыдущихъ способовъ тѣмъ, что опредѣляются отдѣльно извести и магnezія, а по найденному въ градусахъ (нѣмецкихъ) жесткости количеству ихъ судятъ объ общей жесткости изслѣдуемой воды, при этомъ нѣтъ надобности въ таблицахъ. Сущность его въ томъ, что въ водѣ съ магnezіальной и известковой жесткостью въ присутствіи небольшого количества раствора сегнетовой соли и ѣдкаго калия вступаютъ въ реакцію съ мыльнымъ растворомъ лишь соли извести, т. е. образуется лишь олеатъ кальція, въ присутствіи же небольшого количества хлористаго аммонія и амміака образуются олеаты какъ кальція, такъ и магнія. Въ обоихъ случаяхъ на конецъ реакціи укажетъ появленіе стойкой въ теченіе 5 минутъ, сплошной, мелкопузырчатой пѣны. Такъ какъ титрованіе происходитъ въ щелочной средѣ, то конецъ реакціи обнаруживается весьма рѣзко, благодаря тому, что щелочь препятствуетъ гидролитической диссоціаціи олеатовъ. Соли извести и барія реагируютъ на мыло быстро и

правильно въ присутствіи обоихъ вышеуказанныхъ реактивовъ, соли же магnezіи—медленно и требуютъ значительно больше мыла, чѣмъ первые, а именно количества мыльного раствора, идущія на растворы солей извести и магnezіи одинаковой жесткости, относятся другъ къ другу приблизительно какъ 3:4; такимъ образомъ, для опредѣленія магnezіальной жесткости въ градусахъ, потраченное на нее количество мыла нужно умножить на 0,75.

Для этого способа необходимы слѣдующіе растворы:

1) Растворъ сегнетовой соли съ ѣдкимъ калиемъ; 6 гр. чистаго расплавленнаго ѣдкаго калия и 100 гр. кристаллической сегнетовой соли растворяются въ дистиллированной водѣ и по раствореніи добавляется воды до 500 к. с.

Чтобы убѣдиться, что реактивъ этотъ свободенъ отъ присутствія извести и магnezіи нужно 5 к. с. реактива долить дистиллированной водой до 100 к. с. и взбалтывать съ 0,1 к. с. мыльного раствора; присутствіе пѣны при взбалтываніи укажетъ на то, что примѣси ихъ нѣтъ.

1) Растворъ хлористаго аммонія и амміака. 10 гр. хлористаго аммонія растворяютъ въ водѣ; къ раствору приливаютъ 100 к. с. 10% амміака, а затѣмъ все доводятъ дестилл. водою до 500 к. с. Растворъ этотъ подобно первому контролируется на чистоту отъ примѣси щелочныхъ земель.

3) Растворъ хлористаго барія 100° жесткости. Для этого 4,363 гр. свѣжеперекристаллизованнаго, высушеннаго при 100°C хлористаго барія растворяютъ въ литрѣ воды. Этотъ растворъ служитъ для установки мыльного раствора.

Еще лучше для нормальнаго раствора пользоваться азотнокислымъ баріемъ, такъ какъ онъ легко получается въ чистомъ водѣ и кристаллизуется безъ воды. Для приготовленія раствора 100° жесткости необходимо 4,668 гр. этой соли на литръ дестиллир. воды. Для установки и провѣрки мыльного титра изъ

него готовятъ разведеніемъ растворъ 10° жесткости.

4) Растворъ мыла, каждый куб. сан. котораго долженъ соответствовать 1° жесткости въ 100 куб. сан. воды. Для приготовления этого раствора берутъ въ бутылъ 15 к. с. самой чистой продажной олеиновой кислоты ($C_{18}H_{38}O_2$, при $t^\circ 19^\circ C$ уд. в. по Würtz'у 0,808), вливаютъ туда же 600 к. с. спирта (90—95°) и 400 к. с. дистиллированной воды; къ полученной мутной жидкости прибавляютъ 4,0 гр. чистаго ѣдкаго калия, послѣ чего жидкость просвѣтляется; даютъ ей отстояться 2—3 дня и затѣмъ фильтруютъ. Приготовленный такимъ образомъ мыльный растворъ нѣсколько крѣпче, чѣмъ надо, поэтому его разводятъ разбавленнымъ спиртомъ (6 ч. ч. спирта на 4 ч. ч. воды) такъ, чтобы каждый 1 к. с. мыльного раствора отвѣчалъ одному градусу жесткости въ 100 куб. сан. воды.

Для установки мыльного титра берутъ стеклянку съ притертой пробкой вмѣстимостью въ 200 куб. сан. отмѣриваютъ въ нее 10 к. с. нормального раствора, доливаютъ ихъ до 100 к. с. дистиллированной водой, приливаютъ 5 к. с. реактива № 1 (р. сегнетовой соли съ ѣдкимъ калиемъ) и титруютъ жидкость мыльнымъ растворомъ; растворъ мыла считается достаточной крѣпости тогда, когда его пойдетъ на этотъ растворъ барія ровно 10 к. с.

Растворъ мыла необходимо сохранять въ бутылѣ съ хорошо притертой пробкой. Передъ употребленіемъ онъ долженъ быть проконтролированъ на правильность.

Въ цѣляхъ ббльшей точности Winkler рекомендуетъ ориентироваться предварительной пробой относительно степени жесткости изслѣдуемой воды. Для этого берется 10 к. с. ея, разбавляется дистиллир. водой до 100 к. с. и въ присутствіи 2—3 к. с. реактива № 2 титруется мыльнымъ растворомъ до стойкой пѣны; количество куб. сан. израсходованнаго мыльного раствора, умноженное на 10, укажетъ приблизительно на градусы общей жесткости изслѣдуемой воды.

Наиболѣе точные результаты достигаются, если жесткость не превышаетъ 10° ; поэтому соответствующимъ разведеніемъ необходимо доводить до этихъ предѣловъ изслѣдуемую воду, если она жестче.

Для опредѣленія известковой жесткости по этому способу поступаютъ слѣдующимъ образомъ: къ 100 к. с. изслѣдуемой воды приливаютъ 5 к. с. реактива № 1 и затѣмъ титруютъ мыльнымъ растворомъ. Число к. с. потраченнаго мыла укажетъ на градусы известковой жесткости. При титрованіи снаряженіе то же, что и при установкѣ мыльнаго титра.

Для опредѣленія жесткости, зависящей отъ солей магnezіи, берутъ другіе 100 к. с. испытуемой воды (то-же не выше 10°) въ стеклянку емкостью въ 400 к. с. и приливаютъ еще 100 к. с. дистилл. воды, такъ какъ при такомъ разведеніи реакція мыла съ солями магnezіи идетъ лучше; затѣмъ прибавляютъ 5 куб. сан. реактива № 2 и титруютъ мыльнымъ растворомъ до стойкой пѣны. Титровать слѣдуетъ не торопясь, во избѣжаніе легко возможной ошибки. Расчетъ производится слѣдующимъ образомъ: изъ затраченнаго только что количества куб. сан. мыла нужно вычесть количество мыла, употребленное на открытіе одной извести, полученную разность умножить на 0,75; произведение укажетъ на градусы магnezіальной жесткости.

Свой способъ Winkler провѣрилъ какъ на искусственныхъ растворахъ щелочныхъ земель ($CaCl_2$, $MgSO_4$, $BaCl_2$), такъ и на натуральныхъ водахъ при контролѣ вѣсового способа и убѣдился въ его полной годности.

Кромѣ того, онъ оказался годнымъ въ рукахъ Winkler'a для опредѣленія наличности извести и магnezіи и въ минеральныхъ водахъ; производство пробы при этомъ то же, что и для простыхъ водъ, только въ водахъ, содержащихъ угольную кислоту, предварительно нужно такую удалитъ.

Въ приведенныхъ Winkler'омъ опытахъ наибольшая точность метода оказалась при пробахъ на искусственныхъ растворахъ щелочныхъ земель, причемъ ошибка опредѣленія не превышала $\pm 0,14^\circ$ при 10° жесткости изслѣдуемаго раствора.

При пробахъ на натуральныхъ водахъ оказалась ошибка при 9,61⁰ жесткости воды—0,3⁰, при 10,46⁰ жесткости—0,13⁰, при 24,16⁰ жесткости—0,18⁰.

Пр. Брусянинъ ^{45, 46} первый въ русской литературѣ обратилъ вниманіе на этотъ способъ. При проверкѣ онъ нашелъ, что методъ этотъ болѣе чѣмъ достаточно точенъ для практическихъ надобностей. Ошибка результата не превышала нѣсколькихъ десятыхъ градуса; наиболѣе точные результаты при средней жесткости, наибольшія же ошибки при очень жесткихъ водахъ. Какъ на достоинство метода онъ указалъ на то, что растворъ мыла сохраняется очень хорошо и готовится проще, чѣмъ при способахъ Clark'a и Boutron-Boudet.

Еще раньше въ лабораторіи Blacher'a ²¹ методъ этотъ пробовали Karstens и Dornheim, причемъ нашли его достаточно годнымъ при строгомъ соблюденіи указанныхъ приѣмовъ; однако, ими обращено было вниманіе на то, что методу этому все же свойственна нѣкоторая ненадежность и хлопотливость, какъ и методу Clark'a.

Очень обстоятельно проверенъ былъ методъ Winkler'a Grittner'омъ ²⁰, причемъ выводы его далеко не совпали съ мнѣніемъ вышеуказанныхъ авторовъ. Такъ, ошибки отъ этого способа, по его опытамъ, доходили до 5 и болѣе градусовъ. Въ нѣкоторыхъ же случаяхъ онъ получалъ общую жесткость съ достаточной точностью, но при условіи двойной ошибки, т. е. недочетъ въ результатѣ опредѣленія извести пополнялся превышеніемъ въ опредѣленіи магnezіи или обратно.

Grittner сдѣлалъ справедливый упрекъ Winkler'у за то, что онъ не указалъ, какіе результаты даетъ его проба, если жесткость зависитъ по преимуществу отъ магnezіи, между тѣмъ это, хотя и рѣдко, но бываетъ.

Grittner нашелъ, что расчетъ на градусы магnezіальной жесткости умноженіемъ потраченного количества к. с. мыла на 0,756 не всегда вѣренъ, такъ при:

1 ⁰	жесткости раствора	=0,828,
2 ⁰	»	=0,793,
5 ⁰	»	=0,723,

и лишь въ промежуточныхъ степеняхъ жесткости онъ близко подходитъ къ 0,756.

Кромѣ того, ошибки въ результатахъ возможны отъ малѣйшаго отклоненія отъ правилъ метода, на примѣръ, приливанія реактива № 1 больше 5 к. с., не говоря уже о неточности приготовления этого реактива, ибо измѣняется титръ калийнаго олеата.

По его наблюденію титръ kalium-олеата измѣняется и тогда, когда титрованіе ведется въ присутствіи реактива № 2. Ошибка въ результатѣ возможна отъ разбавленія изслѣдуемой воды дистиллированной, въ чемъ Grittner убѣдился пробами на искусственныхъ растворахъ и на натуральной водѣ; при этомъ при примѣненіи разведенія, что очень часто приходится дѣлать въ способѣ Winkler'a, отклоненія отъ правильнаго иногда бывають весьма велики.

Конечная пѣна при опредѣленіи известковой жесткости не характерна, не постоянна, быстро исчезаетъ, оставляя на поверхности воды пленки, затрудняющія контроль реакціи; отсюда не увѣренность въ концѣ реакціи. Конечная же пѣна при второй пробѣ, т. е., при опредѣленіи магnezіальной жесткости, весьма характерна и постоянна.

Съ своей стороны мы можемъ указать, что это бываетъ въ тѣхъ случаяхъ, когда въ изслѣдуемой водѣ превалируютъ магnezіальные соли; такимъ образомъ получается впечатлѣніе, что реакція мыла съ известковыми солями не протекаетъ отдѣльно, а находится подъ нѣкоторымъ вліяніемъ магnezіальныхъ солей.

Кромѣ того, нами обращено было вниманіе на то, что при титрованіи однихъ магnezіальныхъ растворовъ въ нѣкоторыхъ случаяхъ вслѣдъ за нестойкой крупнопузырчатой не характерной пѣной, при настойчивомъ сильномъ встряхиваніи выдѣляется пѣна, имѣющая всѣ свойства конечной и при дальнѣйшемъ встряхиваніи увеличивающаяся. Это явленіе мы объясняли слабой связью мыла съ тѣми магnezіальными солями, которыя не соединены съ жирной кислотой въ видѣ простыхъ солей.

Grittner замѣтилъ, что примѣненіе щелочныхъ реак-

тивовъ не всегда устраняетъ разлагающее вліяніе на олеатъ-калія углекислоты, могущей быть въ изслѣдуемой водѣ, а тѣмъ болѣе въ минеральной водѣ. Поэтому онъ находитъ, что и въ натуральныхъ водахъ лучше предварительно нейтрализовать ее, какъ это совѣтовалъ Winkler только для анализовъ минеральной воды. Однако, нейтрализація эта не всегда даетъ возможность избѣгнуть неточности. Въ общемъ Grittner нашелъ, что при примѣненіи пробы Winkler'a подь контролемъ вѣсового анализа:

1) въ нѣкоторыхъ случаяхъ результатъ совпалъ съ вѣсовымъ изслѣдованіемъ;

2) иногда опредѣленіе общей жесткости достаточно, но все же результаты мыльной пробы ошибочны относительно количествъ извести и магnezіи; правильность же въ опредѣленіи общей жесткости получалась случайно, благодаря противоположной ошибкѣ при пробахъ извести и магnezіи, компенсирующей ихъ неточность;

3) иногда получается превышеніе по сравненіи съ дѣйствительнымъ количествомъ Са и Mg, а слѣдовательно и общей жесткости;

4) иногда же извести опредѣляется меньше дѣйствительнаго, а магnezіи больше, общая жесткость тоже меньше дѣйствительнаго;

5) извести и магnezіи опредѣляется меньше дѣйствительнаго.

Все это, по мнѣнію Grittner'a, заставляетъ считать сп. Winkler'a не надежнымъ—особенно въ тѣхъ случаяхъ, когда въ испытуемой водѣ жесткость зависитъ и отъ солей магnezіи.

Изъ скорыхъ способовъ опредѣленія жесткости воды Grittner нашелъ наиболѣе точнымъ способъ Wartha-Pfeifer'a.

Въ послѣднее время методъ Winkler'a былъ провѣренъ Дубянской²⁵ въ лабораторіи проф. Хлопина. Съ 1907 г. въ этой лабораторіи вмѣсто стараго сп. Clark'a стали примѣнять сп. Winkler'a, но съ первыхъ же дней примѣненія у работавшихъ съ нимъ

возникли недоразумѣнія, что и послужило поводомъ къ сравнительной оцѣнкѣ его съ другими способами (Clark'a, Wartha-Pfeifer'a). Дубянская нашла сп. Winkler'a достаточно удовлетворительнымъ для санитарныхъ изслѣдованій, но менѣе точнымъ, чѣмъ сп. Wartha-Pfeifer'a. Передъ мыльной пробой Clark'a, по ея мнѣнію, онъ имѣетъ огромныя преимущества, такъ какъ при одинаковыхъ почти недостаткахъ (долгое приготовленіе мыльнаго раствора, медленность реакціи, необходимость разбавленія водою) онъ даетъ возможность опредѣлять отдѣльно соли извести и соли магnezіи.

Такимъ образомъ Дубянская, не вполне соглашаясь съ проф. Бруснянинымъ, не подтвердила, однако, отрицательныхъ данныхъ Grittner'a. Какъ и пр. Бруснянинъ, она рекомендуетъ титровать воду съ жесткостью, не превышающей 10°; при этомъ, разведеніе изслѣдуемой воды только способствуетъ большей точности. Достаточно пригоденъ сп. Winkler'a и по опытамъ Nothnagel'я⁴⁸.

