Zb. Habenec

ХИМИЧЕСКІЕ МЕТОДЫ ИЗСЛѢДОВАНІЯ ПИТЬЕВЫХЪ И СТОЧНЫХЪ ВОДЪ.

ПРАКТИЧЕСКОЕ РУКОВОДСТВО
для врачей, слушательницъ медицинскихъ курсовъ и студентовъ.

Проф. Г. В. Хлопинъ.

Съ 58 рисунками въ текстѣ
и
1 цвѣтной таблицей.

С.-ПЕТЕРБУРГЪ.
Изданіе К. Л. Риккера.
Невскій пр., 14.
1913.

Типографія Ю. Н. Эрлихъ (влад. А. Э. Коллинсъ), Мал. Дворянская, 19.

Предисловіе.

Настоящее руководство вызвано къ жизни практической необходимостью дать моимъ слушателямъ—врачамъ и учащимся—краткое руководство для практическаго изученія курса санитарной методики. Излагая въ теченіе послѣднихъ лѣтъ кромѣ курса общей гигіены еще спеціальный курсъ методики санитарныхъ изслѣдованій, который слушателями практически изучается въ лабораторіи, я всегда затруднялся указать имъ какое-либо руководство на русскомъ языкѣ, которое соотвѣтствовало-бы, по содержанію и по системѣ изложенія, читаемому мною курсу. Отсутствіе такого руководства повело къ записыванію моего курса и, наконецъ, къ изданію слушателями его конспекта.

Видя въ этомъ обстоятельствѣ, а также и въ устныхъ заявленіяхъ слушателей настоятельную потребность въ изданіи такого курса, я попытался въ предлагаемомъ руководствѣ изложить ту часть его, которая представляетъ весьма большую важность для санитарныхъ врачей и въ то-же время при практическомъ изученіи представляетъ наибольшія трудности, а именно—химическіе методы изслѣдованія питьевыхъ и сточныхъ водъ.

Въ особой главѣ, независимо отъ описанія методовъ изслѣдованія, мною изложены главныя основанія для санитарной оцѣнки питьевой воды съ цѣлью выяснить значеніе различныхъ методовъ изслѣдованія и дать руководящія указанія для правильнаго толкованія полученныхъ аналитическихъ данныхъ и для надлежащаго использованія ихъ въ цѣляхъ санитарной экспертизы.

Чтобы дать возможность слушателямъ не только запомнить механически, но и сознательно изучить излагаемые методы, мною описанію методовъ предпослано «Введеніе въ химическій анализъ», въ которомъ изложены необходимыя для слушателей основныя химическія понятія и свѣдѣнія по объемному и вѣсовому анализу.

Съ тою-же цѣлью, при описаніи отдѣльныхъ методовъ, мною даются въ доступной формѣ объясненія химической стороны реакцій и указываются основанія для количественныхъ подсчетовъ химическихъ уравненій.

Для упрощенія вычисленій въ текстѣ даны атомные вѣса элемен-

товъ въ округленныхъ числахъ, дающихъ достаточную точность при опредѣленіи навѣсокъ для весьма слабыхъ титрованныхъ растворовъ, примѣняемыхъ при санитарномъ анализѣ водъ; вмѣстѣ съ тѣмъ для болѣе точныхъ аналитическихъ расчетовъ, напр., при вѣсовыхъ опредѣленіяхъ, въ концѣ книги приложена таблица международныхъ атомныхъ вѣсовъ, которыми занимающіеся могутъ пользоваться для самостоятельныхъ вычисленій, а также для провѣрки коэффиціентовъ, приведенныхъ въ текстѣ.

Преслѣдуя практическую цѣль—дать возможно сжатое руководство для лабораторныхъ занятій, я на основаніи многолѣтняго опыта выбралъ и изложилъ только тѣ методы, которые, являясь общепринятыми въ настоящее время, отличаются наибольшей точностью и сравнительной простотой выполненія. При этомъ, часть излагаемыхъ методовъ была подвергнута нами и нашими учениками спеціальной провѣркѣ.

Такимъ критическимъ отборомъ значительно облегчается усвоеніе методовъ, такъ какъ работающіе, пока у нихъ нѣтъ собственнаго опыта, не затрачиваютъ времени на изученіи нѣсколькихъ однородныхъ изъ многихъ методовъ, описываемыхъ въ полныхъ руководствахъ, причемъ нерѣдко методовъ или сложныхъ, или недостаточно точныхъ. Кромѣ того, такой подборъ методовъ, можетъ быть, положитъ начало объединенію химическихъ методовъ, примѣняемыхъ для санитарнаго изслѣдованія питьевыхъ и сточныхъ водъ въ русскихъ лабораторіяхъ, какъ это уже сдѣлано за границей.

Считая для краткаго практическаго руководства подробный перечень литературы излишнимъ балластомъ, я ограничился только указаніемъ важнѣйшихъ авторовъ, принимавшихъ участіе въ разработкѣ и провѣркѣ методовъ.

Руководство снабжено достаточнымъ количествомъ рисунковъ, часть которыхъ, по моей просьбѣ, сдѣлана для него ассистентомъ гигіенической лабораторіи С.-Петербургскаго Женск. Медиц. Института, д-ромъ М. П. Дубянской.

Г. Хлопинъ.

1 Августа 1912 г.
С.-Петербургъ.

Оглавленіе.

Замѣченныя опечатки.

Стран.	Строка	Напечатано.	Нужно.
5	1 снизу	$8\ H_2SO_4 + 5\ Fe(SO_4)^3$	$8\ H_2SO_4 = 5\ Fe(SO_4)^3$
59	7 „	корзину	въ корзину
67	25 „	вопроса	вопросовъ
72	18 „	соли и	соли калія и
107	14 „	$C_{19}H_{34}O_2$	$C_{18}H_{34}O_2$
119	1 сверху	0,3613	0,3623
125	18 „	$(NH_4)_2\ {}_2S_2O_8$	$(NH_4)_2S_2O_8$
135	15 „	6 HJ	HCl
162	17 „	въ очисткѣ	къ очисткѣ
176	19 снизу	розовый	въ розовый
185	19 „	кислоты	кислоты и
188	15 „	органическаго азота	органическаго углерода
193	24 „	воздушнаго сухого	воздушно-сухого
194	12 „	$KMNO_4$	$KMnO_4$

I.

Основы для санитарной оцѣнки питьевой воды.

Задачи санитарной экспертизы въ связи съ требованіями, предъявляемыми къ хорошей водѣ для питья.

Правильная, строго научная санитарная оцѣнка питьевой воды и источниковъ водоснабженія въ настоящее время представляетъ собой одну изъ самыхъ сложныхъ, если не самую сложную проблему санитарной экспертизы.

Вода для питья прежде всего должна быть свободной отъ вредныхъ соединеній и отъ болѣзнетворныхъ зародышей. Это требованіе, не нуждается въ особыхъ мотивировкахъ; оно понятно само собой. Изслѣдованіе питьевой воды на болѣзнетворные микроорганизмы и на органическіе и неорганическіе яды даетъ совершенно опредѣленный отвѣтъ въ этомъ отношеніи. Къ сожалѣнію, опытъ по изслѣдованію питьевыхъ водъ показалъ, что, направляя изслѣдованіе только не отысканіе патогенныхъ микроорганизмомъ въ водѣ, въ огромномъ большинствѣ случаевъ, получимъ отрицательный отвѣтъ. Даже во время эпидемій брюшного тифа и холеры найти возбудителей этихъ болѣзней въ питьевой водѣ удается далеко не всегда. Не вдаваясь въ обсужденіе вопроса, зависитъ ли это отъ несовершенства бактеріологической методики, или отъ того, что вода не всегда является передатчикомъ этихъ болѣзней, мы должны отмѣтить тотъ фактъ, что отрицательныя данныя изслѣдованія воды на присутствіе патогенныхъ микроорганизмовъ не даютъ никаго матеріала для характеристики воды въ другихъ отношеніяхъ. Только что сказанное относительно патогенныхъ бактерій вполнѣ приложимо и къ изслѣдованію на неорганизованные яды, напримѣръ, на свинецъ, который при нѣкоторыхъ исключительныхъ условіяхъ можетъ встрѣчаться въ водопроводной водѣ. Никто, конечно, не удовлетворится и не станетъ признавать за достаточную характеристику воды для питья, получивъ изъ лабораторіи отвѣтъ, что свинца въ присланной водѣ не найдено. Даже и болѣе общій отвѣтъ, что въ данной пробѣ воды патогенныхъ микроорганиз-

мовъ и ядовитыхъ веществъ не найдено, слишкомъ недостаточенъ самъ по себѣ и пріобрѣтаетъ значеніе только въ связи съ результатомъ изслѣдованій воды въ другихъ отношеніяхъ.

Легко себѣ представить, что вода для питья, относительно которой требуется дать санитарное заключеніе, въ моментъ взятія пробы не содержала ни патогенныхъ микроорганизмовъ, ни ядовитыхъ веществъ, но эта же самая вода въ другое время, а можетъ быть въ то же время, но въ другомъ мѣстѣ можетъ таковые микроорганизмы и яды содержать, если водоемъ подвергается загрязненію отбросами человѣческой жизни и хозяйства или фабричной дѣятельности.

Поэтому, при санитарной оцѣнкѣ воды въ обыкновенныхъ практическихъ условіяхъ экспертизы приходится давать въ огромномъ большинствѣ случаевъ заключеніе относительно того, на сколько данный источникъ можетъ подвергаться загрязненіямъ, отъ которыхъ невсегда ограждены даже ключевыя и др. грунтовыя воды (Гертнеръ).

Чтобы дать обстоятельный отвѣтъ на послѣдній вопросъ, необходимо подвергнуть не только воду, но и самый водоемъ всестороннему изслѣдованію.

Хорошая питьевая вода должна прежде всего обладать извѣстными физическими свойствами, безъ которыхъ она не можетъ вполнѣ хорошо удовлетворить своему главному назначенію—утолять жажду и пополнять потери организма въ водѣ, а именно: она должна имѣть освѣжающую температуру между 5—15° Цельзія, пріятный вкусъ, должна быть прозрачной, безцвѣтной, безъ запаха

Простое испытаніе воды нашими невооруженными органами чувствъ даетъ отвѣтъ, удовлетворяетъ ли вода большинству изъ перечисленныхъ требованій. Только температура воды въ источникѣ нуждается въ неоднократныхъ измѣреніяхъ въ различныя времена года.

Наконецъ, хорошая вода для питья должна имѣть возможно постоянный химическій составъ, мало измѣняющійся по временамъ года, и должна быть ограждена отъ загрязненія не только въ моментъ изслѣдованія, но и въ будущемъ.

Чтобы рѣшить вопросъ въ каждомъ частномъ случаѣ, удовлетворяетъ ли вода вышеуказаннымъ санитарнымъ требованіямъ, необходимо произвести всестороннее изслѣдованіе ея въ теченіе, по крайней мѣрѣ четырехъ сезоновъ года съ помощью всѣхъ извѣстныхъ въ данное время способовъ.

Наконецъ, при оцѣнкѣ источниковъ водоснабженія необходимо принимать въ расчетъ не только качество, но и количество воды.

Методы для опредѣленія другихъ свойствъ воды, напр., электропроводности, радіоактивности, пока еще не дали опытнаго матеріала для опредѣленнаго сужденія о означенія ихъ для санитарной оцѣнки воды.

Методы изслѣдованія питьевой воды.

Химическій способъ изслѣдованія.

Химическій анализъ даетъ полное представленіе о количествѣ и свойствахъ всѣхъ веществъ, взвѣшанныхъ и растворенныхъ въ данной водѣ, какъ твердыхъ, такъ и газообразныхъ, органическаго и не органическаго происхожденія.

Опредѣленіе взвѣшенныхъ веществъ даетъ количество и составъ нерастворимыхъ веществъ (мути) и указываетъ на измѣненія физическихъ свойствъ воды.

Опредѣленіе сухого или плотнаго остатка и въ немъ остающихся послѣ прокаливанія веществъ (минеральныхъ солей) даетъ общее представленіе о количествѣ содержащихся въ водѣ неорганическихъ веществъ и о степени ея минерализаціи. Эти соли по ихъ составу и количеству, въ которыхъ онѣ содержатся въ водахъ для питья, не могутъ обыкновенно оказывать какого-либо вреднаго вліянія на потребителей.