Въ новѣйшемъ русскомъ руководствѣ къ гигиеническимъ изслѣдованіямъ Никитина⁴⁷ изъ мыльных пробъ описанъ методъ Winkler'a на томъ основаніи, что онъ, превосходя сп. Clark'a простотою, въ то же время превосходитъ и точностью, а, главное, даетъ понятіе о количествахъ извести и магnezіи; при этомъ способъ Winkler'a выполнимъ съ простѣйшими приборами и не требуетъ специальной лабораторной обстановки.

Кромѣ вышеописанныхъ мыльных пробъ предложены еще методы мыльной титраціи Gawalowski и Blacher'омъ, отличавшіеся отъ прежнихъ какъ по приготовленію реактивовъ, такъ и по приѣмамъ анализа.

Clark, Trommsdorff, Boutron-Boudet, Faist-Knauss, Winkler въ качествѣ титрующей жесткости примѣняли нейтральный спиртовой мыльный растворъ.

Въ 1902 г. Gawalowski⁴⁹ предложилъ особый методъ, въ которомъ титрованіе велось воднымъ раст-

воромъ основного жирнокислаго натра. Для пробы требовалось специальное снаряженіе.

Мыльный растворъ приготовлялся изъ нейтральнаго *natrium-oleat'a* Мерск'а, который для технических изслѣдованій можно замѣнить натроннымъ кокосовымъ мыломъ.

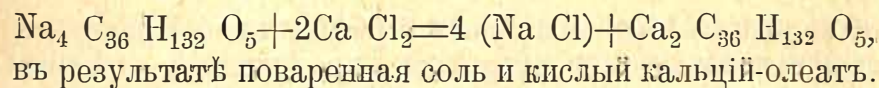
Кусокъ такого бѣлаго, твердаго мыла разрѣзывается тонкимъ ножомъ на слои толщиной въ 1—2 мм., нарѣзанныя ленты мыла складываются въ бутылъ и обливаются въ 40—50 разъ бѣльшимъ количествомъ дистилл воды. Послѣ 1—2 дней стоянія жидкая часть сливается. Нѣсколько такихъ отстоевъ собираются въ особую бутылъ, конструированную авторомъ. Проще же для этихъ цѣлей пользоваться обыкновенной высокой узкой бутылью емкостью въ 6—10 литровъ.

Послѣ 8—14 дней стоянія, изъ верхняго свѣтлаго слоя сифономъ берется нужное количество мыльнаго раствора и изъ него готовится титрованный растворъ.

Нейтральный *natrium-oleat* совершенно растворимъ въ небольшомъ количествѣ воды, но при значительномъ разжиженіи въ водѣ онъ разлагается на растворимый въ водѣ основной *natrium-oleat* и на нерастворимый кислый, который выпадаетъ изъ раствора въ видѣ мельчайшихъ пластинокъ, придающихъ жидкости, видъ опалесценціи. Путемъ фильтрованія черезъ полотняную тряпку, можно отдѣлить чистый основной растворъ *natrium-oleat'a*. Еще лучше это достигается вышеуказаннымъ отстоемъ.

Нормальный растворъ готовится изъ хлористаго кальція, причемъ содержаніе его опредѣляется по методу Mohr'a посредствомъ $\frac{1}{10}$ р. азотнокислаго серебра (1 к. с. $\frac{1}{10}$ р. серебра = 0,0028 гр. CaO); путемъ разведенія дистиллированной водой растворъ хлористаго кальція доводится до крѣпости, соответствующей 12 нѣмецкимъ градусамъ жесткости.

Реакція при взаимодействіи хлористаго кальція и основного *natrium-oleat'a* протекаетъ по формулѣ:



Для установки мыльнаго титра и для анализовъ воды существуетъ особая стеклянка плоская, четырехгранная, свѣтло-зеленаго стекла, на которой снизу вверхъ имѣются четыре дѣленія съ мѣтками; значеніе мѣтокъ слѣдующее:

S.H. очень жесткая	25 к. с.
H. жесткая	50 " "
W. мягкая	75 " "
S.W. очень мягкая	100 " "

Бутылъ эта наполняется водою различно, а именно—колодезной до дѣленія S.H., обыкновенной рѣчной до H, горнорѣчной до W, очень мягкой рѣчной до S.W.

Для полученія эмпирическаго мыльнаго титра его устанавливаютъ по четыремъ различнымъ растворамъ хлористаго кальція, которые такой крѣпости, что соответствуютъ водамъ 20° жесткости (S.H.), 10° (H.), 6° (W.) и 2° (S.W.).

Мыло титрованное приливается изъ специально приспособленной авторомъ бюретки, снабженной особымъ капельнымъ штетселемъ. Титрація ведется до тѣхъ поръ, пока при взбалтываніи не появится стойкая пѣна. Для того, чтобы пѣна рѣзче видна была, титрованный мыльный растворъ окрашивается нѣсколькими каплями карминовой настойки. Пѣна при этомъ мыльномъ растворѣ имѣетъ то преимущество передъ пѣной отъ спиртныхъ растворовъ мыла, что выражена болѣе рѣзко и дольше держится, такъ какъ въ бутылѣ при встряхиваніи не имѣется алкогольныхъ паровъ, которые обладаютъ свойствомъ уменьшать пѣну. Кроме того, титръ этого мыльнаго раствора отличается постоянствомъ, что очень важно при скорыхъ анализахъ воды. Въ доступной намъ литературѣ не удалось найти указаній на то, что способъ этотъ былъ кѣмъ-либо провѣренъ.

Въ 1907 г. Blacher 50, 51 опубликовалъ свой капельный методъ опредѣлять жесткость. Сущность его въ

томъ, что былъ приготовленъ особый мыльный растворъ, капля котораго при условіяхъ опредѣленной величины соответствовала $1/2$ градуса жесткости. Концомъ реакціи служилъ гидролизъ свободного мыла въ водномъ растворѣ при индикаторѣ фенолфталеинѣ. Мыльный растворъ приготовлялся изъ стеариновой кислоты, которая, какъ убѣдился авторъ на опытахъ, хорошо реагируетъ какъ на Са, такъ и на Mg.

Мыльнымъ титрованнымъ растворомъ служилъ $n/10$ р. kalium-stearat'a. Онъ приготовлялся слѣдующимъ образомъ: 28,4 гр. чистой стеариновой кислоты растворялись въ 400 к. с. спирта (90°) и 250 гр. глицерина въ тепломъ состояніи жидкости; затѣмъ ее нейтрализовали спиртнымъ $n/10$ р. КОН въ присутствіи фенолфталеина и по нейтрализаціи дополняли спиртомъ до литра. Для титрованія нужна такая бюретка или капельница, которая изъ 3 к. с. давала бы 110 капель; это достигается заострѣніемъ или же притупленіемъ носка капельницы.

Для анализа берется 15 к. с. изслѣдуемой воды. Анализъ ведется слѣдующимъ образомъ:

1) Опредѣленіе устранимой жесткости: 15 к. с. воды титруется $n/10$ р. HCl изъ особой капельницы, капля которой соответствуетъ 1° жесткости при такомъ количествѣ воды; индикаторомъ служитъ метилоранжъ.

2) опредѣленіе общей жесткости.

15 к. с. изслѣдуемой воды нейтрализуются, продуваются изъ баллона воздухомъ для удаленія CO_2 , а затѣмъ титруются растворомъ stearat-kali до появленія красной окраски (гидролизъ избыточнаго мыла). Потраченное количество капель дѣлать на 2, что и укажетъ на градусы общей жесткости.

Какъ указалъ Blacher, иногда переходъ окраски индикатора неясенъ, что отражается на точности способа; по его мнѣнію, это происходитъ въ тѣхъ случаяхъ, когда въ изслѣдуемой водѣ много хлоридовъ.

Въ 1909 г. Blacher⁵² совместно съ Jacoby и Koerber'омъ предложилъ новый способъ примѣненія $n/10$ р. kalium-stearat'a. Мы проведемъ его по столько, по сколько онъ касается опредѣленія жесткости. Растворъ калия-стеарата готовится, какъ и прежде. Карбонатная жесткость опредѣляется титрованіемъ $n/10$ р. HCl при индикаторѣ метилоранжѣ; этимъ же приемомъ устанавливается и щелочность изслѣдуемой воды.

Опредѣленіе общей жесткости по ихъ способу: 100 к. с. воды сгущаются кипяченіемъ до половины; этимъ достигается не только нужная концентрація щелочныхъ земель, но и удаленіе изъ жидкости углекислоты; затѣмъ жидкость охлаждается до t° нѣсколько большей теплоты руки и доводится до нейтральной точки фенолфталеина; для этого въ присутствіи фенолфталеина приливаютъ нѣкоторое количество $1/1$ п. спиртнаго р. КОН до краснаго окрашиванія, а затѣмъ нейтрализуютъ жидкость $n/10$ р. HCl. Къ обезцвѣченному раствору приливаютъ р. $n/10$ Kalium-Stearat'a до появленія не исчезающаго при взбалтываніи розоваго окрашиванія. Истраченное количество к. с. мыла, умноженное на 2,8, выразить въ градусахъ общую жесткость.

Опредѣленіе известковой жесткости по этому способу достигается слѣдующимъ образомъ: 100 к. с. изслѣдуемой воды нейтрализуютъ $n/10$ р. HCl, освобождаютъ продуваніемъ отъ углекислоты, переливаютъ въ колбу емкостью 110 к. с. съ мѣткой соответственно этому; затѣмъ приливаютъ къ ней приблизительно 5 к. с. нормального алкогольного раствора КОН. и дополняютъ до мѣтки дестиллизированной водой свободной отъ CO_2 ; легко закупоривъ пробкой, помещаютъ колбу въ кипящую водяную баню и держатъ ее тамъ, пока не выдѣлится изъ нея и не соберется въ комокъ осадокъ (гидр. ок. Mg); послѣ этого жидкость горячей фильтруютъ черезъ маленькій аналитическій фильтръ; фильтратъ охлаждаютъ, берутъ изъ него 100 к. с. и опредѣляютъ известко-

вую жесткость *p. kalium-stearata* по вышеописанному приему.

Концентрирование изслѣдуемой воды кипяченіемъ до титрованія растворомъ *kalium-stearat'a* улучшаетъ переходъ цвѣта индикатора и способствуетъ болѣе совершенному выпаденію стеаратовъ щелочныхъ земель.

Заканчивая очеркъ о методахъ опредѣленія жесткости воды, мы въ краткихъ чертахъ укажемъ на попытку Кирхнера (1871 г.) установить колориметрическую мыльную пробу. Она основывалась на образовании мути въ водѣ подѣ влияніемъ нерастворимыхъ жирнокислыхъ солей, причемъ степень помутнѣнія находится въ прямомъ соотношеніи съ количествомъ земляныхъ соединеній въ изслѣдуемой водѣ. Однако, Кирхнеръ не выработалъ вполне своего метода въ виду крайней трудности создать скалу, на основаніи которой велось бы опредѣленіе.

Въ послѣдніе годы по предложенію англійскаго врача John Thresh'a⁵³ нѣкоторыми фирмами (Willcome, Burroughs и С⁰) были приготовлены особые наборы для изслѣдованія воды на мѣстѣ источника. Вошедшіе въ него реактивы были по преимуществу въ видѣ таблетокъ. Для опредѣленія жесткости воды служилъ реактивъ Несслера, хранившійся въ особыхъ ампулахъ.

О степени жесткости судили по образованіи мути или хлопьевиднаго осадка (18⁰ жесткости) въ водѣ отъ этого реактива. Понятно, что такимъ путемъ достигалось лишь приблизительное представленіе о химическомъ составѣ воды, но все же вполне достаточное для отзыва о годности источника при изслѣдованіи на мѣстѣ его.

Цѣль собственныхъ изслѣдованій.

Въ санитарной практикѣ на ряду съ строго точными научными лабораторными изслѣдованіями сплошь и рядомъ выдвигаются заданія, которыя могутъ быть достаточно удовлетворительно разрѣшаемы и скорыми способами. По этой причинѣ въ любомъ руководствѣ для сани-

тарныхъ анализовъ за сложнымъ научно точнымъ методомъ слѣдуетъ описаніе и простого способа, обладающаго достаточной точностью для данной цѣли. Такимъ образомъ, и послѣдніе способы не лишаются значенія не только въ цѣляхъ ориентировки относительно тѣхъ или иныхъ ингредиентов испытываемаго предмета, но и какъ достовѣрный показатель его качествъ. Отсюда ясны стремленіе и поиски за такимъ способомъ, который при всѣхъ условіяхъ, требующихъ скорого опредѣленія, давалъ бы и необходимо точные результаты.

Вмѣстѣ съ ростомъ санитарной освѣдомленности повышаются и требованія къ методамъ распознаванія и оцѣнки подлежащаго контролю гигиены; поэтому каждый новый способъ, предложенный какъ болѣе усовершенствованный, при своемъ появленіи встрѣчаетъ самый живой интересъ къ себѣ и немедленное сравненіе со старыми общепринятыми способами. Такова же и цѣль нашей работы; а именно, мы задались мыслью сравнить экспериментальнымъ путемъ нѣкоторые изъ вновь появившихся и старыхъ наиболѣе употребительныхъ скорыхъ способовъ опредѣленія жесткости воды и выдѣлить болѣе удобный и достаточно точный. Мы надѣемся, что трудъ нашъ не лишенъ интереса и значенія, такъ какъ, по нашему мнѣнію, рядъ работъ подобныхъ этой могъ бы послужить матеріаломъ въ дѣлѣ объединенія методовъ изслѣдованія и выработки однообразныхъ приемовъ санитарной оцѣнки, чѣмъ къ сожалѣнію мы до сихъ поръ не располагаемъ.

Для сравненія нами взяты были сп. Faist-Knauss'a, сп. Boutron-Boudet, видоизмѣненный Щербаковымъ, сп. Winkler'a и сп. Wartha-Pfeifer'a. Сп. Faist-Knauss'a выбранъ нами, какъ наиболѣе употребительный изъ старыхъ мыльныхъ пробъ. Тиманнъ-Гертнеръ, Cochenhausen, Kleiner, Mayer считали его наиболѣе точнымъ и пригоднымъ. Klut находилъ, что это модификація метода Clark'a по точности своей въ опытныхъ рукахъ превосходитъ иные объемные способы того же назначенія; простота и точность его при крайней несложности выполненія значительно превосходитъ способъ Wartha-

Pfeifer'a. Даже при значительныхъ степеняхъ жесткости Klut'у удавалось отъ этого способа получать годные результаты, при этомъ наличность большого количества магнезиі не нарушала пригодности способа.

Лучшимъ *approximativ*'омъ въ свое время считалъ его и Кувалдинъ. Онъ разработалъ этотъ методъ по предложенію пр. Эрисмана. Приемы, предложенные Кувалдинымъ, въ цѣляхъ полученія наиболѣе точныхъ результатовъ, охотно примѣняются до сихъ поръ. Онъ совѣтуетъ примѣнять разведеніе изслѣдуемой воды 1:1 и 1:3 дистиллированной водой; если при этомъ въ двухъ пробахъ разница не превышаетъ 2 градусовъ, то брать среднее изъ добытыхъ данныхъ, если же она больше, то необходимо примѣнить большее разведеніе или же изслѣдовать воду безъ разведенія.

Дубянская подтвердила пригодность такого способа опредѣленія, но считала проще начинать съ титрованія неразведенной воды, а при появленіи на повѣрхности кожистой пленки, указывающей на значительную жесткость, переходить на новую пробу съ разведеніемъ.

Способъ Faist-Knauss'a приводится въ руководствахъ Флюгге, Ohlmüller'a, Prausnitz'a, Lehmann'a, Эрисмана, Гемиліана и др.

Мы примѣняли его, руководствуясь до извѣстной степени указаніями Кувалдина и Дубянской.

Способъ Boutron-Boudet въ видоизмѣненіи Щербакова избранъ былъ нами для сравненія, какъ представляющей противоположность сп. Faist-Knauss'a, такъ какъ растворъ мыла при этомъ методѣ отличается болѣе крѣпостью и при титрованіи расходуется въ значительно меньшемъ количествѣ.

Щербаковъ находилъ его наиболѣе удобнымъ. Результаты отъ этого способа, полученные Щербаковымъ и Несчастливцевымъ, обычно были нѣсколько меньше дѣйствительнаго.

Способъ этотъ, кромѣ руководства Щербакова, приведенъ и въ руководствѣ пр. Брусянина.

Что же касается основного способа Boutron-Boudet, то мы отказались отъ него, какъ отъ требующаго спе-

ціальныхъ снарядовъ, что не удобно въ обыкновенной практикѣ.

Флюгге находилъ этотъ способъ простымъ, но мало точнымъ, годнымъ лишь для быстрыхъ предварительныхъ опредѣленій.

Elsner⁵⁴ предпочиталъ его другимъ старымъ мыльнымъ методамъ.

Гемиліанъ лишь упоминаетъ о немъ въ своемъ руководствѣ къ изслѣдованіямъ.

Гертнеръ изъ мыльныхъ пробъ привелъ лишь его.

Способъ Winkler'a примѣненъ нами, какъ сравнительно новый мыльный методъ, дающій къ тому же возможность раздѣльнаго опредѣленія извести и магнезиі, что весьма существенно при гигиеническомъ изслѣдованіи. Методъ этотъ заинтересовалъ насъ еще тѣмъ, что на ряду съ признающими его лучшимъ скорымъ способомъ существуютъ мнѣнія совершенно отрицающія его значеніе, между тѣмъ по химическимъ особенностямъ онъ выгодно отличается отъ всѣхъ прежнихъ методовъ.

Способъ Wartha-Pfeifer'a заинтересовалъ насъ, какъ новый, мало извѣстный въ русской гигиенической практикѣ методъ, не вошедшій еще въ популярныя руководства къ изслѣдованіямъ. Большой интересъ представляютъ способы, предложенные Gawalowski'mъ и Blascher'омъ, но къ сожалѣнію за неимѣніемъ времени мы не могли попробовать ихъ.

Въ срединѣ своей работы мы встрѣтили въ новѣйшей русской литературѣ уже выполненный, аналогичный по цѣли нашей трудъ, вышедшій изъ лабораторіи проф. Хлопина.

Dr. Дубянская сравнивала способы Faist-Knauss'a, Winkler'a и Wartha-Pfeifer'a, причемъ наиболѣе точнымъ признала способъ Wartha-Pfeifer'a, единственнымъ его недостаткомъ она нашла продолжительность каждаго опредѣленія. Что же касается остальныхъ способовъ, то при тщательномъ выполненіи и при соблюденіи извѣстныхъ условій отъ нихъ тоже получаются достаточно годные результаты. Это совпаденіе нашей за-

дачи съ трудомъ, вышедшимъ изъ лабораторіи проф. Хлопина, придало еще бoльшій интересъ и значеніе нашей работѣ.

Мы рѣшили произвести сравнительную оцѣнку достоинствъ намѣченныхъ методовъ опытами на искусственныхъ растворахъ различныхъ щелочноземельныхъ солей, какъ это дѣлали Winkler, Nawiasky, Korschun, Дубянская, Кувалдинъ, такъ какъ при этихъ условіяхъ не происходитъ побочныхъ вліяній, обычныхъ для природныхъ водъ, затемняющихъ контроль реакціи. Опыты были поставлены какъ на отдѣльныхъ растворахъ солей извести и магнезій, такъ и на смѣси ихъ, при этомъ по химическому характеру солей и количеству ихъ въ изслѣдуемыхъ растворахъ мы стремились приближаться къ составу ихъ въ природныхъ водахъ. Искусственные жесткіе растворы были приготовлены изъ Ca Cl_2 , Ca SO_4 , $\text{Ca (HCO}_3)_2$, $\text{Ca (NO}_3)_2$, Mg SO_4 , Mg Cl_2 ; какъ готовились они, мы укажемъ въ слѣдующей главѣ. Кромѣ того, мы сдѣлали нѣсколько опытовъ на природныхъ водахъ различнаго состава и степени жесткости, но къ сожалѣнію за недостаткомъ времени и матеріала эта часть нашихъ опытовъ невелика. Опытовъ всѣхъ сдѣлано нами 53, изъ нихъ 33 на растворахъ одной какой либо соли отъ малой до крайнихъ степеней жесткости, 14 на различныхъ смѣсяхъ этихъ солей, 6 на природныхъ водахъ. Такъ какъ всякая химическая реакція зависитъ отъ цѣлаго ряда условій не только въ самыхъ реагентахъ, но и внѣ ихъ, какъ-то: сродства между разнородными элементами, ихъ физическаго состоянія (t^0 , давленія, природы растворителя), продолжительности взаимодѣйствія, контактнаго дѣйствія веществъ неучаствующихъ въ реакціи, вліянія относительной массы дѣйствующихъ веществъ, то, избравъ для опытовъ искусственные растворы, мы въ сущности поставили себя въ наиболѣе выгодныя условія для контрольной задачи, такъ какъ всѣ вышеуказанныя вліянія всегда могли быть точно учтены. Кромѣ того это давало намъ возможность при случаѣ самимъ вводить различныя вредныя для хода реакціи вещества и изучать ихъ вліяніе. Особенное вни-

маніе нами обращено было на анализъ хлористыхъ соединений щелочныхъ земель и на разлагающее вліяніе на мыло углекислоты.

Въ слѣдующихъ главахъ нами приведено описаніе опытовъ, причемъ для наглядности результатамъ сдѣлана сводка въ таблицахъ.

Приготовление реактивовъ и искусственныхъ жесткихъ растворовъ.

При производствѣ анализовъ, при приготовленіи титрованныхъ растворовъ и реактивовъ мы пользовались руководствами Treadwell, Отто Кюлинга⁵⁵, Г. Вахтеля⁵⁶, Ohlmüller'a, Меньшуткина⁵⁷.

Посуда (колбы мѣрные, пипетки, бюретки) была вывѣрена.

Для титров. растворовъ $\frac{1}{10}$ HCl , $\frac{1}{10}$ щелочной смѣси въ цѣляхъ точности отсчета мы примѣняли бюретки, задняя стѣнка которыхъ была приготовлена по Schellbach'у.

Посуда необходимая для опредѣленій по сп. Wautha-Pfeifer'a была изъ хорошаго іенскаго стекла; приемы же, связанные съ кипяченіемъ, мы производили при этихъ анализахъ въ фарфоровыхъ чашкахъ, чтобы избѣгнуть вліянія разложенія стекла. Эту мѣру рекомендовали Nawiasky и Korschun. На возможность ошибокъ при этомъ методѣ отъ разложенія стекла кромѣ нихъ указывали Klut, Зильберъ.

Klut приводитъ, что колбы даже изъ хорошаго іенскаго стекла (фабрики Schott), какъ показали это опыты Либермана, Pleissner'a и др., не совсѣмъ безразличны къ щелочнымъ растворамъ, особенно при высокой температурѣ. Считаемо умѣстнымъ остановиться нѣсколько на этомъ фактѣ. Значеніе стекла въ химической практикѣ внѣ сомнѣнья⁵⁸.

Вполнѣ установлено, что ни одно стекло не противостоитъ продолжительному дѣйствию воды, а именно: подъ ея вліяніемъ стекло разлагается съ образова-

ніемъ свободной щелочи и кремнезема. Наибо́льше быстро вода вліяетъ въ этомъ направленіи на легкоплавкое стекло, меньше же всего на кварцевое стекло, которое получается сплавленіемъ чистаго кремнезема и не содержитъ щелочи. Вообще, чѣмъ больше въ составѣ стекла щелочи и меньше щелочныхъ земель, тѣмъ легче оно поддается разложенію. Растворы минеральныхъ солей и въ особенности щелочные растворы разлагаютъ стекло энергичнѣе воды. При употребленіи посуды изъ кальціеваго стекла при химическихъ пріемахъ возможно выдѣленіе нерастворимой соли кальція, но чистое стекло, не содержащее кальція, не всегда можно достать для лабораторныхъ потребностей. Лучшимъ для химическихъ цѣлей считается іенское стекло (Kohlrausch); въ составѣ его кремнебаріевы соединенія, немного алюминія и окиси свинца. Стекло хорошихъ сортовъ можно довести до достаточной годности для лабораторныхъ цѣлей повторнымъ выщелачиваніемъ. Мы пользовались стеклянной посудой уже много разъ бывшей въ употребленіи, что несомнѣнно улучшило выносливость стекла въ смыслѣ возможности разложенія. Специальныхъ пробъ на степень разложенія мы нашли возможнымъ не дѣлать, такъ какъ пользовались стеклянной посудой для скорыхъ пріемовъ и при томъ при низкой температурѣ. Такимъ образомъ, если и было вліяніе разложенія стекла на анализъ, то крайне ничтожное.

При установкѣ титра $\frac{1}{10}$ р. HCl, $\frac{1}{10}$ р. щелочной смѣси мы руководились указаніями, приведенными въ статьѣ В. Вормса.⁵⁹

$\frac{1}{10}$ р. HCl установленъ былъ по $\frac{1}{10}$ р. буры при индикаторѣ метилоранжѣ. Для этого чистая продажная бура была трижды перекристаллизована изъ теплаго воднаго раствора $t^{\circ} 50^{\circ}\text{C}$; при этихъ условіяхъ температуры она выпадаетъ изъ раствора въ видѣ мелкихъ призматическихъ кристалловъ состава $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 + 10\text{H}_2\text{O}$ (47,1% кристаллизационной воды), что и требуется. Мы остановились на выборѣ буры на

томъ основаніи, что ее легко получать въ чистомъ видѣ, растворы ея стойки, кристаллич. же препаратъ при храненіи постоянного состава. Для $\frac{1}{10}$ р. буры потребно на литръ воды 10,133 грм. $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 + 10\text{H}_2\text{O}$.

$\frac{1}{10}$ р. щелочей установленъ по $\frac{1}{10}$ р. HCl.

Для $\frac{1}{10}$ р. HCl необходимо 3,6458 гр. ея на литръ воды. Титрованный растворъ соляной кислоты былъ приготовленъ изъ безцвѣтной, чистой HCl, не содержащей по качественному испытанію примѣси сѣрной кислоты, желѣза, свободного хлора, уд. в. (по Лунге и Маршлевскому) при 15°C . 1,195, что отвѣчаетъ содержанію 38,16%.

Растворъ $\frac{1}{10}$ NaOH былъ приготовленъ изъ чистаго продажнаго ѣдкаго натра, обработаннаго для удаленія углекислоты кипяченіемъ съ известковымъ молокомъ.

Растворъ $\frac{1}{10}$ соды былъ приготовленъ изъ чистой покупной соли, которая предварительно была промыта для удаленія возможной примѣси хлористыхъ и сѣрнокислыхъ соединеній.

Щелочная смѣсь ихъ нѣсколько разъ подновлялась.

Индикаторы приготовлены были согласно указаніямъ авторовъ примѣненнаго способа.

0,25% р. спиртный ализарина ($\text{C}_{14}\text{H}_8\text{O}_4$).

0, 2% р. водный метилоранжа [$(\text{CH}_3)_2\text{NC}_6\text{H}_5$ —
N = N — $\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_3\text{Na}$].

Для *сн. Faist-Knauss'a*.

Нормальный растворъ 12° жесткости приготовленъ раствореніемъ въ литрѣ дистилл. воды 0,523 грм. чистаго, перекристаллизованнаго, высушеннаго на воздухъ хлористаго барія ($\text{BaCl}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$). Растворъ мыла готовился слѣдующимъ образомъ: 150 грм. свинцоваго пластыря (олеинокислаго свинца) ростирались въ горячей ступкѣ съ 40 грм. углекислаго калия до получения равномѣрной смѣси; смѣсь облита была 90% спиртомъ въ колбѣ и оставлена стоять при частомъ

взбалтывани на 2 дня; послѣ этого верхній совершенно прозрачный слой отстоя былъ перелить въ новую колбу; часть его была профильтрована, выпариваніемъ освобождена отъ алкоголя и высушена на водяной банѣ; изъ приготовленнаго такимъ образомъ сухого мыла путемъ разведенія 56% (по Траллесу) спиртомъ получался титрованный мыльный растворъ съ такимъ расчетомъ, чтобы на 100 к. с. раствора соли барія 12° жесткости шло его точно 45 куб. сан. до появленія конечной пѣны. Мыльный титрованный растворъ хранился въ бутылѣ съ хорошо притертой пробкой. Титрованіе велось въ цилиндрѣ съ притертой пробкой емкостью въ 200 куб. сан.

Для сп. видоизм. Boutron-Boudet.

Нормальный растворъ былъ приготовленъ изъ азотнокислаго барія $Ba(NO_3)_2$ перекристаллизованнаго и высушеннаго при 100°C; для этого 261 mgr. его были растворены въ литрѣ воды. Такимъ образомъ въ 50 куб. сан. этого раствора было 0,01305 грм. $Ba(NO_3)_2$, что соотвѣтствуетъ 0,005 грм. $CaCO_3$ или 0,0028 CaO .

Мыльный растворъ приготовленъ былъ подобно вышеописанному изъ свинцоваго пластыря съ той лишь разницей, что изъ добытаго крѣпкаго спиртнаго раствора мыла путемъ необходимаго разведенія 90° спиртомъ получался такой мыльный растворъ, котораго на 50 к. с. нормального раствора тратилось ровно 2,2 к. с. до конечной пѣны; при этомъ считается что 0,2 к. с. мыла идетъ на образование пѣны, а 2 к. с. на реакцію съ баритовой солью. Отсюда видно, что 1 к. с. этого мыльнаго раствора соотвѣтствуетъ 0,0025 грм. $CaCO_3$ или 0,0014 грм. CaO .

Мыльный титрованный растворъ хранился въ бутылѣ съ хорошо притертой пробкой. Титрованіе велось въ обыкновенной свѣтлаго стекла стклянкѣ емкостью въ 100 к. с. Для отсчитыванія потраченнаго количества мыла мы пользовались бюреткой, въ которой каждый куб. сан. былъ раздѣленъ на 20 частей.

Для способа Winkler'a.

Нормальный 100° жесткости растворъ былъ приготовленъ изъ азотнокислаго барія (4,668 гр. на литръ воды).

Мыльный растворъ былъ приготовленъ изъ чистой продажной олеиновой кислоты ($C_{18}H_{38}O_2$).

При приготовленіи реактивовъ N1 и N2 были точны соблюдены указанія автора и послѣдующихъ изслѣдователей. Тѣдкій калий для реактива N1 былъ отвѣшенъ при строжайшихъ соблюденіяхъ точности.

Титрованный растворъ мыла хранился въ бутылѣ съ хорошо притертой пробкой.

Титрованіе велось въ цилиндрѣ съ притертой пробкой емкостью въ 150 к. с.

Искусственные растворы щелочныхъ земель были приготовлены изъ чистыхъ продажныхъ pro analyse препаратовъ.

Растворы $CaCl_2$, $CaSO_4$, $Ca(NO_3)_2$ и $Ca(HCO_3)_2$ опредѣлялись относительно наличности щелочноземельной соли вѣсовымъ анализомъ, причемъ взвѣшиваніе осадка производилось какъ въ видѣ углекислаго кальція, такъ и для провѣрочнаго опыта въ видѣ окиси кальція.

Растворы же $MgCl_2$ и $MgSO_4$ готовились навѣской соотвѣтственно 100° жесткости, какъ это дѣлалъ Winkler.

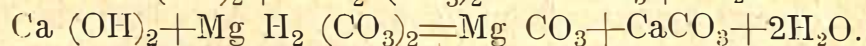
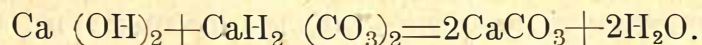
Искусственная смѣсь щелочныхъ земель готовилась изъ основныхъ растворовъ.

Анализъ природныхъ водъ контролировался вѣсовыми анализами, причемъ при опредѣленіи количества извести осадокъ взвѣшивался только въ видѣ окиси кальція.