Опредѣленіе различными методами органическихъ веществъ даетъ прямыя указанія на относительную чистоту воды или ея загрязненность, а болѣе подробный анализъ органическихъ веществъ можетъ указать ихъ характеръ и происхожденіе.

Болѣе подробное изслѣдованіе минеральныхъ соединеній, растворенныхъ въ водѣ, даетъ также возможность судить о степени относительной чистоты воды, а въ нѣкоторыхъ случаяхъ и объ источникахъ загрязненія. Такими показателями загрязненія воды служатъ прежде всего амміачныя соединенія, соли азотистой и азотной кислоты, особенно если эти соединенія имѣются въ питьевой водѣ одновременно.

Какъ выяснилось на основаніи многочисленныхъ анализовъ природныхъ водъ небольшія количества амміачныхъ соединеній могутъ встрѣчаться даже и въ водахъ такихъ водоемовъ, возможность загрязненія которыхъ продуктами распада азотосодержащихъ соединеній съ поверхности земли совершенно исключается; таковы, напримѣръ, воды глубокихъ колодцевъ и даже нѣкоторыхъ ключей. По этой причинѣ присутствіе ничтожныхъ количествъ амміачныхъ соединеній само по себѣ въ настоящее время не считается особенно дурнымъ признакомъ. Не смотря на это, Спетъ пытается выработать новый способъ для сужденія о загрязненности воды на основаніи прироста амміачныхъ солей въ водѣ при храненіи (1911 г.).

Дѣло существенно мѣняется, если одновременно съ амміачными соединеніями питьевая вода содержитъ также и азотистыя соединенія, которыя считаются показателемъ несомнѣннаго загрязненія воды разлагающимися подозрительными азотистыми органическими соединеніями, при чемъ разложеніе послѣднихъ представляетъ собой не

только чисто химическій процессъ окисленія на счетъ кислорода воздуха и кислорода, растворенного въ водѣ, но и процессъ біологическій, совершающійся вслѣдствіе жизнедѣятельности нитрифицирующихъ и денитрифицирующихъ микроорганизмовъ (Виноградскій, Маассенъ).

Совмѣстное присутствіе амміачныхъ соединеній и азотистокислыхъ солей обыкновенно наблюдается въ очень загрязненныхъ грунтовыхъ водахъ: напримѣръ, изъ 33 колодцевъ Москвы присутствіе азотистокислыхъ солей было найдено въ 21; изъ 27 городскихъ колодцевъ г. Перми соли азотистой кислоты были обнаружены въ 21; изъ 204 колодцевъ г. Москвы, изслѣдованныхъ въ послѣднее время, только въ 5 не было найдено вмѣстѣ съ амміачными соединеніями солей азотистой кислоты, и вода этихъ колодцевъ по своимъ физическимъ свойствамъ и составу скорѣе походила на настой нечистотъ, чѣмъ на питьевую воду (Орловъ).

Присутствіе въ водѣ для питья соединеній даже одной азотистой кислоты уже въ высокой мѣрѣ дѣлаетъ изслѣдуемую воду подозрительной съ точки зрѣнія ея загрязненности и требуетъ очень внимательнаго обслѣдованія источника.

Если въ водѣ содержатся соли азотной кислоты при отсутствіи солей азотистой кислоты и при ничтожныхъ количествахъ амміачныхъ солей или при отсутствіи послѣднихъ, то соли азотной кислоты сами по себѣ могутъ и не указывать на загрязненіе воды подозрительными веществами; окончательное сужденіе зависитъ отъ того, откуда могли попасть эти соединенія въ питьевую воду: образовались ли они въ самой водѣ или въ непосредственной близости отъ источника вслѣдствіе разложенія органическихъ веществъ, напримѣръ, изъ загрязненной человѣческими изверженіями и отбросами почвы; или же азотнокислыя соли принесены въ водоемъ издалека, какъ это имѣетъ, мѣсто въ нѣкоторыхъ артезіанскихъ водахъ; въ послѣднемъ случаѣ онѣ указываютъ на загрязненіе водоема въ давно прошедшемъ времени (Щербаковъ).

Только въ тѣхъ случаяхъ, когда вмѣстѣ съ солями азотной кислоты будутъ найдены также соли азотистой кислоты и болѣе или менѣе значительныя количества амміачныхъ соединеній имѣются основанія считать происхожденіе азотнокислыхъ соединеній подозрительнымъ въ санитарномъ отношеніи. Такая комбинація обыкновенно и встрѣчается въ водахъ загрязненныхъ колодцевъ.

Такимъ образомъ, опредѣленіе амміачныхъ, азотистыхъ и азотнокислыхъ соединеній даетъ весьма цѣнныя указанія какъ относительно чистоты воды, такъ и относительно энергіи, съ какой идутъ въ водѣ окислительные процессы, процессы самоочищенія воды отъ загрязняющихъ веществъ.

Въ нѣкоторыхъ случаяхъ могутъ служить показателями загрязненія также соли фосфорной кислоты, которыя содержатся въ мочѣ, и сѣроводородъ. Послѣдній однако иногда встрѣчается въ грунтовыхъ водахъ и происходитъ изъ минеральныхъ сѣрнистыхъ соединеній, напр. колчедановъ.

Далѣе опредѣленіе количества хлористыхъ соединеній даетъ непосредственныя указанія на пригодность воды, такъ какъ уже при содержаніи 0,3 грамм. поваренной соли въ литрѣ воды придаетъ ей слабо соленый вкусъ, а 0,77 грм. хлористаго магнія дѣлаетъ воду явственно горькой (Рубнеръ). Въ комбинаціи съ другими солями, находящимися въ питьевой водѣ, поваренная соль дѣлается съ трудомъ замѣтной на вкусъ, начиная съ 0,5 грамм. въ литрѣ, между тѣмъ какъ при содержаніи этого же количества соли дестиллированная вода имѣетъ уже явственно соленый вкусъ (Фишеръ).

Кромѣ того хлориды при извѣстныхъ условіяхъ могутъ служитъ также и показателемъ загрязненія воды, если вода не солончаковаго происхожденія.

Затѣмъ, опредѣленіе растворенныхъ въ водѣ основаній даетъ также совершенно опредѣленныя указанія относительно качествъ воды. Количество въ водѣ солей щелочноземельныхъ металловъ— кальція и магнія опредѣляетъ жесткость воды, а слѣдовательно указываетъ на то, насколько данная вода будетъ пріятна населенію, выгодна для него и пригодна для техническихъ цѣлей.

Опредѣленіе соединеній желѣза не рѣдко служитъ крайне существеннымъ указаніемъ, что данный источникъ не вполнѣ пригоденъ для водоснабженія, такъ какъ достаточно уже 1,5 млгрм. желѣза (Fe) въ литрѣ воды, чтобы испортить вкусъ воды, а иногда и прозрачность и сдѣлать безусловно необходимымъ устройство спеціальныхъ техническихъ сооруженій для удаленія этихъ соединеній изъ воды съ послѣдующей фильтраціей для удаленія мути, состоящей изъ выпавшей окиси желѣза.

Кромѣ того желѣзистыя воды даютъ особо благопріятныя условія для пышнаго развитія т. н. желѣзистыхъ бактерій, что ведетъ иногда къ закупориванію водопроводныхъ трубъ.

Какъ было сказано, химическій анализъ даетъ также возможность открыть въ водѣ и ядовитыя вещества, которыя большею частью попадаютъ въ водоемы съ фабрикъ и заводовъ (мышьякъ, хромъ).

Наконецъ, опредѣленіе растворенныхъ въ водѣ газовъ даетъ также весьма цѣнныя указанія на относительную чистоту воды и вмѣстѣ съ тѣмъ характиризуетъ тѣ условія, при которыхъ протекаютъ химическіе процессы и біологическая жизнь въ водѣ. Такъ измѣненія въ количествахъ растворенного въ водѣ кислорода и скорость исчезновенія его изъ воды въ замкнутыхъ сосудахъ, вмѣстѣ съ другими показателями загрязненія и очищенія воды, даютъ цѣнныя данныя для санитарной оцѣнки воды.

«Показатель измѣняемости кислорода», предложенный для санитарной оцѣнки Леви въ 1885 г., въ послѣдніе годы введенъ вновь въ санитарную практику подъ названіемъ «Die Methode der Sauerstoffszehrung» нѣмецкими авторами (Спитта, 1902 г. и др.).

Въ дополненіе къ качественной характеристикѣ результатовъ химическаго анализа необходимо коснуться также «количественныхъ нормъ» и ихъ значенія при санитарной оцѣнкѣ воды, производимой на основаніи результатовъ химическаго анализа.

Уже давно миновало то время, когда такая оцѣнка производилась по извѣстному шаблону, опираясь на общія догматическія нормы, установленныя международными конгресами, или отдѣльными авторитетами.

Въ настоящее время необходимо признать, что естественныя условія, въ которыхъ находятся источники водоснабженія, составъ и свойства ихъ водъ находятся настолько въ тѣсной зависимости отъ временныхъ и мѣстныхъ условій, что примѣненіе для санитарной оцѣнки ихъ однообразныхъ количественныхъ нормъ совершенно невозможно; такая санитарная оцѣнка можетъ повлечь за собой грубыя ошибки и дать несоотвѣтствующіе реальнымъ условіямъ выводы относительно санитарныхъ достоинствъ питьевыхъ водъ. Слѣпо придерживаясь количественныхъ нормъ, можно цѣлые обширные раіоны, оставить безъ водоснабженія, такъ какъ имѣющіяся въ нихъ питьевыя воды не будутъ удовлетворять установленнымъ санитарнымъ нормамъ въ томъ или иномъ отношеніи.

Слѣдовательно, при санитарной оцѣнкѣ воды кромѣ установленныхъ гигіенической наукой вышеприведенныхъ общихъ требованій, которымъ должна удовлетворять питьевая вода, необходимо также принимать во вниманіе мѣстныя условія, свойства естественныхъ запасовъ питьевыхъ водъ и ихъ составъ.

Вліяніе послѣднихъ причинъ можно усмотрѣть и въ старыхъ количественныхъ нормахъ, если сравнить, напримѣръ, нормы химическаго состава, установленныя для санитарной оцѣнки воды на Европейскомъ континентѣ и въ Англіи.

	Миллиграммы на литръ.	
	Брюссельская комиссія 1903 г.	Нормы Паркса.
Плотный остатокъ	500	858
Органическихъ веществъ	50	22
Ангидрида сѣрной кислоты	—	111,5
Хлора	2—8	87
Амміака	Не должно быть.	
Азотистой кислоты	Не должно быть.	

Такимъ образомъ удовлетворяющія своимъ санитарнымъ нормамъ питьевыя воды Англіи по нормамъ континента должны были бы быть признаны неудовлетворительными по слишкомъ большому вѣсу

плотнаго остатка и очень большому содержанію хлора и сѣрной кислоты. Наоборотъ, по содержанію органическихъ веществъ континентальныя воды, удовлетворяя нормамъ континента, были бы забракованы въ Англіи, какъ содержащія слишкомъ много органическихъ веществъ [1]).

Вѣроятная причина указанныхъ различій заключается въ томъ, что за типичныя воды для установленія англійскихъ нормъ Парксу служили жесткія грунтовыя воды, содержащія значительныя количества гипса, которыя обыкновенно содержатъ въ растворѣ относительно много солей и сравнительно меньше органическихъ веществъ, чѣмъ воды, получаемыя изъ другихъ геологическихъ напластованій. Нѣсколько иныя воды были приняты за типичныя Брюссельскимъ конгрессомъ.

Возьмемъ далѣе для примѣра еще нормы, установленныя въ 1885 г. для Франціи высшимъ французскимъ санитарнымъ учрежденіемъ (Comité Consultatif de France):

Миллиграммы на литръ.

	Вода чистая.	Допустимая.	Подозрительная.	Плохая.
Хлора	менѣе 15	менѣе 40	50—100	болѣе 100
Сѣрнаго ангидр. .	2—5	5—30	болѣе 30	» 50
Орган. веществъ .	15	менѣе 40	40—70	» 100°
Жесткость общая	5—15° фр.	15—20°	болѣе 30°	» 100
» послѣ кипяченія . . .	2—5	5—12	12—18	» 30

Очевидно, что вода, признанная вполнѣ удовлетворительною въ санитарномъ отношеніи на основаніи вышеприведенныхъ нормъ Брюссельскаго конгресса и нормъ Паркса, должна быть признана «водой не чистой» и даже «подозрительной» по французскимъ нормамъ.

Изъ приведенныхъ данныхъ видно, что механическое сопоставленіе результатовъ санитарно-химическаго анализа съ тѣми или иными нормами, какъ это, къ сожалѣнію, еще продолжаетъ практиковаться многими лабораторіями, не выдерживаетъ научной критики и можетъ дать въ нѣкоторыхъ случаяхъ крайне печальныя практическія слѣдствія, особенно въ тѣхъ, когда заключеніе дается только на основаніи анализа пробъ воды, присланныхъ для изслѣдованія въ лабораторію, и когда лицо, дающее заключеніе, не имѣетъ обстоятельныхъ свѣдѣній о самомъ источникѣ и другихъ мѣстныхъ условіяхъ.

Въ настоящее время во многихъ случаяхъ вышеприведенныя количественныя нормы слѣдуетъ признать не нормами, а скорѣе идеаломъ, къ которому необходимо стремиться при изысканіяхъ источника для водоснабженія, но который на практикѣ можетъ быть достигнутъ далеко не всегда.

---

[1]) Для пересчета на кислородъ вѣсъ органическихъ веществъ дѣлится на 20, а на марганцевокаліевую соль—на 5,

Мы лично полагаемъ, однако, что при дальнѣйшемъ накопленіи фактическихъ свѣдѣній относительно химическаго состава водъ различныхъ категорій источниковъ и въ различныхъ мѣстностяхъ можетъ явиться со временемъ возможность установить менѣе схематическія нормы для санитарной оцѣнки питьевыхъ водъ, чѣмъ существующія, напримѣръ, по категоріямъ источниковъ и для сравнительно небольшихъ территорій. Пояснимъ нашу мысль примѣромъ. Положимъ, что химическое изслѣдованіе рѣчныхъ водъ въ данной мѣстности показало, что въ нихъ содержится сравнительно много органическихъ веществъ, значительно больше, чѣмъ это допускается установленными нормами, но въ другихъ отношеніяхъ эти воды удовлетворительны. Было бы въ высшей степени не научно на этомъ основаніи забраковать такую воду, если лучшаго источника для водоснабженія не имѣется и если эти органическія вещества неподозрительнаго происхожденія. Единственно къ чему слѣдуетъ стремиться въ этихъ случаяхъ, это къ тому, чтобы изъ такого типа водъ, при прочихъ равныхъ условіяхъ, была взята для водоснабженія вода съ наименьшимъ содержаніемъ органическихъ веществъ сравнительно съ водами той же мѣстности и той же категоріи источниковъ.

Совершенно то же самое имѣетъ мѣсто и по отношенію къ жесткости воды. Существуютъ цѣлые обширные раіоны, въ которыхъ единственными источниками для водоснабженія могутъ служить водоемы съ очень жесткой водой, и въ такихъ мѣстностяхъ невозможно найти воды, которая удовлетворяла бы допустимымъ нормамъ жесткости (15—20 град. нѣм.). Проф. Леманъ указываетъ на Вюрцбургъ, который снабженъ водой очень жесткой, имѣющей общую жесткость болѣе 30 нѣмецкихъ градусовъ. То же самое имѣетъ мѣсто въ г. Юрьевѣ-Дерптѣ, въ нѣкот. мѣстностяхъ побережья Каспійскаго моря и Закаспійской области (Арнольдовъ), гдѣ пользуются жесткой водой за неимѣніемъ болѣе мягкой воды. Если населеніе привыкло пить жесткую воду, то оно при устройствѣ водопровода съ жесткой водой не будетъ высказывать неудовольствій; наоборотъ, если населеніе привыкло къ мягкой водѣ, то необходимо и для водопровода изыскать воду наименѣе жесткую, какая имѣется въ данной мѣстности, при вполнѣ хорошихъ другихъ качествахъ, во избѣжаніе неудовольствій со стороны потребителей. Хорошей иллюстраціей послѣдней мысли можетъ служить водопроводъ въ г. Самарѣ, питающійся очень жесткой колодезной водой (болѣе 30 нѣм. град.), изъ котораго много лѣтъ только поливали улицы и тушили пожары, такъ какъ населеніе отказывалось пить такую жесткую воду, привыкнувъ къ мягкой водѣ изъ р. Волги.

Наконецъ, слѣдуетъ упомянуть также объ огромныхъ пространствахъ нашихъ степей, въ которыхъ источники содержатъ воду съ

большимъ содержаніемъ поваренной соли, такъ какъ здѣсь вода берется изъ солончаковой почвы. Для подобныхъ раіоновъ должны быть установлены свои нормы химическаго состава, на что имѣются указанія въ старой и новѣйшей гигіенической литературѣ (Арнольдовъ).

Еще болѣе шатко стоятъ бактеріологическія количественныя нормы для санитарной оцѣнки питьевой воды.

Предложенная въ началѣ норма въ 50—60 колоній въ одномъ кб. снт. воды (Люббертъ) скоро была увеличена до 50 — 150 (Плягге и Проскауеръ), затѣмъ до 300 (Кохъ и др.) и даже до 1000 колоній въ 1 кб. снт. (Пфейферъ).

Несмотря на это Микель далъ слѣдующую классификацію водъ для питья на основаніи количества содержащихся въ ней микроорганизмовъ:

Схема Микеля.

При содержаніи:

отъ	0	до	10	колоній	въ	1	куб.	снт.	вода	чрезвычайно чистая
»	10	»	100	»	»	1	»	»	»	весьма »
»	100	»	1000	»	»	1	»	»	»	чистая
»	1000	»	10000	«	»	1	»	»	»	посредственная
»	10000	»	100000	»	»	1	»	»	»	нечистая
болѣе			100000	»	»	1	»	»	»	весьма нечистая

На крайнюю шаткость данныхъ, которыя даетъ бактеріологическій количественный анализъ для санитарной оцѣнки питьевыхъ водъ различныхъ родовъ источниковъ, напримѣръ, рѣкъ и колодцевъ, нами было указано еще въ 1889 г. и затѣмъ въ 1896 г., въ періодъ увлеченія этимъ способомъ. Въ настоящее время такая точка зрѣнія на эти нормы раздѣляется большинствомъ авторитетныхъ гигіенистовъ. Рубнеръ, напримѣръ, отмѣчаетъ (1907 г.), что не только невозможно дать предѣльной нормы количества бактерій общаго значенія для всѣхъ категорій водъ, но что этого иногда нельзя сдѣлать и для водъ одного и того же происхожденія; напримѣръ, для водъ изъ насосныхъ колодцевъ нѣтъ возможности установить подобныя предѣльныя нормы.

Изъ всего вышеизложеннаго слѣдуетъ, что въ настоящее время какъ химическія, такъ и бактеріологическія количественныя нормы утратили свое прежнее догматическое и общее значеніе.

Можно ли, однако, на практикѣ при санитарной оцѣнкѣ воды обходиться совершенно безъ количественныхъ нормъ.

Санитарная практика показываетъ, что давать заключенія о достоинствахъ питьевой воды на основаніи данныхъ химическаго анализа, совершенно откинувъ изъ соображеній количественныя нормы, крайне трудно, почти совершенно невозможно, не впадая въ субъективизмъ и произволъ.

Тиманъ и Гертнеръ пишутъ, что такія «нормы или цифры для сравненія» для аналитика необходимы («für den Analytiker, welcher ein Urtheil über die relative Reincheit eines Wassers abgeben soll, gleichwol unentbehrlich), такъ какъ онѣ облегчаютъ составить представленіе о «чистой» природной водѣ и даютъ возможность констатировать загрязненіе источника.

Только послѣднимъ обстоятельствомъ и можно объяснить существованіе подобныхъ нормъ, несмотря на отрицательное къ нимъ отношеніе въ принципѣ почти всѣхъ гигіенистовъ.

Такъ союзъ швейцарскихъ химиковъ установилъ слѣдующія нормы для оцѣнки питьевой воды: вода не должна содержать живыхъ инфузорій и болѣе 150 колоній бактерій въ 1 кб. снт. Вода не должна содержать въ литрѣ:

Сухого остатка	болѣе 500 млгр.
Органическихъ веществъ	» 50 »
Амміака	только слѣды
Азотной кислоты	болѣе 20 млгр.
Хлора	» 20 »

Не безынтересно отмѣтить, что въ нѣсколько болѣе позднемъ изданіи руководства для швейцарскихъ санитарныхъ лабораторій (1899 г.) уже совершенно не нормируется количество бактерій.

Въ послѣднемъ руководствѣ указывается, однако, такой способъ пользованія химическими количественными нормами, который въ значительной степени гарантируетъ отъ ошибокъ въ экспертизѣ и очень близко стоитъ къ развиваемой нами «районной» точкѣ зрѣнія на подобныя нормы. Онъ рекомендуетъ результаты химическаго изслѣдованія «прежде всего сравнивать съ результатами изслѣдованія такихъ питьевыхъ водъ данной мѣстности, которыя на основаніи повторныхъ изслѣдованій оказались самыми чистыми и имѣющими наиболѣе постоянный составъ». Принимая же во вниманіе, что въ Швейцаріи питьевыя воды во многихъ мѣстностяхъ изслѣдованы подробно, что вся страна изучена прекрасно въ гидрологическихъ и другихъ отношеніяхъ, принимая наконецъ, во вниманіе малую площадь этой страны сравнительно съ Россіей, все это вмѣстѣ взятое отнимаетъ отъ швейцаскихъ нормъ ихъ схематичность и придаетъ имъ тотъ характеръ мѣстныхъ, пораіонныхъ нормъ, о которыхъ мы говоримъ.

Леманъ приводитъ предѣльныя цифры Тимана и Гертнера, съ которыми и рекомендуетъ сравнивать полученные при анализѣ результаты, оговариваясь, что эти предѣльныя цифры нельзя понимать въ томъ смыслѣ, что всякая вода, содержащая въ растворѣ меньшія количества, хороша, а большія—дурна.

По Тиману и Гертнеру, въ одномъ литрѣ хорошей воды для питья содержится обыкновенно не болѣе:

Сухого остатка	500 мгрм.	
Органическихъ веществъ .	40— 50 »	(8—10 марганц. каліевой соли)
Окиси кальція и магнія . .	180—200 »	или 20 нѣм. град.
Хлора	20— 30 »	
Сѣрной кислоты (SO_3) . .	80—100 »	
Азотной » (N_2O_5) . .	5 — 15 »	
Амміака	Крайне ничтожные слѣды, т. е. едва замѣтная реакція въ несконцентрированной водѣ.	
Азотистой кислоты		

Флюгге, который дальше всѣхъ гигіенистовъ ушелъ въ отрицаніи всякихъ нормъ и даже значенія научныхъ способовъ изслѣдованія воды, тѣмъ не менѣе, въ своемъ учебникѣ (1897 г.) нормируетъ жесткость по Тиману и Гертнеру—200 мгр. на литръ, нормируетъ также количество свинца—0,05 мгр. на литръ.

С. В. Шидловскій въ 1881 г. (въ своей диссертаціи), предлагалъ для солевого состава питьевыхъ водъ установить физіологическія или фармакологическія количественныя нормы.

Рубнеръ, который относится къ существующимъ нормамъ отрицательно, въ послѣднемъ изданіи своего руководства по гигіенѣ, тѣмъ не менѣе, приводитъ количественныя нормы Рейхардта съ тою цѣлью, чтобы дать нѣкоторыя точки опоры для оцѣнки питьевой воды, хотя и не признаетъ за этими нормами общаго значенія.

Нормы Рейхардта:

Сухого остатка	100—500	мгрм. на литръ
Извести	100—200	» » »
Азотной кислоты	4	» » »
Органическихъ веществъ	10 — 50	» » »
Хлора.	2 — 8	» » »
Сѣрной кислоты	2 — 60	» » »

То же дѣлаютъ Эрисманъ и Праусницъ.

Ожье и Бонжанъ, относясь также отрицательно къ нормамъ, установленнымъ брюссельскимъ конгрессомъ и французскимъ Comité Consultatif d'Hygiène de Françe, какъ къ догмѣ, точно фиксирующей предѣлы, которыхъ преступить нельзя, тѣмъ не менѣе указываетъ, что «хорошія питьевыя воды содержатъ отъ 200—250 мгр. известковыхъ солей».

Такимъ образомъ, всѣ цитированные авторы, отрицая количественныя нормы въ принципѣ, въ большей или меньшей степени принимаютъ ихъ въ соображеніе, когда переходятъ къ практической санитарной оцѣнкѣ воды.