При опредѣленіи свободной и полусвязанной углекислоты мы пользовались видоизмѣненнымъ способомъ Петенкофера, т. е. вмѣсто баритовой воды примѣняли известковую воду. Анализъ производился слѣдующимъ образомъ: къ 100 к. с. изслѣдуемой воды прибавляется 3 к. с. р. хлористаго кальція (1 ч. $(CaCl_2 + 6H_2O)$ на 5 ч. ч. воды), 2 к. с. р. хлористаго аммонія (1:8) и затѣмъ

45 к. с. титрованной известковой воды. После 12 час. стояния пипеткой отбиралось 50 к. с. чистого отстоя и титровалось р. щавелевой кислоты.

Растворъ щавелевой кислоты содержалъ 2,8636 гр. сухой, чистой щавелевой кислоты ($C_2 H_2 O_4 + 2H_2O$) на литръ воды, такимъ образомъ, 1 к. с. его соответствовало 1mgr. CO_2 . Наличие полусвязанной CO_2 интересовала насъ не только по тому, что она вліяетъ на реакціи щелочныхъ земель съ мыломъ, но и потому еще, что она по преимуществу находится въ связи какъ разъ съ щелочными землями.



Такъ какъ для приготовления растворовъ мы пользовались дистиллированной водой недавняго приготовления, то мы могли считать, что она свободна отъ такого количества углекислоты, которое могло бы нарушить правильность реакціи мыла съ щелочными землями. Тѣмъ не менѣе, мы рѣшили провѣрить это на особомъ опытѣ.

Опыты на дистиллированной водѣ.

Качественной пробой открыты въ ней слѣды CO_2 . Количественно—до 24 mgr. CO_2 на L.

Отъ мыльнаго раствора сп. Faist-Knauss'a въ 100 к. с. воды пѣна стойкая отъ 0,5 к. с. мыла.
0,45 » » »

Отъ мыльнаго раствора сп. вид. Boutron-Boudet въ 50 к. с. воды пѣна стойкая отъ 0,2 к. с.
0,2 » »

Отъ мыльнаго раствора сп. Winkler'a въ 100 к. с. воды пѣна стойкая отъ 0,1 к. с.
0,1 » »

Опыты на дистиллированной водѣ послѣ 1/2-часового кипяченія.

По качественной пробѣ нѣтъ CO_2 .

Отъ мыльнаго раствора сп. Faist-Knauss'a въ

100 к. с. воды пѣна стойкая отъ 0,5 к. с.
0,45 » »
0,45 » »

Отъ мыльнаго раствора по сп. вид. Boutron-Boudet въ 50 к. с. воды пѣна стойкая 0, 2 к. с.
0,15 » »
0, 2 » »

Отъ мыльнаго раствора сп. Winkler'a въ 100 к. с. воды пѣна стойкая отъ 0,1 к. с.
0,1 » »

Опыты на дистиллированной водѣ насыщенной CO_2 .

По качеств. пробѣ значительное количество CO_2 , количественно до 255 mgr. на L.

Отъ мыльнаго раствора сп. Faist-Knauss'a въ 100 к. с. воды стойкая пѣна отъ 18,5 к. с.
18,3 » »
18,3 » »

Отъ мыльнаго раствора сп. вид. Boutron-Boudet въ 50 к. с. воды стойкая пѣна 2,85 к. с.
2,75 » »

Отъ мыльнаго раствора сп. Winkler'a въ 100 к. с. воды стойкая пѣна отъ 2 к. с.
1,6 » »
1,6 » »
при RN1 отъ { 0,2 к. с., но не характерная
0,3 » »

Такимъ образомъ, этотъ опытъ далъ намъ право пользоваться для приготовления растворовъ дистиллированной водой недавняго изготовленія.

Кромѣ того, мы рѣшили установить, какъ относятся другъ къ другу примѣняемые нами мыльные растворы; этимъ съ одной стороны достигался контроль ихъ относительно крѣпости, съ другой же могъ опредѣлиться характеръ мыльнаго титра.

Опыты съ нормальнымъ растворомъ сн. Faist-Knauss'a.

По мыльной пробѣ	Faist-Knauss'a	12°	
”	”	Winkler'a	12°
”	вид.	Boutron-Boudet	12,32°

Опыты съ норм. растворомъ сн. Winkler'a (100 к. с. 10°) жесткости.

По мыльной пробѣ	Winkler'a	10°	
”	”	Faist-Knauss'a	9,74°
”	вид.	Boutron-Boudet	9,66°

Опыты съ норм. раств. сн. вид. Boutron-Boudet.

По мыльной пробѣ	Boutron-Boudet	5,60,		
»	»	»	Winkler'a	5,70,
»	»	»	Faist-Knauss'a	5,50.

Разсчетъ въ этихъ опытахъ на 100 к. с. нормальнаго раствора.

Опыты эти подтвердили достаточную точность применяемыхъ титрованныхъ мыльныхъ растворовъ.

О П И С А Н І Е
О П Ы Т О В Ъ.

Опыты съ искусственными растворами хлористаго кальця.

О П Ы Т Ъ № 1.

На литръ раствора въсовымъ изслѣдованіемъ 0,0349 гр. Са О. Жесткость: 3.49°, t° воды 19,8°Ц.

Сп. Faist-Knauss'a.		Сп. Winkler'a.	
1	3.078°	Съ R. №1	3.1
1:1	3.7°	3.1	3.36
въ средн. 3.4°.		въ средн. 3.1.	
1:3	3.64	Съ R. №2	3.6
въ средн. 3.74°.		3.7	
		въ средн. 3.65°.	

Сп. Wartha-Pfeifer'a.

3.96
3.36
3.36
въ средн. 3.56°.

О П Ы Т Ъ № 2.

На литръ раствора въсовымъ изслѣдованіемъ 0,0524 гр. Са О. Жесткость: 5.24°, t° воды 19°Ц.

Сп. Faist-Knauss'a.		Сп. Winkler'a.	
1	4 81°	Съ R. №1	4.9°
1:1	5.0°	4.8°	5.04°
1:3	6.7°	въ средн. 4.85°.	
въ среднемъ 5.8°.		Съ R. №2	
		5.4°.	
		въ средн. 5.32°.	

Сп. Wartha-Pfeifer'a.

5.04°
5.04°
въ средн. 5.04°.

О П Ы Т Ъ № 3.

Въ растворѣ на литръ въсовымъ изслѣдованіемъ 0.104802 гр. СаО. Жесткость: 10.48°, t° воды 19° Ц.

Сп. Faist-Knauss'a.		Сп. Winkler'a.	
1	10.2°	1	10°
	10.08	1:1	10.4°
	10.64		

Сп. Wartha-Pfeifer'a.

10.08°
10.4°

на литръ раствора въсов. изслѣд. 0.11487 гр. СаО. Жесткость: 17.46°, t° воды 18.2°Ц.

Сп. Faist-Knauss'a.		Сп. Winkler'a.	
1:1	18.52°	Съ R. №1	1:1 16.8°
1:3	18°	1:1	16.8°
1:10	17.75°	въ средн. 16.8°.	
въ средн. 18.26°		Съ R. №2	
		1:1 18.2°	
		въ средн. 16.6°.	

Сп. Wartha-Pfeifer'a.

17.92°
16.24°
16.98°
въ средн. 17.04°.

О П Ы Т Ъ № 5.

На литръ раствора въсов. изслѣдов. 0.26197 гр. СаО. Жесткость 26.2°, t° воды 18.2°Ц.

Сп. Faist-Knauss'a.		Сп. Winkler'a.	
Огъ 45 к. с. мыльнаго раствора конца реакціи нѣтъ.		Съ R. №1	1:9 23°
1:9	23 75°	1:4	26°
1:3	25 2°	1:4	26°
1:3	25 2°	въ средн. 25.95°	
въ средн. 25.2°.		Щелочной смѣси примѣ- непо 40 к. с.	
		Огъ 10 к. с. мыльнаго ра- створа конечной пѣны не было.	
		Съ R. №2	28°
		27.5°	

Сп. Wartha-Pfeifer'a.

25.76°
25.76°
26 32°
въ средн. 25.95°

О П Ы Т Ъ № 6.

Въ растворѣ на литръ 0.34934 гр. СаО по вѣсов. изслѣдов. Жесткость: 34.9°, t° воды 20.2°Ц.

Сп. Faist-Knauss'a.		Сп. Winkler'a.	
45 к. с. мыла пѣны не дало.		Жесткость болѣе 10°	
1:9	31.56°	1:9	30°
1:3	36.32°	1:4	33.5°
1:3	36.58°	1:4	34°
1:4	34.15°	1:4	34°
въ средн. 35.6°		въ средн. 33.8°	

Сп. Wartha-Pfeifer'a.

33.46°

Щелочной смѣси 39.7 к. с.

Искусственный растворъ въ растворѣ — хлористый кальций.

Вѣсов. опред.	3.49°		5.24°		10.48°		17.46°		26.2°		34.9°	
	найдено.	ошибка.	найдено.	ошибка.	найдено.	ошибка.	найдено.	ошибка.	найдено.	ошибка.	найдено.	ошибка.
СПОСОБЫ.												
Сп. Faist-Knauss'a.	3.4°	-0.09°	5.8°	+0.56°	9.8°	-0.68°	18.26°	+0.8	25.95	-0.25	35.6°	+0.7
Жесткость общая	3.74°	+0.25°	5.32°	+0.08°	10.45°	-0.03°	16.6°	-0.86	25.95	-0.25	33.61°	-1.29°
Сп. в. Boutron-Boudet	3.1°	-0.39°	4.55°	-0.39°	10.3°	-0.18°	16.8°	-0.06	26°	-0.2°	33.8°	-1.1°
Жесткость общая	3.56°	+0.07°	5.04	-0.2°	10.24°	-0.24°	17.04°	-0.42	25.95°	-0.25	33.46°	-1.44°
Сп. Wartha-Pfeifer'a.												
Жесткость общая												

Такимъ образомъ всѣ способы давали ошибку въ показаніяхъ, возрастающую по мѣрѣ увеличенія жесткости растворовъ; при этомъ при сп. Winkler'a, вид. Boutron-Boudet и Wartha-Pfeifer'a результатъ оказался по преимуществу меньше по сравненіи съ действительнымъ.

Наибольшая ошибка при сп. Faist-Knauss'a въ сторону

уменьшеннаго показанія 1.1°.

Наибольшая ошибка при сп. Wartha-Pfeifer'a въ сторону плюса 0.07, въ сторону же минуса 1.44°.

Въ среднемъ ошибка при сп. Faist-Knauss'a 0.64°, при сп. вид. Boutron-Boudet 0.46, при сп. Winkler'a 0.49, при сп. Wartha-Pfeifer'a 0.44°.

ВѢСОВЫЙ ПОДЪЕМЪ ПОЛУЧЕНА СЪ СП. Wartha-Pfeifer'a

О П Ы Т Ъ № 7.

На литръ раствора въсовымъ изслѣдованіемъ 0.033257 гр. СаО. Жесткость 3.32° в° воды 19.1°Ц.

Сп. Faist-Knauss'a.

3.41°

3.44°

3.44°

въ средн. 3.43°.

Сп. видоизм. Boutron-Boudet.

3.36°

3.64°

3.92°

въ средн. 3.64.

Съ R. №1 Winkler'a 3.5°

3.5°.

Сп. Winkler'a.

Съ R. №1 3.5°

3.5°

въ средн. 3.5°.

Съ R. №2 3.9°.

Сп. Wartha-Pfeifer'a.

3.64°

3.36°

3.5°

въ средн. 3.5°.

О П Ы Т Ъ № 8.

На литръ раствора въсовымъ изслѣдованіемъ 0.057012 гр. СаО. Жесткость 5.7° в° воды 19.2°Ц.

Сп. Faist-Knauss'a.

5.8°

5.8°

5.84°

въ средн. 5.81°.

Сп. видоизм. Boutron-Boudet.

5.88°

5.6°

5.88°

въ средн. 5.78.

Съ R. №1 Winkler'a 5.6.

Сп. Winkler'a.

Съ R. №1 5.85°

5.8°

въ средн. 5.82.

Съ R. №2 6.45°.

Сп. Wartha-Pfeifer'a.

5.6°

5.6°

въ средн. 5.6°.

На литръ раствора въсовымъ изслѣдованіемъ 0.104522 гр. СаО. Жесткость 10.45° в° воды 18.4°Ц.

Сп. Faist-Knauss'a.

1 11.11°

1 11.15°

1:1 10.64°

1:1 10.68°

въ средн. 10.9°.

Сп. видоизм. Boutron-Boudet.

10.7°

10.7°

10.7°

въ средн. 10.7°.

Съ R. №1 Winkler'a 10.36°.

Сп. Winkler'a.

Отъ 10 к. с. мыла конечной

вѣны итѣть, а. л. и. и. отъ 11.3 к. с.

Съ R. №1 11.2°

Съ R. №2 11.3.8°

Съ R. №1 11.3 10.6°

1:3 10.6° въ средн. 10.6°

1:3 10.6°

Сп. Wartha-Pfeifer'a.

10.64

10.36

въ средн. 10.5°

О П Ы Т Ъ № 10.

На литръ раствора въсовымъ изслѣдованіемъ 0.180538 гр. СаО. Жесткость 18.05. t° воды 18.20°C

Сп. Faist-Knauss'a. Отъ 45 к. с. мыла конечной пѣны вѣтъ. 1:1 18.58 1:3 18.72 1:3 18.52 въ средн. 18.60	Сп. видоизм. Boutron-Boudet. 1:4 18.2 1:1 19.32 1:1 19.32 въ средн. 19.10 1:3 съ К. №1 Winkler'a. 17.36
Сп. Winkler'a. 1:3 18.8 1:3 19.2 въ средн. 19.0	Сп. Wartha-Pfeifer'a. 19.060 18.7 18.780 въ средн. 18.85

О П Ы Т Ъ № 11.

На литръ раствора въсовымъ опредѣленіемъ 0.24659 гр. СаО. Жесткость 24.60. t° воды 18.8°C

Сп. Faist-Knauss'a. 1:9 25.0 1:9 25.0 1:3 24.40 } въ среднемъ 24.40 1:3 24.40 }	Сп. видоизм. Boutron-Boudet. 1:9 25.2 1:4 25.2 1:4 25.2 въ средн. 25.20 Съ Р. №1 Winkler'a 24.640
Сп. Winkler'a. 1:9 24.50 1:4 25.0 1:4 25.0 1:3 24.80 } въ средн. 24.90	Сп. Wartha-Pfeifer'a. 24.64 24.5 24.570

О П Ы Т Ъ № 12.

На литръ раствора въсовымъ опредѣленіемъ 0.345226 гр. СаО. Жесткость 34.50 t° воды 17.4°C

Сп. Faist-Knauss'a. 1:9 32.0 1:9 33.60 1:4 34.30 1:4 33.60 } въ средн. 33.80 1:4 33.60 }	Сп. видоизм. Boutron-Boudet. 1:9 34.0 1:9 34.0 1:4 35.0 1:4 35.0 } въ средн. 35.0 1:4 35.0 }
Сп. Winkler'a. 34.720 35.280 въ средн. 35.0	Сп. Wartha-Pfeifer'a. 34.720 35.280 въ средн. 35.0

Искусственный растворъ. Въ растворѣ — сѣрнокислый кальцій.