Микробіологическіе способы изслѣдованія воды.

Весьма существенное значеніе имѣютъ далѣе также микробіологическіе способы изслѣдованія воды, которые въ извѣстныхъ слу-

чаяхъ дополняютъ данныя, полученныя физико-химическимъ способомъ; въ другихъ, даютъ новыя точки опоры для санитарной оцѣнки воды. Біологическіе способы изслѣдованія распадаются на двѣ группы: на бактеріологическій способъ и на біологическій (микроскопическій).

Бактеріологическій способъ.

Бактеріологическое изслѣдованіе воды въ санитарныхъ цѣляхъ въ настоящее время примѣняется въ двухъ родахъ: въ формѣ количественнаго анализа, то есть опредѣленія числа микроорганизмовъ въ единицѣ объема изслѣдуемой воды (въ 1 кб. снт.) и въ видѣ качественнаго анализа, то есть опредѣленія родовъ и видовъ встрѣчающихся въ водѣ бактеріальныхъ формъ.

Опредѣленіе числа микроорганизмовъ въ нѣкоторыхъ случаяхъ даетъ извѣстную характеристику изслѣдованной воды съ точки зрѣнія ея относительной чистоты и особенно примѣнимо въ тѣхъ случаяхъ, когда идетъ рѣчь о сравнительной оцѣнкѣ воды одного и того же водоема, но въ разное время или въ разныхъ частяхъ его, напримѣръ, при изслѣдованіи воды рѣкъ выше источниковъ загрязненія и ниже ихъ; при изслѣдованіи въ разныя времена года. При такихъ условіяхъ число бактерій иногда даетъ болѣе рѣзкія указанія на ходъ загрязненія или самоочищенія воды, чѣмъ химическій анализъ.

Прекрасной иллюстраціей сказаннаго могутъ служить слѣдующія среднія данныя сравнительнаго изслѣдованія воды р. Сены за періодъ времени съ 1887 по 1893 г., включительно:

	Число бактерій.	Кислорода для окисл. орган. вещ.	Количество раствор. въ водѣ кислор.
Выше Парижа	50254	2,5 мгрм.	10,7 мгрм.
Въ чертѣ Парижа . . .	61209	2,7 »	10,6 »
Ниже Парижа	168762	2,4 »	10,0 »

Химическіе показатели загрязненія здѣсь дали правильныя, но небольшія измѣненія въ загрязненіи воды, число же бактерій возрасло болѣе, чѣмъ въ три раза.

Ненадежныя данныя для сравненія получаются при опредѣленіи числа микроорганизмовъ въ колодцахъ, въ водѣ которыхъ число микроорганизмовъ въ теченіе короткихъ сроковъ измѣняется въ широкихъ предѣлахъ. Напримѣръ, въ одномъ и томъ же колодцѣ было найдено 21 іюля 80 колоній, а 29 іюля того же года 10.000 колоній въ 1 кб. снт. (Бухнеръ). Въ нѣкоторыхъ случаяхъ число бактерій въ колодезныхъ водахъ совершенно не соотвѣтствуетъ свойствамъ воды: въ колодцахъ съ безуперечной водой нами было найдено стъ 1500—19000 кол. въ 1 кб. снт., а въ загрязненныхъ колодцахъ вдвое,

втрое меньше (Хлопинъ). Гертнеръ въ водѣ одного колодца съ безупречной водой нашелъ 50625 кол. въ 1 кб. снт.

Опредѣленіе числа микроорганизмовъ даетъ крайне мало указаній на источникъ и на характеръ загрязненія.

Сравнивать между собой по ихъ достоинствамъ различные водоемы, напримѣръ, колодцы съ рѣками, рѣки съ озерами и т. д., основываясь на данныхъ счета бактерій, слѣдуетъ избѣгать, или дѣлать это съ величайшей осторожностью и только имѣя въ рукахъ результаты изслѣдованія тѣхъ же образцовъ воды всѣми другими способами.

Качественный бактеріологическій анализъ въ свою очередь можетъ преслѣдовать двѣ цѣли. Онъ можетъ производиться или въ видѣ полнаго бактеріологическаго анализа, то есть, опредѣленія всѣхъ видовъ микроорганизмовъ, какіе только выростаютъ на нашихъ искусственныхъ питательныхъ средахъ, или же направляться только на открытіе нѣкоторыхъ микроорганизмовъ, представляющихъ особый интересъ въ санитарномъ отношеніи для оцѣнки питьевой воды.

Полный бактеріологическій качественный анализъ въ санитарной практикѣ примѣняется очень рѣдко, такъ какъ получаемые съ его помощью результаты по большей части не оправдываютъ затраченнаго на изслѣдованіе труда и времени. Громадное большинство водныхъ бактерій принадлежитъ къ невиннымъ сапрофитамъ, встрѣчающимся въ водахъ самыхъ разнообразныхъ по ихъ чистотѣ и доброкачественности и потому рѣдко даютъ какія либо новыя точки опоры для санитарной оцѣнки. Такого рода изслѣдованія въ настоящее время представляютъ преимущественно теоретическій научный интересъ и при санитарныхъ изслѣдованіяхъ воды примѣняются только для полноты картины.

Предложеніе Коха судить о качествѣ воды по числу разжижающихъ желатину колоній въ настоящее время совершенно оставлено, когда оказалось, что наиболѣе вредные микроорганизмы, какъ напримѣръ, брюшнотифозная палочка, или подозрительные, напримѣръ, группа кишечной палочки, желатины не разжижаютъ.

Точно также мало обосновано предложеніе ботаника Мигули судить о качествѣ воды по количеству встрѣчающихся въ ней различныхъ видовъ микроорганизмовъ, такъ какъ разнообразіе бактеріальной флоры не всегда обусловливается меньшей чистотой водоема или его загрязненіемъ (Мецъ).

Кромѣ того, пользуясь обычной методикой качественнаго бактеріологическаго анализа, въ настоящее время мы и не можемъ имѣть никакой надежды опредѣлить всѣ находящіеся въ водѣ виды микроорганизовъ, а только болѣе или менѣе значительную ихъ часть. По этой причинѣ какъ бы тщательно не былъ произведенъ анализъ микроорганизмовъ, выросшихъ на нашихъ употребительныхъ пи-

тательныхъ средахъ: бульонѣ, желатинѣ и агаръ-агарѣ, отъ опредѣленія ускользнутъ цѣлыя группы микроорганизмовъ, напримѣръ, всѣ анеробныя микробы, микробы, вызывающіе нитрификацію, и многіе другіе.

Значительно практичнѣе при санитарной оцѣнкѣ воды направить качественное бактеріологическое изслѣдованіе только на извѣстные виды микроорганизмовъ, значеніе которыхъ для оцѣнки качествъ воды опредѣленно выяснено. Въ такомъ случаѣ задача изслѣдователя значительно облегчается, хотя вслѣдствіе несовершенствъ самой методики и въ этомъ направленіи наши изслѣдованія ограничены пока очень узкими предѣлами.

Въ первую очередь при качественномъ санитарномъ изслѣдованіи должно быть поставлено отыскиваніе въ водѣ такихъ бактерій, которыя служатъ опредѣленными и признанными показателями загрязненія водоема человѣческими изверженіями, то есть, на указателей, такъ называемаго, фекальнаго загрязненія.

Послѣ довольно продолжительнаго разногласія относительнаго того слѣдуетъ ли признать кишечную палочку, обычнаго обитателя кишечника и экскрементовъ здоровыхъ людей и животныхъ, на столько распространенной въ природѣ и въ водоемахъ, что ее можно найти всегда даже и въ самыхъ чистыхъ водахъ (Флюгге, Вейсенфельдъ), въ настоящее время какъ бактеріологи, такъ и гигіенисты пришли къ убѣжденію, что эту палочку нельзя считать вездѣсущей; въ безупречно чистыхъ водахъ она встрѣчается только какъ исключеніе и можетъ быть обнаружена только въ очень большихъ объемахъ изслѣдуемой воды. (Дунбаръ, Кайзеръ, Фрейденрейхъ и др.). Въ виду послѣдняго, слѣдуетъ признать, что присутствіе кишечной палочки въ питьевой водѣ служитъ показателемъ фекальнаго загрязненія ея, но только въ томъ случаѣ, если результаты общаго анализа не противорѣчатъ этому выводу (Бонжанъ).

Проф. Эйкманъ 1904 г. предложилъ простой и изящный способъ для изслѣдованія воды на фекальное загрязненіе, основанный на томъ, что кишечная палочка и родственные ей микроорганизмы, обладаютъ способностью вызывать броженіе въ средѣ, содержащей виноградный сахаръ, при сравнительно высокой температурѣ въ 46° Ц.

Этимъ принципомъ, предложеннымъ впервые Роде, удается выдѣлить группу кишечной палочки отъ другихъ водныхъ сапрофитовъ; затѣмъ въ дальнѣйшемъ необходимо посѣвами на избирательныхъ средахъ и изученіемъ свойствъ выдѣленныхъ колоній убѣдиться, имѣемъ ли мы дѣло съ истинной, типичной кишечной палочкой (B. coli communis). За типичную кишечную палочку признается палочка:

а) морфологически соотвѣтствующая B. coli,

б) обладающая подвижностью, хотя и мало выраженной,

в) не окрашивающаяся по способу Грамма,

г) не разжижающая желатину,

д) свертывающая молоко,

е) образующая индолъ при опредѣленіи его реактивомъ Эрлиха,

ж) вызывающая броженіе съ образованіемъ газа и кислоты:

1) лактозы,

2) виноградного сахара,

3) маннита.

Выпаденіе одного изъ этихъ признаковъ дѣлаетъ микроорганизмъ не типичнымъ. (Протоколъ совѣщанія экспертовъ: проф. Проскауэра, Хлопина, Яковлева, Горовицъ и др. 16 декабря 1911 г. при испытаніи фильтро-озонной станціи въ С.-Петербургѣ).

Чѣмъ подозрительнѣе вода, тѣмъ въ меньшихъ объемахъ ея удается открыть кишечную палочку по способу Эйкмана и наоборотъ этимъ дана возможность не только констатировать фекальное загрязненіе воды, но и устанавливать извѣстныя градаціи этого загрязненія въ отдѣльныхъ случаяхъ.

Вслѣдствіе широкаго распространенія кишечной палочки въ естественныхъ водоемахъ, явилась необходимость опредѣлять этотъ микроорганизмъ количественно и сообразно числу колоній давать санитарную оцѣнку воды. По этому Венсанъ и нѣкоторые другіе авторы пытались установить количественно предѣльныя числа (титръ) для кишечной палочки. Числа эти условны, какъ и вышеприведенная схэма Микеля для числа бактеріи.

Приводимъ числа Уиппла (Whipple):

По этому автору вода считается:

Здоровой, если кишечная палочка найдена только въ							100	кб.	снт.	ея	и	болѣе.
Достаточно здоровой, если	киш.	пал.	»		»	»	10	»	»	»	»	»
Сомнительной	»	»	»	»	»	»	1	»	»	»	»	»
Нездоровой	»	»	»	»	»	»	0, 1	»	»	»	»	»
Соверш. нездоровой	»	»	»	»	»	»	0,01	»	»	»	»	»

Предполагается, что кишечная палочка будетъ отыскиваться въ водѣ по способу Эйкмана-Буллира.

Почти одновременно съ Эйкманомъ предложили свой способъ изслѣдованія воды на загрязненіе фекальными массами Петрушка и Пушъ, основанный также на томъ, что при повышенной температурѣ ростъ водныхъ сапрофитныхъ бактерій задерживается, бактеріи изъ группы кишечной палочки при этихъ условіяхъ сохраняютъ свою жизнеспособность и размножаются. При своей «термофильной пробѣ» Петрушка и Пушъ засѣваютъ изслѣдуемую воду въ различныхъ разведеніяхъ въ обыкновенный бульонъ и ставятъ при температурѣ въ 37° Ц. въ термостатъ на 24 часа. Если по истеченіи этого срока бульонъ диффузно помутнѣлъ, это указываетъ на развитіе, такъ называемыхъ, «термофильныхъ» бактерій (терминъ неудач-

ный, такъ какъ термофильныя бактеріи развиваются при 50°—70°), въ числѣ которыхъ можетъ находиться и кишечная палочка. Для того, чтобы узнать, есть ли среди нихъ типичная кишечная палочка, дѣлаютъ посѣвы на дифференціальныя среды, напримѣръ, на среду Дригальскаго, Эндо, Подлевскаго и другія.

Какъ показали сравнительныя изслѣдованія, произведенныя въ нашей лабораторіи прив.-доц. (нынѣ проф.) К. Э. Добровольскимъ, оба послѣдніе способы даютъ весьма согласные результаты.

Послѣдній способъ также даетъ возможность распредѣлять изслѣдуемыя воды на категоріи по степени ихъ загрязненія, по т. н., «термофильному титру».

Способъ Эйкмана, какъ болѣе простой, нашелъ себѣ широкое примѣненіе въ послѣднее время при санитарномъ изслѣдованіи питьевыхъ водъ (Кристіанъ, коммисія Хлопина при мед. совѣтѣ 1907 г., Новакъ, Вортманъ), также при контролѣ за дѣйствіемъ фильтровъ и за озонизаціей воды (Хлопинъ и Добровольскій и др.) и вытѣснилъ болѣе сложные пріемы выдѣленія этихъ микроорганизмовъ съ питательныхъ средъ. Въ послѣднее время (съ 1907 г.) особенно широкое примѣненіе нашло видоизмѣненіе способа Эйкмана, предложенное Булиромъ (бульонъ съ маннитомъ и краской нейтральротъ) и Новакомъ (выращиваніе при 37° Ц.; т. н. «Secundäre Ejkmann»).

Въ нѣкоторыхъ случаяхъ встрѣчается надобность направить качественный бактеріологическій анализъ на опредѣленные патогенные микроорганизмы и преимущественно на отыскиваніе возбудителя брюшного тифа Эберта и на холерный вибріонъ Коха. Подобныя изслѣдованія необходимы въ тѣхъ случаяхъ, когда имѣются въ раіонѣ водоемовъ эпидеміи тифа или холеры и требуется выяснить, не участвуетъ ли въ распространеніи болѣзней питьевая вода.

Послѣ посѣва на твердыя питательныя среды и выдѣленія изъ массы другихъ водныхъ бактерій кишечной палочки и брюшнотифозной, морфологически сходныхъ между собой, послѣднюю безъ особеннаго труда распознаютъ, пользуясь ея отрицательными свойствами: не возбуждать броженія виноградного сахара, не образовать индола и не измѣнять цвѣта нѣкоторыхъ особыхъ питательныхъ средъ, напримѣръ, среды Дригальскаго-Конрада и другихъ, а также посредствомъ метода агглютинаціи.

Смѣшеніе съ третьимъ микроорганизмомъ, морфологически сходнымъ съ брюшнотифозной и кишечной палочками, также иногда встрѣчающимся въ питьевой водѣ—съ палочкой дезинтеріи Чига, устраняется посѣвомъ на дифференціальныя среды съ нутрозой, маннитомъ и сахаромъ (Бардзиковъ).

Что же касается нахожденія въ водѣ для питья холернаго вибріона, то по настоящее время для этой цѣли пользуются способ-

ностью его подниматься на поверхность пептонной воды послѣ стоянія въ термостатѣ при температурѣ 37 Ц. и образовать нѣжную пленку. Изъ этой пленки легко выдѣлить холерный вибріонъ въ чистой культурѣ и продѣлать съ нимъ всѣ характерныя реакціи; при этомъ необходимо имѣть въ виду, что въ питьевой водѣ находится очень много холероподобныхъ вибріоновъ, такъ, напримѣръ, въ Гамбургѣ въ теченіе 1893 по 1902 г. въ водѣ р. Эльбы было выдѣлено 389 холероподобныхъ вибріоновъ (Праусницъ); по этой причинѣ во избѣжаніе ошибокъ необходимо пользоваться для дифференціальной діагностики не одной или двумя важнѣйшими реакціями, а необходимо принять во вниманіе совокупность свойствъ этого микроорганизма, какъ то: морфологическія свойства холерной культуры (характерное разжиженіе желатины, ростъ на пептонной водѣ, отсутствіе фосфоресценціи въ молодой агаровой культурѣ, видъ вибріоновъ въ висячей каплѣ); нитрозоиндоловую реакцію, патогенность для морскихъ свинокъ, феноменъ Пфейфера и агглютинацію.

Изслѣдованія біологическихъ свойствъ холернаго вибріона во время послѣдней эпидеміи холеры въ С.-Петербургѣ, произведенныя т. н. «холернымъ комитетомъ», дали цѣлый рядъ фактовъ, указывающихъ на уклоненія холернаго вибріона, выдѣленнаго изъ воды, отъ типичнаго вибріона и на необходимость самаго тщательнаго и всесторонняго изслѣдованія выдѣляемыхъ изъ воды запятовидныхъ микробовъ (1911 г., Заболотный, Златогоровъ, Яковлевъ и др.).

Къ сожалѣнію, кромѣ методовъ нахожденія въ водѣ брюшнотифозной, дезинтерійной палочекъ и холернаго вибріона въ настоящее время еще не имѣется хорошо выработанныхъ методовъ для нахожденія другихъ патогенныхъ микроорганизмовъ въ питьевой водѣ и мы даже не знаемъ, какіе патогенные микробы вообще могутъ въ водѣ встрѣчаться.

Методъ испытанія водныхъ бактерій на животныхъ съ цѣлью найти среди нихъ патогенныхъ для человѣка, къ сожалѣнію, даетъ очень мало указаній и съ его помощью удалось пока только найти нѣсколько микроорганизмовъ, патогенныхъ для опытныхъ животныхъ (Micrococcus aureus и др. возбудители нагноенія). Нельзя поэтому, не согласиться съ мнѣніемъ, что практическаго значенія, этотъ способъ для санитарной оцѣнки воды пока не имѣетъ (Мецъ).

Біологическій (микроскопическій) способъ.

Съ очень давняго времени и значительно раньше, чѣмъ былъ введенъ въ санитарную практику бактеріологическій методъ, при изслѣдованіи воды гигіенистами примѣнялся микроскопическій способъ, какъ дополненіе къ химическому анализу ея. Микроскопиче-

ское изслѣдованіе обыкновенно направлялось, съ одной стороны, на осадки и взвѣшенныя вещества (муть), съ другой, на живые растительные и животные микроорганизмы. Однако до послѣдняго времени микроскопическій методъ занималъ очень скромное мѣсто при санитарномъ изслѣдованіи воды и примѣнялся далеко не во всѣхъ случаяхъ, а только въ тѣхъ, при которыхъ впередъ можно было ожидать отъ него полезныхъ результатовъ, напримѣръ, когда можно было ожидать присутствіе въ водѣ характерныхъ остатковъ, указывающихъ на загрязненіе хозяйственными или фабричными нечистотами (зерна крахмала, растительныя волокна и т. п.).

Въ настоящее время подъ названіемъ біологическаго метода особенное развитіе получила та часть микроскопическаго изслѣдованія воды, которая имѣетъ цѣлью опредѣлить простѣйшія растительныя и животныя формы, живущія въ питьевыхъ и сточныхъ водахъ (фито- и зоопланктонъ), а также въ илѣ дна и у береговъ.

Такимъ образомъ біологическій методъ изслѣдованія питьевыхъ водъ вовсе не представляетъ собой какого либо вновь найденнаго метода, а есть только дальнѣйшее развитіе одной части давно извѣстнаго въ гигіенѣ микроскопическаго метода изслѣдованія питьевой воды.

Нѣмецкіе авторы, обыкновенно, исторію микробіологическаго метода начинаютъ съ изслѣдованій Кона воды бреславльскихъ колодцевъ въ ботаническомъ отношеніи во время эпидеміи холеры 1852 и 1866 гг., опубликованныхъ имъ частью въ 1853, а въ цѣломъ въ 1875 г. (Мецъ).

Врядъ ли, однако правильно считать Кона основателемъ микроскопическаго метода изслѣдованія воды въ санитарныхъ цѣляхъ, какъ это дѣлаетъ Мецъ, Зенфъ и другіе нѣмецкіе авторы, т. к. еще въ 1850 г. англичанинъ Артуръ Нилъ Гессолъ (A. Nill Hassall) опубликовалъ «Микроскопическое изслѣдованіе питьевой воды, которой пользуются жители Лондона» (A Microscopic Examination of the Water supplied to the inhabitants of London). Этотъ авторъ срисовалъ много осадковъ изъ различныхъ питьевыхъ водъ Лондона и опредѣлилъ въ нихъ и въ самой водѣ низшіе растительные и животные микроорганизмы. На основаніи сдѣланныхъ опредѣленій зоо- и фитопланктона Гессолъ пытался дѣлать заключеніе о качествѣ воды и ея чистотѣ

Въ Россіи мысль примѣнить біологическія изслѣдованія для санитарной оцѣнки питьевой воды принадлежитъ проф. Н. П. Вагнеру (1869 г.). Практически этотъ методъ примѣненъ проф. Н. В. Сорокинымъ въ трудѣ «Опытъ микроскопическаго изслѣдованія воды оз. Кабана» (въ г. Казани, 1872—6 гг.), затѣмъ Н. С. Скориковымъ и Е. Н. Болохонцевымъ къ р. Невѣ и Ладожскому оз. (1905—6 г.);

Я. Я. Никитинскимъ къ р. Москвѣ (1907 г.) и С. М. Вислоухомъ къ водѣ Невской губы (1911—2 г.)

Во Франціи въ 1873 году былъ опубликованъ отчетъ Жерардена о самоочищеніи рѣкъ, въ которомъ имѣются нѣкоторыя данныя біологическаго изслѣдованія этихъ водъ.

Біологическій анализъ, по Мецу, основывается на томъ предположеніи, что микроскопическая флора и фауна воды обусловливается физическими свойствами воды, ея химическимъ составомъ и метеорологическими факторами. Извѣстный характеръ микроскопической флоры и фауны является выраженіемъ взаимныхъ соотношеній указанныхъ условій и даетъ возможность дѣлать заключенія о качествахъ той воды, которая служитъ этимъ растеніямъ почвой, а животнымъ—обычной жизненной средой. Вслѣдствіе же того, что микроскопическія растенія и животныя находятся въ постоянномъ пассивномъ или активномъ движеніи, странствуютъ, характерными формами для даннаго водоема должны считаться тѣ, которыя въ немъ чаще встрѣчаются, то есть его постоянные жители, а не случайные путешественники. Однимъ словомъ здѣсь, въ водной флорѣ и фаунѣ мы находимъ аналогію съ соотношеніями, которыя имѣются между составомъ почвы и высшими растеніями между извѣстными мѣстными условіями и высшими животными съ тою только разницею, что водная микроскопическая флора и фауна находятся при болѣе однообразныхъ условіяхъ, чѣмъ высшія растенія и животныя, живущія на сушѣ, а слѣдовательно и соотношенія между населяющимъ воду микроскопическими существами и свойствами воды должны быть также болѣе простыми, болѣе доступными опытному контролю. Однообразіе внѣшней среды въ свою очередь отражается и на упрощеніи строенія и функцій ея обитателей.

Если среди обычныхъ микроскопическихъ обитателей даннаго водоема появляются формы ему не свойственныя, но встрѣчающіяся обыкновенно въ водахъ иного происхожденія и состава, иной степени чистоты, это обстоятельство должно указывать на возможность сообщенія между этими двумя водоемами; если одинъ изъ нихъ загрязненный, то указываетъ на загрязненіе чистой воды водой изъ источника подозрительнаго. Напримѣръ, если въ колодезной водѣ будетъ найденъ Leptomitus lacteus, микроорганизмъ, характерный для сточныхъ водъ, такая находка будетъ указывать на то, что въ данный колодезь просачиваются нечистоты изъ выгребной или помойной ямы и т. п.

Въ дѣйствительности, заключенія, основанныя на данныхъ біологическаго анализа, далеко не такъ просты, какъ въ приведенномъ примѣрѣ, такъ какъ въ природѣ для питьевыхъ водъ различной степени чистоты нѣтъ такихъ характерныхъ микроорганизмовъ (Leit-Organismen), какъ лептомитусъ.