Вѣсов. опред.	3.320		5.70		10.450		18.050		24.60		34.50	
	найдено.	ошибка.	найдено.	ошибка.	найдено.	ошибка.	найдено.	ошибка.	найдено.	ошибка.	найдено.	ошибка.
Сп. Faist-Knauss'a.	3.430	+0.11	5.810	+0.110	10.90	+0.450	18.60	+0.550	24.40	-0.20	35.0	+0.50
Жесткость общая . . .												
Сп. в. Boutron-Boudet.	3.640	+0.320	5.780	+0.090	10.70	+0.250	18.910	+0.86	25.20	+0.6	33.8	-0.7
Жесткость общая . . .												
к. СаО . . .	3.50	+0.180	5.60	-0.10	10.36	-0.09	17.360	-0.690	24.640	+0.040	35.0	+0.50
Сп. Winkler'a.												
Жесткость СаО . . .	3.50	+0.180	5.820	+0.120	10.60	+0.150	19.00	+0.95	24.90	+0.3	35.0	+0.5
Сп. Wartha-Pfeifer'a.												
Жесткость общая . . .	3.50	+0.180	5.6	-0.10	10.50	+0.050	18.850	+0.8	24.57	-0.03	35.0	+0.5

Наибольшая ошибка при сп. Faist-Knauss'a въ сторону преувеличенія жесткости +0.55⁰, въ сторону же уменьшеннаго показанія — 0.2⁰. Въ среднемъ ошибка — 0.34⁰. Наибольшая ошибка при сп. видоизм. Boutron-Boudet въ сторону преувеличенія жесткости 0.86⁰, въ сторону же уменьшеннаго показанія 0.7⁰. Въ среднемъ ошибка 0.5⁰. Наибольшая ошибка при сп. Winkler'a въ сторону преувеличенія жесткости 0.95⁰, въ среднемъ ошибка — 0.36⁰. Наибольшая ошибка при сп. Wartha-Pfeifer'a въ сто-

рону преувеличенія жесткости 0.8⁰, въ сторону же уменьшеннаго показанія 0.1⁰. Въ среднемъ ошибка при этомъ способѣ 0.28⁰.

Наибольшая точность получена отъ сп. Wartha-Pfeifer'a. При примѣненіи въ пробахъ по сп. в. Boutron-Boudet реактива № 1 Winkler'a ошибка въ результатахъ въ среднемъ 0.27⁰.

Опыты съ искусственными растворами азотнокислаго кальция.

О П Ы Т Ь № 13.

На литръ раствора въсовымъ изслѣдованіемъ 0.01275 гр. СаО. Жесткость 1.27°. 1° воды 20.4°Ц.

Сп. Faist-Knauss'a.	Сп. видоизм. Boutron-Boudet.	Сп. Winkler'a.	Сп. Wartha-Pfeifer'a.
1.12	1.26	Съ R. №1 1.2	1.12
1.12	1.26	1.2	1.54
1.2	1.4	1.2	
въ средн. 1.15°	въ средн. 1.29°	въ средн. 1.2	въ средн. 1.33°
	Съ R. №1 Winkler'a 1.26°	Съ R. №2 1.4	

О П Ы Т Ь № 14.

На литръ раствора въсовымъ изслѣдованіемъ 0.030653 гр. СаО. Жесткость 3°. 1° воды 18.4°Ц.

Сп. Faist-Knauss'a.	Сп. видоизм. Boutron-Boudet.	Сп. Winkler'a.	Сп. Wartha-Pfeifer'a.
2.86°	2.94	Съ R. №1 2.5°	3.36
3°	2.94	2.8°	3.08
	2.94	2.8°	2.8
въ средн. 2.93°	въ средн. 2.94	въ средн. 2.78°	въ средн. 3.09°
	Съ R. №1 Winkler'a 2.66	Съ R. №2 3.2°	
		3.2°	

О П Ы Т Ь № 15.

На литръ раствора въсовымъ изслѣдованіемъ 0.0958 гр. СаО. Жесткость 9.58°. 1° воды 19.1°Ц.

Сп. Faist-Knauss'a.	Сп. видоизм. Boutron-Boudet.	Сп. Winkler'a.	Сп. Wartha-Pfeifer'a.
9.8°	9.38	9.1	8.5°
	9.2	9.2	9.24

Искусственный растворъ. Въ растворѣ — азотнокислый кальцій.

Въсов. опред.	1.27°		3°		9.58°
	найдено.	ошибка.	найдено.	ошибка.	
С П О С О Б Ы.					
Сп. Faist-Knauss'a.					
Жесткость общая	1.15°	- 0.12°	2.93°	- 0.07°	9.0°
Сп. в. Boutron-Boudet.					
Жесткость общая	1.28°	+ 0.01°	2.94°	- 0.06°	9.47°
к. СаО	1.26	- 0.01°	2.66°	- 0.34°	"
Сп. Winkler'a.					
к. СаО	1.2°	- 0.07	2.78°	- 0.22°	9.15°
Сп. Wartha-Pfeifer'a.					
Жесткость общая	1.33°	+ 0.06	3.09°	+ 0.08°	9°
					- 0.58°
					- 0.11°
					"
					- 0.43°
					- 0.58°

Въ этихъ опытахъ обращаетъ на себя вниманіе то обстоятельство, что почти всѣ мыльные пробы дали уменьшенныя показанія жесткости по сравнению съ действительнымъ. Наибольшая ошибка при прихъненіи сп. Faist-Knauss'a 0.58° при опытѣ на наибольше жесткой водѣ; въ среднемъ ошибка 0.26. Сп. видоизм. Boutron-Boudet далъ наиболѣе точные результаты; наибольшая ошибка при тѣхъ же условіяхъ 0.11°, въ среднемъ же 0.06°.

При сп. Winkler'a самая большая ошибка оказалась также при анализѣ самой жесткой воды 0.43°, въ среднемъ же 0.24°. Сп. Wartha-Pfeifer'a далъ наибольшую ошибку 0.58° при наибольшей жесткости; въ среднемъ же 0.24°. Наибольшая точность получена отъ сп. вид. Boutron-Boudet.

При прихъненіи въ пробѣ этой реактива №1 Winkler'a для опредѣленія СаО ошибка въ среднемъ 0.17°.

Опыты съ искусственными растворами двууглекислаго кальция.

Растворъ основной былъ приготовленъ раствореніемъ чистѣйшаго углекислага кальция въ насыщенной углекислотой водѣ. Количество свободной и связанной углекислоты определялось при каждомъ опытѣ по методу видоизмѣненному Петевкофера. Мы нашли нужнымъ вышеозначенное определение углекислоты въ цѣляхъ ориентироваться до извѣстной степени относительно возможнаго влияния присутствія углекислоты на вѣрность пробы жесткости.

О П Ы Т Ъ № 16.

На литръ раствора въсовымъ изслѣдованіемъ 0.03472 гр. СаО. Жесткость 3.47°, t° воды 21°Ц. Количество СО₂ на L. 93 mgr.

Сп. Faist-Knauss'a.	Сп. видоизм. Boutron-Boudet.	Сп. Winkler'a.	Сп. Wartha-Pfeifer'a.
3.5 ⁰	3.92 ⁰	3.6 ⁰	Карбонатная жесткость:
3.52	3.92	3.7	3.64 ⁰
3.5	въ средн. 3.92 ⁰	3.6	3.64
въ средн. 3.5	Съ R. №1 Winkler'a 3.64 ⁰	въ среднемъ 3.63 ⁰	въ средн. 3.64 ⁰
			Общая жесткость; 3.64
			въ среднемъ 3.71

О П Ы Т Ъ № 17.

На литръ раствора въсовымъ изслѣдованіемъ 0.05556 гр. СаО. Жесткость 5.5°, t° воды 20°Ц. Количество СО₂ на L. 123 mgr.

Сп. Faist-Knauss'a.	Сп. видоизм. Boutron-Boudet.	Сп. Winkler'a.	Сп. Wartha-Pfeifer'a.
5.5 ⁰	5.78 ⁰	Съ R. №1 5.8 ⁰	Карбонатная жесткость:
5.41 ⁰	6.3	5.8	5.46 ⁰
5.5	6.3	въ средн. 5.8	5.6
въ средн. 5.49 ⁰	въ среде. 6.1 ⁰	съ R. №2 5.95	въ средн. 5.55 ⁰
			Общая жесткость; 6.44 ⁰
			5.74
			5.6

На литръ раствора въсовымъ изслѣдованіемъ 0.11112 гр. СаО. Жесткость: 11.1°, t° воды 18°Ц. Количество СО₂ на L. 183 mgr.

Сп. Faist-Knauss'a.	Сп. видоизм. Boutron-Boudet.	Сп. Winkler'a.	Сп. Wartha-Pfeifer'a.
11.3 ⁰	11.7	10 к. с. мыла конечной пѣны	Карбонатная жесткость:
11.32	11.7	не дали	11.2
11.29	въ средн. 11.7 ⁰	съ R. №1 1:1 11.6 ⁰	11.06
въ среднемъ 11.3	съ R. №1 Winkler'a 11.2	1:1 11.4	въ средн. 11.13
	11.3	1:1 11.4	Общая жесткость; 11.3 ⁰
		въ среднемъ 11.48 ⁰	11.06 ⁰
		съ R. №2 1:1 12.2 ⁰	въ средн. 11.19 ⁰

О П Ы Т Ъ № 19.

На литръ раствора въсовымъ изслѣдованіемъ 0.1666 гр. СаО. Жесткость: 16.6°, t° воды 18.8°Ц. Количество СО₂ на L. 207 mgr.

Сп. Faist-Knauss'a.	Сп. видоизм. Boutron-Boudet.	Сп. Winkler'a.	Сп. Wartha-Pfeifer'a.
1:9 17.5 ⁰	Уже 1 к. с. мыла выывалъ крупную стойкую коническую пѣну, не походящую на конечную	Съ R. №1 1:9 17 ⁰	Карбонатная жесткость:
1:3 16.8 ⁰	1:4 19.6	1:3 18 ⁰	16.24
1:3 16.3 ⁰	1:4 20.3	1:1 17.6 ⁰ } въ ср.	16.24
1:3 16.8 ⁰	1:1 18.48 } въ средн. 16.9 ⁰	1:1 17.6 ⁰ 17.6 ⁰	въ средн. 16.24
1:1 17.34 ⁰	1:1 18.76 } въ средн. 18.62 ⁰	съ R. №2 19 ⁰	Общая жесткость; 16.8
1:1 17.34 ⁰	съ R. №1 Winkler'a 1:1 16.8 ⁰	18 ⁰ 6 ⁰	16.8
	1:4 16.1 ⁰		въ средн. 16.8 ⁰
	1:4 16.1 ⁰		

О П Ы Т Ъ № 20.

На литръ раствора въсовымъ изслѣдованіемъ 0.2224 гр. СаО. Жесткость: 22.2°, t° воды 19.1°Ц. Количество СО₂ на L. 255 mgr.

Сп. Faist-Knauss'a.	Сп. видоизм. Boutron-Boudet.	Сп. Winkler'a.	Сп. Wartha-Pfeifer'a.
1:9 27.6 ⁰	1:9 29.4 ⁰	Съ R. №1 1:9 29 ⁰	Карбонатная жесткость:
1:5 22.46	1:9 29.4 ⁰	1:3 25.6 ⁰	22.79
1:5 22.46	въ средн. 25.9 ⁰	1:3 24.4 ⁰ } въ средн.	22.68
1:3 23.2	1:4 25.9 ⁰	1:3 24.0 ⁰ } 24.7	въ средн. 22.8 ⁰
1:3 23.2	Съ R. №1 Winkler'a 1:9 24.08 ⁰	1:3 24.8 ⁰	Общая жесткость; 22.96
1:1 22.34	1:4 23.1 ⁰	съ R. №2 27.2 ⁰	22.4
1:1 22.4	1:1 24.08 ⁰		въ средн. 22.68 ⁰

О П Ы Т Ь № 24.

На литр раствор по вѣсу 0.1 гр. СаО. Жесткость: 10° в° воды 17°Ц.

Сп. Faist-Knauss'a.	Сп. видоизм. Boutron-Boudet.	Сп. Winkler'a.	Сп. Wartha-Pfeifer'a.
10.00	1:1 10.38 ⁰	1:1 10.8	9.52
10.31	1:1 10.38	1:1 10.4	9.8
10.50	1:1 10.78	1:1 10.5	9.8
10.31 ⁰	въ средн. 10.51 ⁰	1:1 10.5	въ средн. 9.7 ⁰
въ средн. 10.28 ⁰		въ средн. 10.55 ⁰	

О П Ы Т Ь № 25.

На литр раствора по вѣсу 0.15 гр. СаО. Жесткость: 15° в° воды 17.2°Ц.

Сп. Faist-Knauss'a.	Сп. видоизм. Boutron-Boudet.	Сп. Winkler'a.	Сп. Wartha-Pfeifer'a.
1:1 16.7	1 14.2	1:1 15.4	14.84
1:1 16.7	1 14.84	1:1 14.5	14.84
1:3 15.36	1 14.84	1:1 15.4	въ средн. 14.84 ⁰
1:3 16.0 ⁰	1:1 17 ⁰ въ средн. 17 ⁰	1:3 16 1 ⁰	
въ средн. 16.19 ⁰	1:1 17 ⁰	1:3 16 ⁰	

О П Ы Т Ь № 26.

На литр раствора по вѣсу 0.25 гр. СаО. Жесткость 25° в° воды 17.6°Ц.

Сп. Faist-Knauss'a.	Сп. видоизм. Boutron-Boudet.	Сп. Winkler'a.	Сп. Wartha-Pfeifer'a.
1:9 25 ⁰	1:9 28 ⁰	1:9 27 ⁰	24.36
1:3 26.6	1:4 28 ⁰	1:4 25.5	24.92
1:3 26.6	1:3 27 24 ⁰	1:4 24.75	24.92
	1:3 27 24 ⁰	въ средн. 25.12 ⁰	въ средн. 24.73 ⁰

На литр раствора по вѣсу 0.2 гр. СаО. Жесткость: 20° в° воды 17.1°Ц.

Сп. Faist-Knauss'a.	Сп. видоизм. Boutron-Boudet.	Сп. Winkler'a.	Сп. Wartha-Pfeifer'a.
1:9 19.50	1:9 26 ⁰	1:1 17.85	19.04 ⁰
1:3 22.7	1:1 21.2 ⁰	1:1 18 ⁰	19.04 ⁰
1:3 22.7	1:1 21.2	1:1 17.7 ⁰	въ средн. 19.04 ⁰
1:1 20.64	въ средн. 21.67 ⁰	въ средн. 17.85 ⁰	
1:1 20.64			

Искусственный растворъ. Въ растворѣ сѣрникоислый магній.

Таблица № 5.

Вѣсов. опред.	2.5°		5°		10°		15°		20°		25°	
	найдено	ошибка	найдено	ошибка	найдено	ошибка	найдено	ошибка	найдено	ошибка	найдено	ошибка
С П О С О Б Ы.												
Сп. Faist-Knauss'a.												
Жесткость общая . . .	2.5 ⁰	0	5.12 ⁰	+ 0.12	10.28 ⁰	+ 0.28	16.19 ⁰	+1.19 ⁰	21.67 ⁰	+1.67	26.6	+ 1.6
Сп. в. Boutron-Boudet.												
Жесткость общая . . .	2.85 ⁰	+ 0.35	5.28 ⁰	+ 0.28	10.51 ⁰	+ 0.51	17 ⁰	+2 ⁰	21.2 ⁰	+1.2 ⁰	26.5 ⁰	+ 1.5
Сп. Winkler'a.												
Жесткость к. MgO . . .	2.49 ⁰	- 0.01	5.1 ⁰	+ 0.1	10.55 ⁰	+ 0.55	15.1 ⁰	+0.1	17.85 ⁰	-1.15 ⁰	24.7 ⁰	- 0.3
Сп. Wartha-Pfeifer'a.												
Жесткость общая . . .	2.8 ⁰	+ 0.3	5.04	+ 0.04	9.7	- 0.3	14.84 ⁰	-0.16	19.04	-0.96	24.73	- 0.27

Сп. Faist-Knauss'a дать всё ошибки въ сторону преувеличенія жесткости. Ошибка возрасла по мѣрѣ увеличенія степени жесткости. Наибольшая ошибка + 1,67°. Въ среднемъ ошибка + 0,81°.

Сп. вид. Boutron-Boudet. дать всё ошибки тоже въ сторону преувеличенія жесткости; ошибка возрасла по мѣрѣ увеличенія степени жесткости. Наибольшая ошибка + 2°. Въ среднемъ ошибка + 0,97°.

Слыты съ искусствеными растворами хлористаго магнія

Приготовленъ растворъ хлористаго магнія ($Mg Cl_2 + 6 H_2O$) 100⁰ жесткости, приймаая, что 1 вѣс. ч. его эквивалентна 0,27776 ч. ч. СаО.