По этой причинѣ микробіологическій анализъ только въ тѣхъ случаяхъ можетъ дать полезныя указанія для санитарной оцѣнки воды когда будутъ вполнѣ хорошо изучены не только отдѣльные микроорганизмы, населяющіе различные водоемы питьевой воды, но и ихъ обычныя характерныя комбинаціи, сообщества (Leit-Biocoenosen). Знакомство съ отдѣльными видами микроскопической фауны и флоры въ данномъ водоемѣ должно быть самое полное, точное, подробное, какое только можетъ быть сдѣлано спеціалистами ботаниками и зоологами. Дѣло существенно осложняется еще тѣмъ, что къ типичной водной флорѣ и фаунѣ, вслѣдствіе волненій и теченій всегда въ большемъ или меньшемъ количествѣ примѣшиваются формы, постоянно живущія на днѣ водоема или на омываемыхъ водой берегахъ, поэтому изслѣдователь долженъ изучить не только типичныя водныя (планктонныя) фито- и зоо-формы, но также формы донныя и прибрежныя и въ каждомъ данномъ случаѣ съумѣть послѣднихъ выдѣлить изъ общаго улова.

Недостатокъ въ научныхъ свѣдѣніяхъ относительно водной флоры и фауны, отсутствіе въ нихъ необходимой полноты служили до послѣдняго времени главнымъ препятствіемъ къ примѣненію микробіологическаго метода въ широкихъ размѣрахъ къ санитарной оцѣнкѣ воды.

Желательной полноты въ изученіи планктона питьевыхъ водъ нѣтъ еще и въ настоящее время.

Первый обстоятельный списокъ микро-флоры и фауны, характерной для грязныхъ (сточныхъ), съ одной стороны, и для безусловно чистыхъ водъ (ключевыхъ), съ другой, былъ данъ Мецомъ (1898 г.) и былъ составленъ имъ на основаніи эмпирическихъ наблюденій. Мецъ указалъ на то, что типичные для сточной воды микрорганизмы (изъ растительныхъ: Leptomitus lacteus, Sphaerotilus natans, Beggiatoa, Oscillatoria tenerrima, O. brevis, O. tenuis, O. antliaria, O. limosa (Froelichii); изъ животныхъ: Carchesium Lachmanni и друг.) не встрѣчаются въ чистыхъ водахъ и, наоборотъ, микроорганизмы, живущіе въ самыхъ чистыхъ ключевыхъ водахъ (27 видовъ), не выносятъ ни малѣйшаго загрязненія. Кромѣ этихъ двухъ группъ микроорганизмовъ-антагонистовъ Мецомъ были даны списки промежуточныхъ формъ, встрѣчающихся въ питьевой водѣ различной степени загрязненія нечистотами, изъ которыхъ онъ образовалъ двѣ особыя группы. Эти промежуточныя группы въ значительной степени затушевали совершенно ясную, рѣзкую разницу между вполнѣ чистой и сточной, т. е. крайне загрязненной водой, такъ какъ отношеніе входящихъ въ нихъ формъ къ различнымъ степенямъ загрязненія не было имъ вполнѣ выяснено.

Дальнѣйшая разработка классификаціи микроорганизмовъ и біологическаго метода была сдѣлана Кольквицомъ и Марсономъ (1902 г.)

Эти авторы предложили установленнымъ Мецомъ двумъ основнымъ группамъ—антагонистамъ дать греческія названія сапробіонтовъ (sapros—гнилой)—для обитателей сточныхъ водъ и катаробіонтовъ (katharos—чистый) для микроорганизмовъ безусловно чистой воды.

Затѣмъ Кольквицъ и Марсонъ пошли дальше и разбили сапробіонтовъ, въ свою очередь на три подгруппы:

1) полисапробіонты—организмы собственно сточныхъ водъ,

2) мезосапробіонты—организмы сильно загрязненныхъ водъ,

3) олигосапробіонты—организмы слабо загрязненныхъ водъ.

Настоящая классификація сдѣлалась общепринятой. (Кольквицъ, 1911 г.).

Нельзя, однако, не сознаться, что вмѣстѣ съ этими подраздѣленіями въ значительной степени утратилась опредѣленность въ разграниченіи степеней чистоты воды на основаніи біологическаго анализа, такъ какъ у различныхъ изслѣдователей нѣтъ полнаго согласія относительно отнесенія тѣхъ или другихъ формъ въ ту или другую опредѣленную подгруппу. Нѣкоторые микроорганизмы, относимые одними къ полисапробіонтамъ, другіе относятъ къ мезосапробіонтамъ; мезосапробіонтовъ считаютъ за олигосапробіонтовъ, и наоборотъ (Мецъ, Зенфтъ, Скориковъ) и др. Кромѣ того, при этихъ классификаціяхъ осталась незаполненной пропасть, раздѣляющая двѣ основныя группы—антагонисты катаробіонты и сапробіонты, формы, населяющія идеально чистую воду и явно загрязненную.

Естественно, поэтому было искать болѣе прочныхъ и раціональныхъ основаній для классификаціи зоо- и фитопланктона и ея дальнѣйшаго развитія.

Такую попытку раціональной классификаціи для растительныхъ формъ дѣлаютъ, между прочимъ, изслѣдователи Ладожскаго озера Е. Н. Болохонцевъ и А. С. Скориковъ, предлагая положить въ основу ея физіологическій принципъ, а именно—способъ питанія низшихъ растительныхъ формъ, пользуясь установленнымъ въ ботаникѣ дѣленіемъ растительныхъ организмовъ по способу питанія на:

Аутотрофы—растенія, имѣющія хлорофиллъ или другой аналогичный ему пигментъ и съ помощью солнечнаго свѣта получающія для питанія углеродъ изъ угольной кислоты воздуха, а азотъ изъ минеральныхъ солей (Іостъ).

Амфитрофы—берущія углеродъ также изъ угольной кислоты, но азотъ изъ простѣйшихъ органическихъ соединеній—амидовъ (NH_2) и имидовъ (NH) (Людвигъ).

Миксотрофы—получающія углеродъ и изъ углекислоты и

изъ органическихъ соединеній (Ольтмансъ). Эта группа составляетъ переходъ къ послѣдней группѣ—къ гетеротрофамъ.

Гетеротрофы — питающіяся исключительно органическими соединеніями, изъ которыхъ они берутъ и углеродъ и азотъ. Азотъ гетеротрофы могутъ усваивать также и изъ амміачныхъ солей.

Я. Я. Никитинскій (1909 г.) по способу питанія классифицируетъ фито- и зоопланктонъ на:

1) Растительные организмы, способные питаться только растворенными органическими веществами, если послѣдніе могутъ быть ими усвоены; такіе организмы носятъ названіе сапрофитовъ и служатъ показателями сильнаго загрязненія свѣжими органическими веществами сложнаго состава. Таковы: Sphaerotilus natans, Leptomitus, Mucor, Zooglea ramigera и др. Развитіе этой группы микроорганизмовъ зависитъ отъ концентраціи и состава органическихъ веществъ.

2. Животные организмы, питающіеся нерастворенными, а взвѣшанными веществами (преимущественно бактеріями) и иломъ. Напр., сапробные инфузоріи съ Carchesium Lachmanni во главѣ, коловратки, черви, личинки насѣкомыхъ, двустворчатые моллюски.

3 Растительные организмы съ ассимилирующимъ пигментомъ (водоросли). Въ виду невыясненности способовъ питанія этихъ организмовъ пользоваться ими для санитарной оцѣнки воды пока еще весьма затруднительно. Исключеніе составляетъ синезеленая водоросль Oscillatoria Froëlichii, питающаяся органическими веществами.

и 4. Группа сѣрнистыхъ бактерій (Beggiatoa, Thiothrix и др.) указываетъ на присутствіе въ водѣ и илѣ разлагающихся бѣлковыхъ и другихъ содержащихъ сѣру органическихъ веществъ и сѣроводорода.

Весьма полезныя указанія для санитарной оцѣнки воды и водоемовъ даютъ, по Никитинскому, біологическія изслѣдованія доннаго ила и налетовъ на различныхъ предметахъ, находящихся въ водѣ и омываемыхъ ею со всѣхъ сторонъ.

Принимая во вниманіе, однако, что способы питанія отдѣльныхъ видовъ низшихъ растительныхъ формъ въ настоящее время изучены еще недостаточно и что среди нихъ по способу питанія имѣется много смѣшанныхъ формъ, физіологическій принципъ пока также не можетъ дать вполнѣ опредѣленной классификаціи. Вода естественныхъ водоемовъ представляетъ такія постепенныя переходы по содержанію органическихъ веществъ и по разнообразію ихъ химическаго состава, что въ очень многихъ, въ санитарномъ отношеніи различныхъ водахъ, найдутъ для себя достаточно питательнаго матеріала двѣ или даже нѣсколько различныхъ по сво-

ему питанію группъ микроорганизмовъ. Несмотря на это физіологическій принципъ классификаціи микроскопической водной флоры долженъ, по нашему мнѣнію, имѣть будущность.

Далѣе Е. Н. Болохонцевъ и А. С. Скориковъ попытались также пополнить существенный пробѣлъ въ классификаціи Кольквица и Марсона: сдѣлали попытку перебросить мостъ между катаро- и сапробіонтами. Они выдѣлили въ особую группу микроскопическія формы, встрѣчающіяся въ водахъ не идеальной чистоты, но и не загрязненныхъ человѣческими отбросами (къ каковымъ относится большинство водоемовъ: озеръ, рѣкъ и колодцевъ). Выдѣленіе этихъ промежуточныхъ формъ въ особую группу представляетъ существенное пополненіе старой классификаціи водныхъ микроорганизмовъ и въ то же время даетъ возможность болѣе опредѣленной и строгой классификаціи воды въ санитарномъ отношеніи. При этомъ Скориковъ предложилъ свою схему такой классификаціи (рис. 1).

Біологическое изслѣдованіе воды, какъ и бактеріологическое, можетъ быть качественнымъ и количественнымъ.

Если въ настоящее время качественный составъ водной микроскопической флоры и фауны можетъ давать извѣстные практическіе выводы, то счетъ микроорганизмовъ въ этомъ отношеніи оказываетъ пока меньшую услугу, такъ какъ количество микроорганизмовъ въ данномъ водоемѣ зависитъ отъ слишкомъ многихъ и до настоящаго времени еще недостаточно изученыхъ причинъ (Мецъ).

Въ общемъ методика количественнаго біологическаго анализа имѣетъ много общаго съ подобной же методикой количественнаго бактеріологическаго анализа, но только она въ нѣкоторыхъ отношеніяхъ менѣе точна: по крайней мѣрѣ, это нужно сказать относительно измѣреній объемовъ воды, въ которыхъ считаютъ микроорганизмовъ. При оцѣнкѣ результатовъ количественныхъ опредѣленій микроскопической флоры и фауны необходимо также имѣть въ виду, что въ нѣкоторыхъ водахъ число этихъ микроорганизмовъ въ сотни разъ меньше, чѣмъ бактеріальныхъ формъ. Приблизительно можно сказать, что планктонныхъ организмовъ въ водѣ одного и того же водоема содержится въ 1000 кб. снт. столько же, сколько содержится бактерій въ 1—2-хъ кб. сантиметрахъ. Поэтому при анализѣ необходимо брать очень большія количества изслѣдуемой воды (не менѣе 50—100 литровъ), а счетъ микроорганизмовъ, наоборотъ, производить въ небольшой части осадка, полученнаго изъ взятаго большого объема воды (Кольквицъ).

Въ своемъ конечномъ результатѣ микроскопическій, біологическій анализъ можетъ дать тѣ же косвенныя указанія, какъ и способы химическій и бактеріологическій, то есть, указываетъ на степень чистоты воды и на ея загрязненіе. Дальше этого

біологическій анализъ пока идти не можетъ. Изъ вредныхъ для здоровья микрорганизмовъ, за исключеніемъ глистъ, въ водѣ пока ни одного открыть не удалось.

Въ тѣхъ случаяхъ, когда идетъ рѣчь о санитарной оцѣнкѣ воды въ какомъ либо одномъ водоемѣ, но въ разныхъ его мѣстахъ и въ разное время, или о водѣ очень близкихъ по своему составу водоемовъ, біологическій методъ можетъ оказать весьма существенную помощь химическому и бактеріологическому методу. При этомъ въ нѣкоторыхъ отдѣльныхъ случаяхъ полученные съ его помощью результаты могутъ имѣть и рѣшающее значеніе, а именно тамъ, гдѣ химическій и бактеріологическій методы не даютъ для экспертизы достаточныхъ точекъ опоры. Весьма существенныя указанія также даетъ біологическій способъ въ связи съ другими методами при рѣшеніи вопросовъ о загрязненіи и самоочищеніи водоемовъ.

Мѣстный осмотръ и изученіе мѣстныхъ условій.

Мѣстный осмотръ источниковъ для водоснабженія, какъ необходимое условіе для правильной санитарной оцѣнки ихъ воды, было выдвинуто впервые проф. Груберомъ и переоцѣнено проф. Флюгге въ 1895 г. на XX конгрессѣ нѣмецкихъ гигіенистовъ въ Штутгардѣ.

Злоупотребленіе санитарной экспертизой воды на основаніи изслѣдованія только присланныхъ въ лабораторію образцовъ и вытекавшія изъ этого неблагопріятныя практическія послѣдствія заставили проф. Грубера напомнить о старомъ, совершенно заброшенномъ пріемѣ оцѣнки источниковъ — ознакомленіемъ съ мѣстными условіями и осмотромъ источниковъ невооруженнымъ глазомъ, т. е., пріемѣ, который до открытія болѣе тонкой научной методики изслѣдованія питьевыхъ водъ, былъ единственно возможнымъ и практически примѣнимымъ.

Флюгге, основываясь на противорѣчіи между собой данныхъ, полученныхъ имъ и его учениками при химическомъ и бактеріологическомъ изслѣдованіи колодезныхъ водъ Бреславля и на несоотвѣтствіи основанной на этихъ изслѣдованіяхъ санитарной оцѣнки воды съ дѣйствительностью, дошелъ до полнаго отрицанія значенія всякаго санитарнаго изслѣдованія питьевой воды и формулировалъ свою мысль въ тезисѣ: «Обычная въ настоящее время гигіеническая оцѣнка водъ единственно на основаніи химическаго, бактеріологическаго и микроскопическаго изслѣдованія присланныхъ образцовъ, почти во всѣхъ случаяхъ оказывается непригодной». Взамѣнъ всѣхъ научныхъ методовъ изслѣдованія Флюгге предложилъ поставить на первый планъ мѣстный осмотръ источниковъ, «изученіе мѣстныхъ условій».

Рис. 1. Біологическая классификація организмовъ для санитарной оцѣнки воды для питья.

Схэма *А. С. Скорикова.*

ОБЪЯСНЕНІЕ РИС. I. Горизонтальные ряды указываютъ, въ какихъ водахъ наиболѣе пышно развивается данная категорія организмовъ и слѣдовательно для него характерно. Вертикальные столбцы даютъ наглядное представленіе о томъ, какія группы организмовъ и въ какихъ относительныхъ количествахъ должны составлять населеніе каждаго водоема. Интенсивность краски соотвѣтствуетъ количеству организмовъ.

Клише и печать С. М. Прокудинъ-Горскаго. Спб.

Къ счастью это крайнее мнѣніе авторитетнаго гигіениста не нашло себѣ поддержки во всемъ его объемѣ; иначе санитарная экспертиза воды возвратилась бы къ первобытнымъ пріемамъ: осмотру источниковъ и изслѣдованію воды съ помощью невооруженныхъ органовъ чувствъ. Заключающаяся же въ ней часть правды была принята и въ настоящее время къ всестороннему изслѣдованію питьевой воды всѣми научными методами присоединяютъ и подробный осмотръ самаго водоема, и изученіе тѣхъ мѣстныхъ условій, въ которыхъ водоемъ находится.

Мѣстный осмотръ, кромѣ общаго реальнаго представленія о величинѣ, мѣстоположеніи, характерѣ и геологическомъ строеніи береговъ водоема и его дна, въ нѣкоторыхъ случаяхъ можетъ дать весьма цѣнныя указанія относительно возможныхъ источниковъ загрязненія водоема въ настоящемъ и даже будущемъ. При осмотрѣ необходимо обращать прежде всего вниманіе на расположеніе относительно водоема выгребныхъ и помойныхъ ямъ, въ которыхъ скопляются человѣческіе экскременты и хозяйственные отбросы; затѣмъ на свалки нечистотъ, навоза, кухоннаго и домового мусора, на сточныя трубы, отводящія нечистоты въ водоемы, и т. п.

Наличность большихъ поселеній на берегахъ открытыхъ водоемовъ, фабрикъ и другихъ промышленныхъ заведеній съ большимъ количествомъ сточныхъ водъ, боенъ, затѣмъ временныхъ скопленій людей и животныхъ (ярмарки, рынки вблизи водоемовъ), размѣры движенія буксирныхъ и пассажирскихъ судовъ все это можетъ быть приведено въ извѣстность при изученіи мѣстныхъ условій и можетъ дать весьма цѣнныя указанія для санитарной оцѣнки воды, такъ какъ выясняетъ возможность учесть шансы на загрязненіе водоема.

Кромѣ того, мѣстный осмотръ въ нѣкоторыхъ случаяхъ даетъ объясненіе результатовъ изслѣдованія воды, полученныхъ съ помощью другихъ, болѣе точныхъ методовъ, указывая, напримѣръ, на источникъ, откуда могли попасть въ изслѣдуемую воду соединенія или микроорганизмы, указывающіе на ея загрязненіе.

Иногда такую связь между водоемомъ и предполагаемымъ источникомъ загрязненія является необходимымъ доказать на мѣстѣ и опытнымъ путемъ. Для послѣдней цѣли обыкновенно примѣняютъ вещества, которыя болѣе или менѣе легко проникаютъ черезъ почву и безъ особеннаго труда открываются въ водѣ. Изъ предложенныхъ для этой цѣли веществъ упомянемъ о сапролѣ (растворъ трехъ крезоловъ въ минеральномъ маслѣ)—дезинфекціонномъ средствѣ, которое уже при содержаніи 1 ч. на 1 милліонъ частей воды сообщаетъ водѣ характерный вкусъ свѣтильнаго газа или нафталина (Нёрдлингеръ) и о часто примѣняемомъ въ послѣднее время флуоресцеинѣ, который уже въ ничтожныхъ количествахъ придаетъ водѣ зеленую флуоресценцію. Съ помощью спеціальнаго при-

бора—флуорескопа Трійля—Марбутена можно открыть въ водѣ 1 ч. этой краски въ 10 и даже въ 20 милліонахъ частей воды.

Для тѣхъ же цѣлей съ успѣхомъ примѣняютъ цвѣтныхъ бактерій, напр., чудесную палочку (B. prodigiosus) и получаютъ весьма интересные результаты, какъ это показали изслѣдованія колодезной воды на берлинскомъ водопроводѣ, произведенныя инжен. Дитгазеномъ и Луерсономъ (1909 г.).

Весьма цѣнныя данныя для санитарной оцѣнки воды даетъ мѣстный осмотръ, дополненный научнымъ изученіемъ всѣхъ мѣстныхъ условій: изученіемъ мѣстности въ геологическомъ, топографическомъ, гидрологическомъ, гидрографическомъ, метеорологическомъ и другихъ отношеніяхъ. Такія изслѣдованія даютъ всестороннюю характеристику водоема въ его прошедшемъ и настоящемъ, а также даютъ возможность до извѣстной степени предсказать и его будущее. Онѣ даютъ указанія на способъ происхожденія воды, на передвиженія воды подъ поверхностью земли и въ глубинѣ источника, на соотношенія между атмосферными осадками, почвой и испареніемъ воды, то есть на запасы воды; въ нѣкоторыхъ случаяхъ могутъ открыть опасность загрязненія съ поверхности источниковъ, повидимому, совершенно недоступныхъ для загрязненія, какъ это было доказано для грунтовыхъ водъ Парижа, происходящихъ изъ известковыхъ напластованій, частью вслѣдствіе присущихъ этой породѣ свойствъ, частью вслѣдствіе образованія въ нихъ глубокихъ трещинъ и воронокъ (Лоней, Леви и др.).

Изъ сказаннаго видно, что научное изученіе мѣстныхъ условій во времени и пространствѣ должно составлять необходимую часть подробнаго обслѣдованія предполагаемыхъ источниковъ водоснабженія большихъ населенныхъ центровъ, такъ какъ, кромѣ цѣнныхъ указаній относительно качествъ воды, оно можетъ дать не менѣе цѣнныя указанія на количество воды, на ея запасы, а также на условія каптажа источниковъ и на многія другія условія, крайне важныя съ санитарной, технической и экономической точекъ зрѣнія.

Описаніе методики изслѣдованій воды будетъ дано ниже.

II.

Введеніе въ химическій анализъ.

При химико-санитарныхъ изслѣдованіяхъ примѣняется какъ вѣсовой, такъ и объемный количественный анализъ, при чемъ послѣдній имѣетъ въ нихъ болѣе широкое примѣненіе. Количественному анализу всегда предшествуетъ качественный, такъ какъ способы количественнаго опредѣленія основываются на знакомствѣ со свойствами соединеній. Количество вещества можно опредѣлять вѣсомъ (гравиметрія—вѣсовой анализъ) и объемомъ (волюметрія—объемный ана-

лизъ). При вѣсовомъ анализѣ составныя части, подлежащія опредѣленію, отдѣляются отъ другихъ, находящихся въ составѣ анализируемаго сложнаго вещества, въ формѣ трудно-растворимаго осадка извѣстнаго состава; полученный осадокъ задерживается на гладкомъ бумажномъ фильтрѣ, отмывается отъ примѣсей, высушивается вмѣстѣ съ фильтромъ на воронкѣ въ сушильномъ шкафу, обыкновенно при 100°Ц,, переводится въ предварительно взвѣшанный платиновый или фарфоровый тигель съ крышкой, прокаливается до постояннаго вѣса, охлаждается въ эксикаторѣ и точно взвѣшивается на химическихъ вѣсахъ. Прокаливаніе, охлажденіе и взвѣшиваніе повторяютъ до тѣхъ поръ, пока два послѣдовательныя взвѣшиванія не дадутъ разницы, падающей въ предѣлы точности вѣсовъ (въ 0,1—0, 2 мгрм.).

При объемномъ анализѣ вѣсами пользуются только для отвѣшиванія соединеній, изъ которыхъ приготовляются растворы опредѣленной крѣпости. Опредѣляемыя соединенія не взвѣшиваются, а измѣряются растворами опредѣленной крѣпости (титрованными), при чемъ всѣ операціи производятся въ растворахъ; по этой причинѣ при объемномъ анализѣ выпадаетъ цѣлый рядъ длительныхъ операцій: фильтрованіе, промываніе осадковъ, высушиваніе, прокаливаніе, многократное взвѣшиваніе, и вмѣстѣ съ этимъ устраняются неизбѣжныя при вѣсомомъ анализѣ потери вещества.

Вѣсовой анализъ.

Опишемъ самыя главныя операціи, производимыя при вѣсовомъ анализѣ.

Взвѣшиваніе. Чтобы отвѣсить требуемое количество вещества, «взять навѣску», твердыя вещества измельчаютъ въ порошокъ, высушиваютъ для удаленія гигроскопической и кристаллизаціонной воды и послѣ охлажденія въ эксикаторѣ отвѣшиваютъ небольшія количества (нѣсколько граммъ или долей грамма) на точныхъ химико-аналитическихъ вѣсахъ (рис. 2). Затѣмъ эту навѣску растворяютъ безъ потерь въ подходящемъ растворителѣ (въ водѣ, кислотахъ, спирту) и приступаютъ къ отдѣленію того соединенія, которое требуется опредѣлить. Въ нѣкоторыхъ частныхъ случаяхъ, вещества, трудно растворимыя въ водѣ и кислотахъ, предварительно сплавляются съ веществами, дѣлающими ихъ болѣе растворимыми. Въ тѣхъ случаяхъ. когда изслѣдуемое вещество дано въ растворѣ, для анализа большей частью берутъ точно отмѣренный объемъ раствора (напр., питьевой воды) и непосредственно приступаютъ къ осажденію интересующихъ соединеній.

Опредѣленную навѣску вещества удобнѣе всего брать такимъ образомъ: подготовленное къ взвѣшиванію вещество насыпаютъ въ особый тонкостѣнный стаканчикъ съ притертой пробкой (бюксу, рис. 3),

или на одно часовое стекло (рис. 4,а), или прикрытое другимъ и скрѣпленное зажимомъ (рис. 4,б); уравновѣшиваютъ гирьками и вѣсъ записываютъ. Затѣмъ снимаютъ съ чашки вѣсовъ часть гирекъ, равную вѣсу искомой навѣски и изъ бюксы начинаютъ осторожно отсыпать въ чистый сухой стаканчикъ или на часовое стекло столько вещества, чтобы вѣсы снова пришли въ равновѣсіе. Вѣсъ отсыпаннаго вещества равняется искомой навѣскѣ.