О П Ы Т Ъ № 28.

На литръ раствора по вѣсу 0,025 гр. СаО. Жесткость 2,5⁰ т⁰ воды 17⁰Ц.

Сп. Faist-Knauss'a.
2,94⁰
2,94⁰
въ средн. 2,94⁰

Сп. видоизм. Boutron-Boudet.
3,36⁰
3,2
3,2
въ средн. 3,25⁰

Сп. Winkler'a.
2,7
2,9
2,9
2,7⁰
въ средн. 2,8⁰

Сп. Wartha-Pfeifer'a.
2,52
2,52
въ средн. 2,52⁰

О П Ы Т Ъ № 29.

На литръ раствора по вѣсу 0,05 гр. СаО. Жесткость: 5⁰ т⁰ воды 18,3⁰.

Сп. Faist-Knauss'a
5,3
5,3
5,63
въ средн. 5,41⁰

При усиленномъ трясеніи случается такъ, что сразу пѣна вѣтъ а потомъ по-

Сп. в. Boutron-Boudet.
6,44
6,3
6,58
въ средн. 6,4⁰

отъ 1/2 к. с. казалося пре-

смищеніе

на литръ раствора по вѣсу 0,1 гр СаО. Жесткость: 10⁰ т⁰ воды 17,6⁰.

Сп. Faist-Knauss'a.
9,55⁰
9,5
9,55
9,53⁰

Сп. видоизм. Boutron-Boudet.
12,3
11,7
11,7
въ средн. 11,8⁰

При первомъ 1/2 к. с. какъ будто пресыщеніе.

Сп. Winkler'a.
6,2⁰ } при обычномъ тря-
5,9⁰ } сеніи.

5,5 } при сильномъ, настой-
5,5 } чивомъ трясеніи.

1:1 5,4 } въ средн. 5,6⁰

Сп. Wartha-Pfeifer'a.
11,32
11,32
въ средн. 11,32⁰

О П Ы Т Ъ № 31.

На литръ раствора по вѣсу 0,175 гр. СаО. Жесткость: 17,5⁰ т⁰ воды 17,8⁰Ц.

Сп. Faist-Knauss'a.
1:9 16⁰
1:3 18,7 }
1:3 18,7 } въ средн. 18,5⁰
1:1 17,86⁰
1:1 17,86⁰

Сп. в. Boutron-Boudet.
1:9 21⁰
1:4 18,5⁰ }
1:4 17,92 } въ средн. 18,1⁰
1:4 17,92 }

1:3 17,1 } пастойчивое
1:3 17,1 } жгильное

Сп. Wartha-Pfeifer'a.
18,2
18,2
въ средн. 18,2

О П Ы Т Ъ № 32.

На литръ раствора по вѣсу 0,25 гр. СаО. Жесткость 25⁰ т⁰ воды 17,4⁰

Сп. Faist-Knauss'a.
1:9 29,6⁰
1:4 26,5⁰ } въ средн. 26,5⁰
1:4 26,5⁰ }
Тоже конечная пѣна при
сильномъ трясеніи.

Сп. видоизм. Boutron-Boudet.
1:9 32,2
1:4 30,8 }
1:4 31,5 } въ средн. 31,5⁰
1:4 31,5 }
1:1 32,2 }

Сп. Winkler'a.
1:9 24,06⁰
1:4 26,25⁰ слабое трясеніе.
1:4 24,37 } сильное тряс.
1:4 24,375 }
1:3 26,8 слабое трясеніе.
1:3 24,0⁰ } сильное тряс.
1:3 24,0 }

Сп. Wartha-Pfeifer'a.
27,16
26,88
26,88
въ средн. 26,9⁰

О П Ы Т Ь № 33.

На лигръ раствора по вѣсу 0.3 гр. СаО. Жесткость: 30°. Т° воды 17.8°Ц.

Сп. Faist-Knauss'a.
 1:9 33.7°
 1:3 32° } въ средн. 32°
 1:3 32° }
 1:9 33.7°

Сп. видоизм. Boutron-Boudet.
 1:9 39.2°
 1:4 36.4 }
 1:4 37.1 } въ средн. 36.8°
 1:4 37.1 }

Сп. Wartha-Pfeifer'a.
 34.72
 34.44
 въ средн. 34.58°

Таблица № 6.

Искусственный растворъ. Въ растворѣ — хлористый магній.

Вѣсов. опред.	2.5°		5°		10°		17.5°		25°		30°	
	найдено.	ошибка.	найдено.	ошибка.	найдено.	ошибка.	найдено.	ошибка.	найдено.	ошибка.	найдено.	ошибка.
С П О С О Б Ы.												
Сп. Faist-Knauss'a. Жесткость общая	2.94°	+0.44°	5.41	+0.41	9.53°	-0.47	18.3	+0.8	26.5	+1.5	32°	+2°
Сп. в. Boutron-Boudet. Жесткость общая	3.25°	+0.75	6.4°	+1.4°	11.8	+1.8	18.1	+0.6	31.5°	+6.5	36.8°	+6.8°
Сп. Winkler'a. Жесткость MgO	2.8°	+0.3	5.6	+0.6	10.68	+0.68	17.1°	-0.4	24.0°	-1.0°	30.75°	+0.75

сторону преувеличенія жесткости. Ошибка возростала по мѣрѣ увеличенія степени. Наибольшая ошибка 2°. Въ среднемъ ошибка 0,93°.

Сп. вид. Boutron-Boudet. всё ошибки дать въ сторону преувеличенія жесткости. Ошибка возраста по мѣрѣ увеличенія жесткости. Наибольшая ошибка 6,8°. Въ среднемъ

таблица 29. Сравнивать на себя внимание. Ошибка въ ошибку при крайних и средних степенях жесткости. Сп. Winkler'a далъ ошибки по преимуществу въ сторону преувеличенія жесткости. Наибольшая ошибка 1°. В. в. среднемъ ошибка 0,6°.

Сп. Wartha-Pfeifer'a. всё ошибки далъ въ сторону преувеличенія жесткости. Наибольшая 4,58°. Въ среднемъ же 1,5°. Наибольшая точность отъ сп. Winkler'a.

Опыты на искусственныхъ смѣсяхъ.

О П Ы Т Ь № 34.

Въ растворѣ $\text{CaSO}_4 + \text{CaCl}_2 + \text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$: $\text{CaSO}_4 = 0.03287$ гр. СаО на Л. $\text{CaCl}_2 = 0.02313$ гр. СаО на Л. $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2 = 0.0166$ гр. СаО на Л.
 Общая жесткость 7.26°. Карбонатная жесткость 1.66°. Количество CO_2 на Л. 39 mgr. Т° воды 17.8° Ц.

Сп. Faist-Knauss'a.
 Общая жесткость: 7.3
 7.08
 въ средн. 7.19

Сп. видоизм. Boutron-Boudet.
 Общая жесткость: 6.86°
 6.86
 въ средн. 6.86°

Сп. Winkler'a.
 Общая жесткость: 7.1°
 7.1
 7.1
 въ средн. 7.1°

Сп. Wartha-Pfeifer'a.
 Карбонатная жесткость: 1.68°
 1.68°
 въ средн. 1.68°
 Общая жесткость: 7.68°
 7.68°
 въ средн. 7.68°

О П Ы Т Ь № 35.

Въ растворѣ $\text{CaSO}_4 + \text{CaCl}_2 + \text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$: $\text{CaSO}_4 = 0.0656$ гр. СаО на Л. $\text{CaCl}_2 = 0.0465$ гр. СаО на Л. $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2 = 0.033$ гр. СаО на Л.
 Общая жесткость 14.5°, Карбонатная жесткость 3.3°. Количество CO_2 51 mgr. Т° воды 17.6°.

Сп. Faist-Knauss'a.
 Общая жесткость: 1:1 14,0°
 1:1 13,96°
 1:3 14.2
 1:3 14.2°
 въ средн. 14.1°

Сп. видоизм. Boutron-Boudet.
 Общая жесткость: 1:1 14.56°
 1:1 14.8
 въ средн. 14.68°

Сп. Winkler'a.
 Общая жесткость: 1:1 14.0°
 1:1 14.2°
 въ средн. 14.1°

Сп. Wartha-Pfeifer'a
 Карбонатная жесткость: 3.36°
 3.36°
 въ средн. 3.36°

Постоянная жесткость:
 1:1 11.38 } въ средн.
 1:1 11.4 } 11.39°

Постоянная жесткость: 11.2
 11.2
 въ средн. 11.2

Постоянная жесткость:
 1:1 11.2
 1:1 11.2
 въ средн. 11.2

По Зильберу устраняемая 2.43°
 Общая жесткость: 14.56°

О П Ы Т Ъ № 36.

Въ растворѣ $\text{CaCl}_2 + \text{Ca}(\text{NO}_3)_2 + \text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$: $\text{CaCl}_2 = 0.05822$ гр. CaO , $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 = 0.00425$ гр. CaO , $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2 = 0.0278$ гр. CaO .

Общая жесткость 9°. Карбонатная жесткость 2.78°. Количество CO_2 44 mgr. на L. T° воды 18.1° Ц.

Сп. видоизм. Boutron-Boudet.

Общая жесткость: 9.0°
9.0294°
9.0294°

въ средн. 9.01°

Постоянная жесткость: 6.88°

въ средн. 6.94°

Сп. Winkler'a.

Общая жесткость: 9.0°
9.1°

въ средн. 9.05°

Постоянная жесткость: 7°

въ средн. 7°

Сп. Wartha-Pfeifer'a.

Карбонатная жесткость: 2.80
3.08
2.8

въ средн. 2.89°

Устраняема по Зильберу 2.14°

Общая жесткость: 9.24°

О П Ы Т Ъ № 37.

Въ растворѣ $\text{CaCl}_2 + \text{Ca}(\text{NO}_3)_2 + \text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$: $\text{CaCl}_2 = 0.11644$ гр. CaO на L. $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 = 0.00856$ гр. CaO на L. $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2 = 0.0277$ гр. CaO на L.

Общая жесткость 15.27°. Карбонатная жесткость 2.77°. Количество CO_2 48 mgr. на L. T° воды 18.5° Ц.

Сп. Faist-Knauss'a.

Общая жесткость: 1:1 13.6°
1:1 13.54°

въ средн. 13.57°

Постоянная жесткость: 11.6°

11.6°

въ средн. 11.6°

Сп. Winkler'a.

Общая жесткость: 1:1 13.72°
1:1 14°
1:1 14°

въ средн. 13.9°

Постоянная жесткость:

12.04° 1:1

12.32° 1:1

въ средн. 12.18°

Сп. Wartha-Pfeifer'a.

Карбонатная жесткость: 2.8°
2.66

въ средн. 2.73°

Устраняема по Зильберу 2.68°

Общая жесткость: 14.84

15.12

въ средн. 14.98°

О П Ы Т Ъ № 38.

Въ растворѣ $\text{CaCl}_2 + \text{MgCl}_2$: $\text{CaCl}_2 = 0.069868$ гр. CaO на L. $\text{MgCl}_2 = 0.015$ гр. CaO на L.

Общая жесткость 8.48°. CaO 6.98°. MgO 1.5°. T° воды 20.7° Ц.

Сп. видоизм. Boutron-Boudet.

6.72°

6.72°

въ средн. 6.72°

Сп. Winkler'a.

Общ. ж.: 7.1° } CaO 6.5° MgO 0.6°
7° } CaO 6.5° MgO 0.52°

Сп. Wartha-Pfeifer'a.

8.68°

MgO 1.36°

О П Ы Т Ъ № 39.

Въ растворѣ $\text{CaCl}_2 + \text{MgCl}_2$: $\text{CaCl}_2 = 0.069868$ гр. CaO на L. $\text{MgCl}_2 = 0.050$ гр. CaO на L.

$\text{CaO} = 6.98°$, $\text{MgO} = 5.0°$. Общая жесткость 11.98°. T° воды 20.2° Ц.

Сп. Faist-Knauss'a.

1:3 12.2

1:3 12.2

Кажущееся, но скоро исчезающее пресыщеніе соответственно 7.4°

Сп. видоизм. Boutron-Boudet.

1:1 14°

1:1 14°

въ средн. 14°

Съ R. №1 Winkler'a.

CaO 1:1 6.16°

1:1 6.44°

Сп. Winkler'a.

1:1 CaO 6.8

1:3 MgO 5.3

Общая жесткость 12.1°

1:1 CaO 7°

1:3 MgO 5.44

Общая жесткость 12.44°

{ CaO 6.9°

MgO 5.37°

въ средн. {

Общ. жестк. 12.27°

Сп. Wartha-Pfeifer'a.

12.32

12.32

въ средн. 12.32

MgO 3.64°

О П Ы Т Ъ № 40.

Въ растворѣ $\text{CaCl}_2 + \text{MgSO}_4$: $\text{CaCl}_2 = 0.087335$ гр. CaO на L. $\text{MgSO}_4 = 0.015$ гр. CaO на L.

$\text{CaO} = 8.7°$, $\text{MgO} = 1.5°$. Общая жесткость 10.2°. T° воды 19.9° Ц.

Сп. Faist-Knauss'a.

1:1 8.52°

1:1 8.41

1:3 8.6

1:3 8.48

въ средн. 8.5°

Сп. видоизм. Boutron-Boudet.

1:1 8.96°

1:1 8.96

въ средн. 8.96°

1:1 съ R. Winkler'a 5 88°

Сп. Winkler'a.

CaO 8.4°

MgO 0.45°

общая жесткость 8.85°

CaO 8.6°

MgO 0.375°

общая жесткость 8.975°

въ средн. 8.5° CaO

0.41° MgO

общая жесткость 8.91°

Сп. Wartha-Pfeifer'a.

10.36

10.36

въ средн. 10.36°

MgO 1.36°

О П Ы Т Ь № 41.

Въ растворѣ Са Cl₂ + Mg SO₄: Са Cl₂ = 0.087335 гр. СаО на L. Mg SO₄ = 0.050 гр. СаО на L. СаО = 8.7°. MgO = 5°. Общая жесткость 13.70. t° воды 18.8° Ц.

Сп. Faist-Knauss'a.

1:9 12.25
1:3 9.4
1:3 9.3 } въ средн. 9.230
1:1 9.0 }

Сп. видоизм. Boutron-Boudet.

1:1 10.64
1:1 10.92
въ средн. 10.780

Сп. Winkler'a.

1:1 СаО 8.4
1:1 MgO 4.65
Общая жесткость 13.05°
1:1 СаО 8.65
1:1 MgO 4.65

Сп. Wartha-Pfeifer'a.

12.88
12.88
въ средн. 12.88

Съ R. №1 Winkler'a 5.6°

Общая жесткость 13.30
въ средн. СаО 8.50
MgO 4.65°

Общая жесткость 13.15°
Съ R. № 2 временное присутствие на колич. куб. с. со- отвѣтствующихъ (4 к. с.) из- вестковой жесткости.

О П Ы Т Ь № 42.

Въ растворѣ Mg Cl₂ + Са(НСО₃)₂: Mg Cl₂ = 0.025 гр. СаО на L. Са(НСО₃)₂ = 0.05556 гр. СаО на L. СаО = 5.55. MgO = 2.5°. Общая жесткость 8.05°. Карбонатная СО₂ 59 mgr. на L. t° воды 18.4° Ц.

Сп. Faist-Knauss'a.

Общая жесткость:
1 5.41
1:1 6.0
1:3 7.6 } въ средн. 7.10
1:3 7.6 }

Сп. видоизм. Boutron-Boudet.

Общая жесткость: 6.86°
6.86
въ средн. 6.86°
съ R. №1 Winkler'a 5.04°
Постоянная жесткость: 3.22°
3.08

Сп. Winkler'a.

1:1 СаО 5.6
1:1 MgO 2.7
общ. жестк. 8.30

Карбонатная жесткость: 5.6
5.6
въ средн. 5.6

Сп. Wartha-Pfeifer'a.

По Зильберу устранимая 4.90

Общая жесткость: 7.84°

Постоянная жесткость: 3°

При опредѣленіи общей жесткости на 1.5 к. с. мѣла.

Въ растворѣ Са(НСО₃)₂ + Mg SO₄: Са(НСО₃)₂ = 0.05556 СаО на L. Mg SO₄ = 0.1 СаО на L. СаО = 5.55°. MgO = 10°. Общая жестк. 15.55°. Карбонатная жестк. 5.5. Количество СО₂ 54 mgr. на L. t° воды 18.2°.

Сп. Faist-Knauss'a.

Общая жесткость: 1:1 12.38
1:1 12.38
въ средн. 12.38°

Сп. видоизм. Boutron-Boudet.

Общая жесткость: 1:1 12.88°
1:1 12.88°
1:1 13.44°
въ общемъ 13°

Сп. Winkler'a.

Общая жесткость:
1:1 СаО 5.80
1:1 MgO 7.95°
Общая жесткость: 13.75°

Сп. Wartha-Pfeifer'a.

Карбонатная жесткость:
5.6
5.6
въ средн. 5.6°

Постоянная жестк. 1:1 12°

1:1 12.05°

въ средн. 12°

Въ среднемъ: СаО 5.85°
MgO 7.9°
общая жестк. 13.75°

Устранимая по Зильберу 5.46°

Постоянная жесткость:

1:1 СаО 2.6
1:1 MgO 10.3

Общая жесткость: 14.9°

въ средн. 10.5°

Постоянная жесткость 12.90

1:1 СаО 2.4
1:1 MgO 10.3

Постоянная жесткость 12.7°

Въ средн. СаО 2.5
MgO 10.3

вся постоянная жестк. 12.8°

О П Ы Т Ъ № 44.

Въ растворѣ $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2 + \text{Ca Cl}_2 + \text{Mg SO}_4$: $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2 = 0.02778$ гр. CaO на L. $\text{Ca Cl}_2 = 0.08733$ гр. CaO на L. $\text{Mg SO}_4 = 0.0225$ гр. CaO на L.
 Общая жесткость 1^о. Карбонатная 2.7^о. $\text{CaO} = 11.5^{\circ}$. $\text{MgO} = 2.5^{\circ}$. Количество CO_2 39 mgr. на L. ^о воды 17.6^о Ц.

Сп. Faist-Knauss'a.	Сп. видоизм. Boutron-Boudet.	Сп. Winkler'a.	Сп. Wartha-Pfeifer'a.
Общая жесткость: 1:1 12.0	Общая жесткость:	1:1 CaO 11.2	Карбонатная жесткость 2.52
1:1 12.0	1:1 11.76 ^о	1:1 MgO 2.23	2.8
въ средн. 12.0 ^о	1:1 12.32 ^о	вся общая жестк. 13.43 ^о	
	1:1 12.32 ^о	1:1 CaO 11.3	
		1:1 MgO 2.2	
		общая жесткость: 13.5 ^о	
		въ средн. CaO 11.25 ^о	
		MgO 2.2 ^о	
		Общая жесткость 13.45 ^о	
Постоянная жесткость 9.1	въ средн. 12.1 ^о	Постоянная жесткость:	Усуграпная по Зильберу 2.35 ^о
9.2		CaO 9.8	
		MgO 1.2	Общая жесткость 14.28 ^о
въ средн. 9.15 ^о	Постоянная жесткость: 10.08	вся постоянн. жестк. 11 ^о	13.72 ^о
	10.08	CaO 9.6	
		MgO 1.35 ^о	
	въ средн. 10.08 ^о	вся постоянн. жестк. 10.95 ^о	
		въ средн. постоянн. жестк.: 10.95 ^о	
		CaO 9.7 ^о	
		MgO 1.27 ^о	
		10.97 ^о	въ средн. 14 ^о

92

О П Ы Т Ъ № 45.

Въ растворѣ $\text{Ca Cl}_2 + \text{Mg SO}_4$: $\text{Ca Cl}_2 = 0.04367$ гр. CaO на L. $\text{Mg SO}_4 = 0.015$ гр. CaO на L.
 $\text{CaO} = 4.36^{\circ}$. $\text{MgO} = 1.5^{\circ}$. Общая жесткость 5.86. ^о воды 17.8^о Ц.

Сп. Faist-Knauss'a.	Сп. видоизм. Boutron-Boudet.	Сп. Winkler'a.	Сп. Wartha-Pfeifer'a.
4.34	5.18 ^о	CaO 4.4	5.6
4.31 ^о	5.18	MgO 1.05	5.6
	въ средн. 5.18	Общая жесткость 5.45 ^о	въ средн. 5.6 ^о

Въ растворѣ $\text{Ca Cl}_2 + \text{Mg SO}_4$: $\text{Ca Cl}_2 = 0.1$ гр. CaO на L. $\text{Ca Cl}_2 = 0.017467$ гр. CaO на L.
 $\text{CaO} = 1.74^{\circ}$. $\text{MgO} = 1.0^{\circ}$. Общая жесткость 11.7^о. ^о воды 19.8^о Ц.

Сп. Faist-Knauss'a.	Сп. видоизм. Boutron-Boudet.	Сп. Winkler'a.	Сп. Wartha-Pfeifer'a.
13.38 ^о	1:1 15.68	CaO 2.0 ^о	10.08 ^о
13.44 ^о	1:1 15.4	MgO 10.3 ^о	10.08 ^о
въ средн. 13.4 ^о	1:4 15.4	Общая жесткость 12.3 ^о	въ средн. 10.08 ^о
	въ средн. 15.49 ^о	CaO 2.0 ^о	
	съ R, №1 Winkler'a 1.12 ^о	MgO 10.35 ^о	
		Общая жесткость 12.3	
		въ средн. CaO 2.0 ^о	
		MgO 10.3 ^о	
		Общая жесткость 12.3	

О П Ы Т Ъ № 47.

Въ растворѣ $\text{Ca Cl}_2 + \text{Mg SO}_4$: $\text{Ca Cl}_2 = 0.017467$ гр. CaO на L. $\text{Mg SO}_4 = 0.1$ гр. CaO на L.
 $\text{CaO} = 1.7^{\circ}$. $\text{MgO} = 1.0^{\circ}$. Общая жесткость 11.7^о. ^о воды 19.8^о.

Сп. Faist-Knauss'a.	Сп. видоизм. Boutron-Boudet.	Сп. Winkler'a.	Сп. Wartha-Pfeifer'a.
1:1 12.76	1:1 12.6	CaO 2.2	10.08
1:1 12.76	1:1 13.4	MgO 9.75	10.08
въ средн. 12.76 ^о	1:1 13.4	общая жесткость 11.95 ^о	въ средн. 10.08 ^о
	въ средн. 13.1 ^о	CaO 2.1 ^о	
	съ R №1 Winkler'a 1.54 ^о	MgO 9.82 ^о	
		общая жесткость 11.92 ^о	
		въ средн. CaO 2.15 ^о	
		MgO 9.8	
		Общая жесткость 11.95 ^о	

93

О П Ы Т Ь № 51.

Вода Таврическаго пруда. Изслѣдов. 11/III 1911 г. Вѣсов. опред. на L. 0.0645 гр. CaO. 0.0655 гр. MgO. CaO = 6.4°. MgO = 9.1°. Общая ж. 15.5°. t° воды 18.2° Ц. Количество CO₂ на L. 113 mgr. Цвѣтъ мутноватый желтый

Сп. Faist-Knauss'a.	Сп. Winkler'a.	Сп. Wartha-Pfeifer'a
1:1 16.2	CaO 1:1 6.4	Карбонатная жестк. 13.44° 12.88° 12.88° въ средн. 13°
1:1 16.45°	MgO 1:1 7.8	
—	общ. жесткость 14.2°	
—	CaO 1:1 6.5	
въ средн. 16.3°	MgO 1:1 8.01°	Устраняемая по Зильберу 9.24° Общая жесткость 14.12°
—	общ. жестк. 14.51°	
—	CaO 1:1 6.5 (Об. 14.9°)	
—	MgO 1:1 8°	
—	въ средн. 1:1 CaO 6.47°	
—	1:1 MgO 7.94°	
—	Общая жестк. 14.41°	

О П Ы Т Ь № 52.

Вода таврическаго пруда послѣ 35 минутнаго кипяченія, Вѣсов. опред. на L. 0.0359 гр. CaO. 0.0436 гр. MgO. CaO = 3.6°. MgO = 6.1°. Постоянная жесткость 9.7°.

Сп. Faist-Knauss'a.	Сп. Winkler'a.	Сп. Wartha-Pfeifer'a.
1:1 11.7°	CaO 1:1 4.1°	Карбонатная жестк. 21.28° 21.1° въ средн. 21.1° У. трайман по Зильберу 16.8°
1:1 11.7	MgO 1:1 6.6°	
1:3 12°	постоянная жестк. 10.7°	
—	въ средн. CaO 4.05°	
въ средн. 11.8°	MgO 6.6°	Постоянная жестк. 10.65°
—	постоянная жестк. 10.6	
—	CaO 1:1 15.6	
—	MgO 1:1 3.6	

О П Ы Т Ь № 53.

Вода колодезная изъ Нов. Петергофа. Изслѣдов. 30/III 1911 г. Вѣсов. опред. на L. 0.1639 гр. CaO. 0.04557 MgO. CaO = 16.4°. MgO = 6.23°. Общая жесткость 22.63°. t° воды 18.8°. Количество CO₂ на L. 174 mgr.

Сп. Faist-Knauss'a.	Сп. Winkler'a.	Сп. Wartha-Pfeifer'a.
1:3 19.14°	CaO 1:1 15.6	Карбонатная жестк. 21.28° 21.1° въ средн. 21.1° У. трайман по Зильберу 16.8°
1:3 19.24°	MgO 1:1 3.75	
1:9 15.75°	общая жесткость 19.35°	
—	CaO 1:1 15.6	
—	MgO 1:1 3.6	Постоянная жестк. 10.6
—	общая жестк. 11.4°	
—	CaO 1:1 15.6	
—	MgO 1:1 3.6	

О П Ы Т Ь № 54.

Сп. Faist-Knauss'a.	Сп. Winkler'a.	Сп. Wartha-Pfeifer'a.
1:3 19.14°	CaO 1:1 15.6	Карбонатная жестк. 21.28° 21.1° въ средн. 21.1° У. трайман по Зильберу 16.8°
1:3 19.24°	MgO 1:1 3.75	
1:9 15.75°	общая жесткость 19.35°	
—	CaO 1:1 15.6	
—	MgO 1:1 3.6	Постоянная жестк. 10.6
—	общая жестк. 11.4°	
—	CaO 1:1 15.6	
—	MgO 1:1 3.6	

И С Т О Ч Н И К Ъ

Вѣсовымъ анализомъ открыто.

	48		49		50		51		52		53	
	Невская вода.	Ошница.	Алаотмическій прудъ.	Ошница.	Постоянная жестк. 31.16° CaO 6° MgO 26.16°	Ошница.	Общая жестк. CaO 6.4° MgO 9.1°	Ошница.	Постоянная жестк. 9.7° CaO 3.6° MgO 6.1°	Ошница.	Общая жестк. CaO 16.4° MgO 6.23°	Ново-Петергофскій колодець.
I. Сп. Faist-Knauss'a.												
Общая жесткость	1.18°	-0.57°	91.90	-7.5°	27.7°	-3.46°	16.3°	+0.8°	11.8°	+2.1°	19.2°	-3.4°
Постоянная жесткость	1.1°	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
II. Сп. вид. Boutron-Boudet.												
Общая жесткость	1.4°	-0.35°	92.5°	-6.9°	28°	-3.16°	16.8°	+1.3°	11.4°	+1.7°	24.2°	+1.57°
CaO	1.12°	-0.1°	19.6°	+8.6°	9.8°	+4.8°	—	—	—	—	—	—
Постоянная жесткость	1.26°	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
III. Сп. Winkler'a.												
CaO	1.0°	-0.22°	20.5°	+9.5°	5.6°	+0.6°	6.47°	+0.07	4.05°	+0.45°	15.6°	-0.8°
MgO	0.225°	-0.31	72°	-16.48°	17.8°	-8.26°	7.94°	-1.16°	6.6°	+0.5°	3.7°	-2.53
Общая жесткость	1.225°	-0.53°	92.5°	6.9°	23.4°	7.76°	14.41	-1.09°	10.65°	+0.95°	19.3°	-3.33°
Сп. Wartha-Pfeifer'a.												
Общая жесткость	1.65°	-0.07°	85.68°	-13.8°	—	—	14.12°	-1.48°	—	—	20.6°	-2°
Карбонатная жесткость	1.26°	—	64.96°	—	—	—	13°	—	—	—	21.1°	—
Устраняемая по Зильберу	—	—	61.6°	—	—	—	9.24°	—	—	—	16.8°	—

При опытахъ на природныхъ водахъ изъ мыльныхъ пробъ наиболѣе точнымъ оказался сп. в. Boutron-Boudet.

При сп. Faist-Knauss'a наибольшая ошибка — 7,5⁰ въ среднемъ же 2,9⁰.

При сп. Boutron-Boudet наибольшая ошибка—6,9⁰, въ среднемъ же 2,5⁰. При опредѣленіи СаО ошибка въ среднемъ 4,5⁰.

При сп. Winkler'a наибольшая ошибка—7,76⁰ въ среднемъ же 3,4⁰.

При сп. Wartha-Pfeifer'a наибольшая ошибка—13,8, въ среднемъ же 4,3⁰. Эта крупная ошибка получилась при анализѣ воды, имѣющей очень большую магнезіальную жесткость; кромѣ того вода эта имѣла желтый цвѣтъ, что дѣлало крайне труднымъ распознание перехода окраски метилоранжа и, такимъ образомъ, увеличивало неточность изслѣдованія.

Нами было сдѣлано нѣсколько опытовъ титровать мыльными растворами въ присутствіи СlNa въ количествѣ 5,5—11,0—22,0 мгг. на потребное для пробы количество воды (50—100—к. с. воды). Испытаніе велось на нормальныхъ растворахъ. Однако такая примѣсь не измѣнила показаній титрованныхъ мыльныхъ растворовъ.

Кромѣ того, чтобы выяснитъ не вліяетъ-ли нѣкоторыя примѣси на образованіе и стойкость пѣны, мы производили мыльныя пробы на нормальныхъ растворахъ въ присутствіи незначительныхъ количествъ пептона и крахмала. Для этого мы пользовались 1⁰/₀ р. пептона и 1⁰/₀ р. крахмала. Растворъ пептона самъ по себѣ вызываетъ пѣну, если прилить его около 1 к. с., незначительныя же количества его, какъ и крахмала, не измѣняющія замѣтно уд. в. жидкости, на образованіе и стойкость пѣны въ нашихъ опытахъ не вліяли.

Систематизированныхъ опытовъ въ этомъ направленіи мы не производили, поэтому находимъ возможныхъ ограничиться этой краткой замѣткой.

Нѣкоторыя мыльныя пробы дѣлались нами въ присутствіи нѣсколькихъ капель лакмусовой настойки, чтобы замѣтнѣе было появленіе конечной пѣны, однако при навѣскѣ къ этимъ пробамъ мы находимъ совершенно лишнимъ подобный приемъ, какъ и иную специальную окраску мыльнаго раствора или-же титруемой жидкости.

ВЫВОДЫ.

Итогируя результаты сравненія примѣненныхъ способовъ скорого опредѣленія жесткости воды, можно сдѣлать слѣдующіе выводы:

1) Сп. Wartha-Pfeifer'a является наиболѣе точнымъ изъ нихъ. Ошибки отъ этого способа не велики и мало зависятъ отъ степени и состава жесткости воды при правильномъ веденіи анализа. Однако все же замѣтно, что наличность большого количества магнезій вредно отражается на точности результата, въ особенности въ тѣхъ случаяхъ, когда не прилито въ значительномъ избыткѣ осаждающаго реактива. Поправка къ опредѣленію устраняемой жесткости, предложенная Зильберомъ, является весьма цѣннымъ улучшеніемъ этого метода. Къ недостаткамъ его нужно отнести: необходимость большого лабораторнаго навыка въ изслѣдователѣ, сложность лабораторнаго снаряженія, большое число примѣняемыхъ реактивовъ, продолжительность анализа. Тѣмъ не менѣе, въ интересахъ точности нужно признать, что изъ скорыхъ способовъ методъ Wartha-Pfeifer'a является единственнымъ надежнымъ.

2) Мыльные способы Faist-Knauss'a, вид. Boutron-Boudet, Winkler'a при извѣстномъ навѣскѣ къ нимъ даютъ вполне годные результаты для санитарной оцѣнки.

3) Сп. Winkler'a нѣсколько точнѣе остальныхъ мыльныхъ методовъ. Большимъ достоинствомъ его является возможность отдѣльнаго опредѣленія извести и магнезій. Опредѣленіе извести удается съ большей точностью, чѣмъ магнезій. Въ случаяхъ большой наличности въ изслѣдуемой водѣ солей магнезій, при пробѣ съ реактивомъ № 1 не вполне удается устранить вредное для точности результата ея вліяніе на реакцію мыла съ известковыми солями. Въ водахъ съ большимъ содержаніемъ углекислыхъ

щелочныхъ земель эта проба даетъ гораздо лучше результаты, чѣмъ другіе мыльные методы, благодаря примѣненію щелочныхъ реактивовъ. Мыльный титрованный растворъ при аккуратномъ храненіи достаточно постояненъ. Дефектомъ этого способа является большое число реактивовъ, продолжительность анализа, необходимость разведенія изслѣдуемой воды.

4) Сп. Faist-Кнаусс'а и вид. Щербаковымъ сп. Boutron-Boudet по точности результатовъ мало разнятся. Послѣдній чаще, чѣмъ первый, даетъ преувеличеніе жесткости. Испробованное мною примѣненіе при сп. вид. Boutron-Boudet реактива № 1 сп. Winkler'а, въ цѣляхъ отдѣльнаго опредѣленія известковой жесткости, даетъ вполне годные результаты. Достоинствомъ этихъ методовъ является крайняя портированность, простота и легкость выполнения. Они весьма удобны въ тѣхъ случаяхъ, когда необходимо на мѣстѣ источника ориентироваться относительно величины и состава его жесткости.

5) Сп. Wartha-Pfeifer'а весьма удобенъ въ технической практикѣ, такъ какъ его осаждающая смѣсь является прототипомъ реактивовъ, употребляемыхъ для смягченія воды. Мыльная же проба болѣе пригодна въ санитарной практикѣ, такъ какъ помимо данныхъ о наличности щелочныхъ земель, представляется возможность непосредственно судить и о годности изслѣдуемой воды для мытья съ мыломъ.

Считаю долгомъ принести мою глубокую благодарность профессору Виктору Александровичу Левашеву за предложенную тему, за многія цѣнные указанія, облегчившія мнѣ трудъ при производствѣ этой работы.

Ассистенту при кафедрѣ гигиены глубокоуважаемому Николаю Николаевичу Костямину приношу свою искреннюю признательность за доброе товарищеское отношеніе, за дѣятельную помощь словомъ и дѣломъ.

Литература.

- 1) *F. P. Treadwell*. Курсъ аналитической химіи, перев. Комаровскаго. 1908 г.
- 2) *Ohlmüller*. Анализъ воды, перев. Волжина. 1900 г.
- 3) *Lehmann*. Методы практич. гигиены. Пер. подъ ред. пр. Брусевича. 1903 г.
- 4) *А. Щербанова*. Способы санитарныхъ изслѣдованій. 1877 г.
- 5) *М. Рубнеръ*. Учебникъ гигиены. 1897 г. перев.
- 6) *Проф. В. Гемиланъ*. Руководство къ изслѣдованію воды, оценка ея пригодности и способы ея очищенія. 1906 г.
- 7) *Н. Флюгге*. Руководство къ гигиеническимъ способамъ изслѣдованія.
- 8) *Kraut*. Chem. Centralbl. 1856. 316.
- 9) *Wagner*. Zeitschr. f. an. Ch. 1872. s. 333.
- 10) *Giorgis u. Filiciani*. Chem. Centralbl. 1890, II. 488.
- 11) *Legler*. Pharm. Centralbl. 45. 585.
- 12) *Зильберъ*. Опредѣленіе устранимой, постоянной и общей жесткости природныхъ водъ. Фармацевтъ. 1899.
- 13) *Зильберъ*. Критическая оценка нѣкоторыхъ методовъ опредѣленія жесткости природныхъ водъ. Харьков. Мед. Журналъ 1910 г. № 1.
- 14) *Hundeshagen*. Ch. Z. 1894. 445.
- 15) *J. Pfeifer*. Kritische Studien über Untersuchung und Reinigung des Kesselspeisewassers. Zeitschr. f. angew. Chem. 1902. H. 9. s. 193.
- 16) *P. Mawiasky u. S. Korschun*. Ueber die Bestimmung der Härte des Wassers. Archiw. f. Hyg. b. LXI. 1907.
- 17) *Klut*. Ueber die vergleichende Härtebestimmungen im Wasser. Mitteilungen aus der Königlichen Prüfungsanstalt für Wasserversorgung und Abwässerbeseitigung zu Berlin. Dr. Schmidtman u. Dr. C. Günther.
- 18) *H. Noll*. Zeitschr. f. angew. Chemie. 1907 г. S. 1900.
- 19) *M. Mayer u. E. Kleiner*. Journal f. Gasbeleuchtung. 1907. H. 15—16. S. 317.
- 20) *Gritner*. Bestimmung des Kalkes und der Magnesia in Wasser. Zeitschr. f. angew. Chem. 1902, s. 847.
- 21) *Prof. C. Blacher*. Ueber die Untersuchung des Kesselspeisewassers und die Controle der Wasserreinigung. Rigasche Industrie-Zeitung 1902. XXIII. S. 293.
- 22) *Blacher, Koerber, Jacobi*. Die systematische Schnellanalyse der Gebrauchswässer. Zeitschr. f. angew. Chem. 1909, s. 967.
- 23) *H. Friedenthal*. Die Bestimmung der Reaction einer Flüssigkeit mit Hilfe von Indikatoren. Zeitschr. für Electrochemie. 1904, s. 113.
- 24) *Salm*. Ibidem. 1904 г. стр. 341.
- 25) *М. Дубянская*. Врачебная газета 1910 г. № 48. Способъ опредѣленія жесткости воды по Clark'у, Winkler'у и Wartha-Pfeifer'у.
- 26) Jahresberichte der Chemie, 1850, 608.
- 27) *В. Кувалдинъ*. Къ вопросу о примѣненіи мыльной пробы къ опредѣленію жесткости воды въ санитарной практикѣ. Дисс. 1896 г. Москва.
- 28) Jahresberichte der Chemie 1850. 610.
- 29) Jahresberichte der Chemie 1856. 564.
- 30) Ann. d. Chem. u. Pharm. 50. 781.
- 31) Hydrotimétrie par Boutron et Boudet. Paris.
- 32) Comment dépoter rapidement les fraudes alimentaires par F. Rothéa (Pharmaciens-Major). Paris 1910.
- 33) *Wilson*. Zeitschr. f. anal. Chem. I. 106.
- 34) *Ниркнеръ*. Руководство къ военной гигиенѣ. 1871 г.
- 35) Zeitschr. f. anal. Chemie 10. 288.

- 36) Zeitschr. f. anal. Chemie 8. 333.
 37) Журналъ хим. физ. общ. 1879 г. рефератъ.
 38) Проф. Снеорцовъ. Планы и способы санитарныхъ изслѣдованій.
 39) Cochenhausen. Beitrag zur Härtebestimmung des Wassers. J. f. pr. Chem. 88. XXXVII. 413.
 40) Zeitschr. f. anal. Chem. 90. XXIX. 399.
 41) Парнсъ. Гигиена пер. Цитовича.
 42) Bouchner. Notiz zur Härtebestimmung des Wassers mit Seifenlösung. Chem. Ztg. 92. 1954.
 43) H. Blücher. Das Wasser. Leipzig. 1900.
 44) Winkler. Bestimmung des in natürlichen Wassern enthaltenen Calciums und Magnesiums Zeitschr. f. anal. Chem. 1901, s. 82.
 45) Проф. Бруснянцъ. Руководство для практич. занятій по гигиенѣ. 1907 г. Спб.
 46) Проф. Бруснянцъ. Объ опредѣленіи солей извести и магнезиу въ питьевыхъ водахъ растворомъ мыла по сп. Winkler'a. Вѣстн. общ. гигиены 1906 г.
 47) А. Нинитинъ. Способы и приемы практич. наблюдений и изслѣдованій по гигиенѣ. 1911 г. Спб.
 48) Nothnagel. Ueber die Bestimmung des Calciums und Magnesiums bzw. der Härte im Wasser. Veröffent. aus dem Gebiete des Militär-Sanitätswesens. 1911. H. 45. IV Teil.
 49) A. Gavalowsky. Titrimetrische Härtebestimmung in Trink und Nutzwasser mittels wässriger Seifenlösung. Zeitschr. f. anal. Chem. 1902. s. 748.
 50) Prof. Blacher. Ueber die Bestimmung der Härte der Gebrauchswässer durch Titration mit Kaliumstearat und Phenolphthalein. Rigasche Industrie Zeit. 1907. 24. s. 305.
 51) Prof. Blacher. Die Controle der Wasserreinigung und des Kesselwassers. Rigasch. Ind. Zeitung. 1908. № 23.
 52) Blacher u. Jacobi. Die massanalytische Bestimmung der Erdalkalisalze durch Kaliumstearat und Phenolphthalein. Chemik. Zeit. 1908. s. 741.
 53) K. Schreiber. Die Chemische Untersuchung von Trinkwasser an der Entnahmestelle Zeitschr. f. Medizinalbeamte 1908. H. 1.
 54) F. Elsner. Die Praxis des Chemikers, 1895 г.
 55) Отто Нюлингъ. Объемный анализъ. Пер. Добросердова. 1903.
 56) Г. Вахтель. Руков. къ технич. анализу. 1887. Спб.
 57) Н. Меньшутинъ. Аналитическая химія. 1908 г.
 58) M. Lesure. Значение состава стекла въ фармацевт. практикѣ. Фармацевт. Журн. 1910 г. № 26.
 59) В. Вормсъ. О нѣкоторыхъ способ. ацидиметрии. Журн. Русск. Физ.-хим. Общ. 1896 г. стр. 432.
 60) Проф. Ф. Ф. Эрисманъ. Краткій курсъ по гигиенѣ. 1903 г.
 61) W. Prausnitz. Основы гигиены.
 62) Neugebauer. Zeitschr. f. anal. Chem. 90. XXIX. 399.
 63) P. Alessandri. Zeitschr. f. Nahrungsmittel Hyg. 88. II. 130—134.
 64) Reichardt. Zeitschr. für anal. Chemie. 7 H. 284.
 65) Clark Ann. d. Chem. u. Pharmacie 50. 608.
 66) Faist u. Knauss. Ann. d. Chem. u. Pharm. 1852, s. 781.
 67) Н. Аверниевъ. Питательныя вещества, методы ихъ анализа и ихъ фальсификаціи. Екатеринбургъ 1910 г.
 68) Grünhut. Bestimmung des Magnesiumchlorids im Wasser. Zeitschr. f. anal. Chem. 1910, s. 454.
 69) E. Murmann. Ueber die Trennung von Kalk und Magnesia. Zeitschr. f. anal. Chem. 1910.
 70) Tiemann-Gärtner. Anleitung zur Untersuchung von Wasser. 1895.
 71) Monhaupt. Chemik. Ztg. 27. 501.
 72) Prokter. Chemik. Ztg. 27. 1277.

ПОЛОЖЕНІЯ.

1. Устройство спеціального бальнеотерапевтическаго института — одна изъ наиболѣе насущныхъ надобностей врачебнаго дѣла въ Россіи, принимая во вниманіе ея обширныя лечебныя минеральныя богатства.
2. Выборъ больныхъ, дозировка грязи при болѣзняхъ центральной и периферической нервной системы нуждается въ тщательной клинической разработкѣ.
3. Сравнительная оцѣнка лечебной грязи прежде всего должна основываться на свойствахъ теплоемкости и теплопроводности.
4. Тщательное изученіе физическихъ и химическихъ свойствъ лечебной грязи, а также ея микрофлоры и — фауны имѣетъ существенное значеніе для выбора наиболѣе пригодной грязи, планомѣрнаго пользованія ею и регуляціи грязеобразования.
5. Пониженіемъ кислотности желудочнаго содержимаго при посредствѣ потогонныхъ приемовъ не достигается терапевтическій эффектъ при Superaciditas.
6. Санитарно-профилактическая дѣятельность врачей въ войсковыхъ частяхъ нуждается въ снабженіи ихъ необходимымъ лабораторнымъ снаряженіемъ.
7. Примѣрная смѣта на оборудованіе небольшой химической лабораторіи, предложенная С. Доброклонскимъ для земскаго санитарнаго врача (Врачебная газета 1910 г. № 48), весьма удобна по дешевизнѣ и достаточной полнотѣ и въ равной мѣрѣ пригодна для военно-санитарныхъ цѣлей.

CURRICULUM VITAE.

Александръ Димитріевичъ Афанасьевъ, сынъ чиновника, уроженецъ Херсонской губерніи, православнаго вѣроисповѣданія, родился въ 1879 году. Среднее образованіе получилъ въ Херсонской классической гимназій, по окончаніи которой съ серебряной медалью въ 1899 году поступилъ въ ИМПЕРАТОРСКУЮ Военно-Медицинскую Академію. По окончаніи въ ней курса наукъ со степенью лекаря съ отличіемъ, Высочайшимъ приказомъ 16 мая 1904 года опредѣленъ на службу младшимъ врачомъ 165-го пѣх. Луцкаго полка.

Въ 1906 году былъ командированъ въ Пріамурской округъ, гдѣ распорядженіемъ Окружнаго Военно-Медицинскаго Инспектора состоялъ младшимъ ординаторомъ Хабаровскаго мѣстнаго лазарета; лѣтомъ же 1907 года завѣдывалъ санитарной и хозяйственной частью отдѣленія этого лазарета на Анненскихъ минеральныхъ водахъ.

Въ 1907 году былъ прикомандированъ къ Киевскому сводному лазарету для несенія обязанностей младшаго ординатора.

Въ 1908 и 1909. году въ теченіи лечебныхъ сезоновъ состоялъ младшимъ ординаторомъ Славянской военно-санитарной станціи.

Въ 1909 году былъ прикомандированъ къ Киевскому военному госпиталю.

Въ томъ же году прикомандированъ къ ИМПЕРАТОРСКОЙ Военно-Медицинской Академіи для усовершенствованія въ медицинскихъ наукахъ, при которой сдалъ экзамены на степень доктора медицины въ 1909—1910 годахъ.

Имѣть печатные труды:

1. Къ вопросу объ измѣненіи свойствъ желудочнаго сока подъ вліяніемъ потоотдѣленія.

Военно-Медицинскій журналъ 1909 г. т. ССХХІV.

2. Къ вопросу о грязелеченіи при болѣзняхъ нервной системы.

Военно-Медицинскій Журналъ 1911 г. кн. I.

Настоящую работу подъ заглавіемъ:

3. „Сравнительная оцѣнка нѣкоторыхъ скорыхъ способовъ опредѣленія жесткости воды“ представляетъ въ качествѣ диссертации для соисканія степени доктора медицины.

БИБЛИОТЕКА
Кафедры Общей Гигиены
1-го Харьковского Медицинскаго Института

Важнѣйшія опечатки.

Страница	Строка	Напечатано	Нужно читать
5	12 сверху	объемноаналисти- ческими	объемноаналити- ческими
7	9 "	нотра	натра
8	8 "	фильтратомъ	фильтратъ
19	17 "	соовѣтствуетъ	соотвѣтствуетъ
23	9 "	къ къ нему	къ нему
41	30 "	Tismann	Tiemann
55	32 "	дестиллизированной	дестиллированной