Менѣе удобно поступать слѣдующимъ образомъ: уравновѣшиваютъ

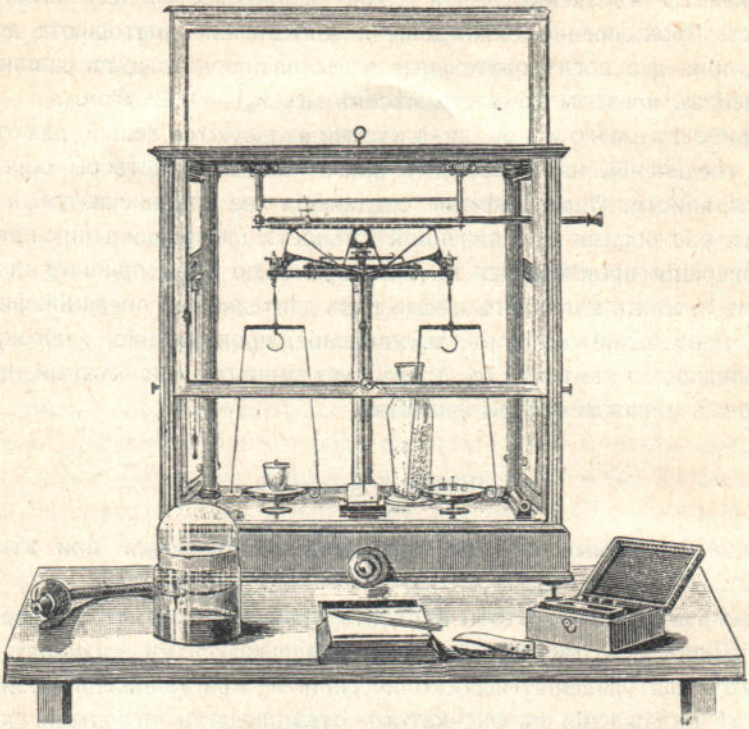


Рис. 2. Химико-аналитическіе вѣсы. Внизу арретирующій винтъ; вверху справа стержень для «всадника»; внутри банка съ $CaCl_2$. На столѣ эксикаторъ, бумага, щипчики для гирекъ и разновѣсы.

сначала пустую посуду, въ которой предполагаютъ произвести взвѣшиваніе, и вѣсъ ея записываютъ; затѣмъ прибавляютъ на чашку вѣсовъ съ гирьками вѣсъ, равный искомой навѣскѣ, и, наконецъ, насыпаютъ въ уравновѣшенную (тарированную) посуду взвѣшиваемое вещество до тѣхъ поръ, пока вѣсы вновь пріидутъ въ равновѣсіе. При взвѣшиваніи никогда не слѣдуетъ брать взвѣшиваемое вещество щипчиками, которыми кладутся на чашки вѣсовъ гирьки. Передъ вѣсами, во избѣжаніе потерь вещества, кладется почтовая, или глянцевая бумага. Всѣ аналитическіе записи и расчеты заносятся аккуратно въ тетрадь.

При взвѣшиваніи на химико-аналитическихъ вѣсахъ во избѣжаніе порчи вѣсовъ и ошибокъ необходимо пунктуально соблюдать слѣдующія правила:

1) Приступая къ взвѣшиванію, необходимо хорошо научиться владѣть винтомъ, опускающимъ и поднимающимъ коромысло вѣсовъ. Внѣ работы, вѣсы находятся въ арретированномъ положеніи, т. е. съ приподнятымъ и неподвижнымъ коромысломъ, поэтому необходимо умѣть плавно, безъ толчковъ опускать коромысло на подставку медленнымъ поворачиваніемъ винта влѣво и вновь поднимать коромысло плавнымъ поворотомъ того же винта въ обратную сторону.

2) Необходимо каждый разъ убѣждаться, находятся-ли вѣсы въ равновѣсіи, осторожно опуская коромысло на подставку. Если вѣсы

Рис. 3. Стаканчикъ для взвѣшиваніи(бюкса).

а

б

Рис. 4. Часовыя стекла для взвѣшиванія: а. Одно стекло; б. Два стекла въ зажимѣ (поставлены на ребро).

въ равновѣсіи, стрѣлка ихъ будетъ раскачиваться по шкалѣ на равное числѣ дѣленій въ обѣ стороны отъ средняго (при чемъ принимаются во вниманіе нѣсколько послѣдовательныхъ качаній, но не первое и не послѣднее). Если этого нѣтъ, вѣсы уравновѣшиваютъ и арретируютъ.

3) Нельзя взвѣшивать посуду и вещества, имѣющія температуру выше или ниже температуры той комнаты, въ которой стоятъ вѣсы, поэтому передъ взвѣшиваніемъ ихъ ставятъ на нѣкоторое время въ эксикаторъ. Нельзя ничего класть на чашки, ни брать съ нихъ, не арретировавъ предварительно вѣсовъ.

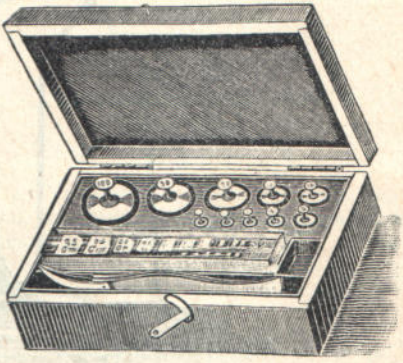


Рис. 5. Разновѣсы въ ящикѣ со щипчиками.

4) Взвѣшиваемое вещество всегда помѣщаютъ въ закрытый легкій сосудъ (стекляный, фарфоровый или платиновый) и ставятъ на середину лѣвой чашки арретированныхъ вѣсовъ. (Не касаться чашекъ руками!).

5) Разновѣсы берутъ изъ ящика (см. рис. 5) щипчиками, кладутъ осторожно на правую чашку вѣсовъ, плавнымъ поворотомъ винта влѣво опускаютъ коромысло и по отклоненію стрѣлки смотрятъ — уравновѣсили-ли гирьки взвѣшиваемое вещество или нѣтъ, и сообразно съ этимъ систематически замѣняютъ одни гирьки другими съ такимъ расчетомъ, чтобы разница въ вѣсѣ между ними, смотря по надобности, постепенно уменьшалась или постепенно, безъ скачковъ увеличива-

лась, пока не будетъ достигнуто равновѣсіе, т. е. пока стрѣлка вѣсовъ не будетъ отклоняться на одно и то же число дѣленій въ обѣ стороны отъ средины шкалы (отнюдь не ждать остановки стрѣлки на серединѣ, какъ на простыхъ вѣсахъ!) При этомъ разницы въ миллиграммахъ и доляхъ ихъ уравновѣшивается «всадникомъ» (рейтеръ) при закрытомъ футлярѣ вѣсовъ. «Всадникъ»—это гирька изъ платиновой проволоки вѣсомъ въ 10 миллиграммовъ, которую садятъ верхомъ на коромысло вѣсовъ—отсюда и названіе «рейтеръ», «всадникъ» (рис. 6)—и передвигаютъ по дѣленіямъ коромысла въ обѣ стороны. Каждое плечо коромысла раздѣлено на десять равныхъ частей, обозначенныхъ цифрами 1, 2, 3 и т. д., при чемъ послѣднее дѣленіе совпадаетъ съ точкой прикрѣпленія чашки вѣсовъ къ коромыслу. Если всадникъ сидитъ на концѣ коромысла, на 10-мъ дѣленіи, то вѣсъ его равняется 10 мгрм., т. е. вѣсу, который онъ имѣетъ, будучи положенъ на чашку вѣсовъ; при передвиганіи его къ серединѣ коромысла на одно дѣленіе, вѣсъ его будетъ уменьшаться на $^1/_{10}$, поэтому

Рис. 6. Гирька «всадникъ» (рейтеръ) вѣсомъ въ 0,01 грм.

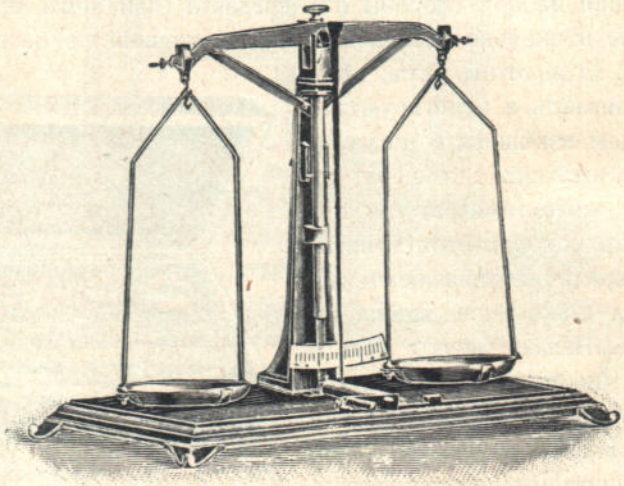


Рис. 7. Химико-техническіе вѣсы.

на дѣленіи 9-мъ вѣсъ всадника будетъ равняться 9 мгрм., на 5-мъ 5 мгр., на 1-мъ 1 миллиграмму. Наконецъ, чтобы дать возможность отвѣшивать не только цѣлые миллиграммы, но и ихъ доли, каждое дѣленіе коромысла между двумя ци фрами еще имѣетъ 2, 5, или 10 маленькихъ дѣленій, что соотвѣтствуетъ вѣсамъ 0,5 0,2 и 0,1 миллиграмма.

Такимъ образомъ при взвѣшиваніи на самыхъ точныхъ химическихъ вѣсахъ получаютъ навѣску въ граммахъ и его доляхъ съ четырьмя десятичными знаками, напр., 5, 6782 грамма,

6. По окончаніи взвѣшиванія, результатъ внимательно сосчитывается по лежащимъ на чашкѣ разновѣсамъ и записывается въ те-

традку, а затѣмъ еще разъ провѣряется, когда разновѣсы по одному снимаютъ съ вѣсовъ и кладутъ обратно въ ящикъ. При извѣстномъ навыкѣ и при полномъ наборѣ разновѣсовъ, можно провѣрять вѣсъ положенныхъ на вѣсъ разновѣсовъ также по пустымъ ячейкамъ въ ящикѣ.

7) Вѣсы должны стоять на прочной строго горизонтальной подставкѣ, прикрѣпленной къ стѣнѣ, должны быть защищены отъ разъѣдающихъ паровъ, газовъ, прямыхъ солнечныхъ лучей и должны содержаться въ безукоризненной чистотѣ.

Болѣе грубыя взвѣшиванія дѣлаются на химико-техническихъ (рис. 7) и аптекарскихъ вѣсахъ.

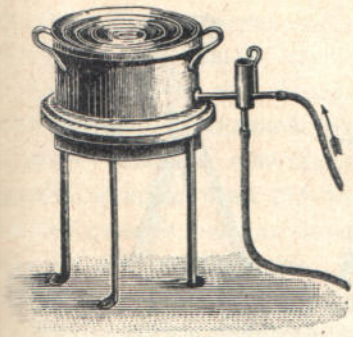
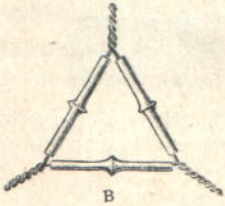


Рис. 8. Водяная баня для выпариванія съ постояннымъ уровнемъ, т. е. съ постояннымъ притокомъ и оттокомъ воды.

а

б



в

Рис. 9. а—Треножникъ, на которомъ прокаливаютъ, положивъ трехугольникъ в, или выпариваютъ, накрывъ сѣткой б, пропитанной азбестомъ (кружокъ).

Выпариваніе. Выпариваніе производится въ платиновыхъ или фарфоровыхъ чашкахъ, на водяной банѣ (рис. 8), рѣже для ускоренія на азбестовой сѣткѣ, положенной на треножникъ (рис. 9, б и г). Такъ какъ выпариваніе обыкновенно длится долго, жидкость защищаютъ отъ пыли или воронкой, опрокинутой широкимъ концомъ книзу, или стекляной пластинкой. Для автоматическаго выпариванія значительныхъ объемовъ жидкостей примѣняютъ спеціальное приспособленіе, изображенные ниже (см. Опредѣленіе сухого остатка воды).

Въ стекляной посудѣ можно выпаривать только растворы, не разъѣдающіе стекла.

Осажденіе. Наиболѣе важная операція при анализѣ вѣсомъ. Необходимо самымъ тщательнымъ образомъ соблюдать всѣ условія осажденія, указанныя въ описаніи способовъ опредѣленія изслѣдуемыхъ

веществъ, какъ то: реакцію раствора, его концентрацію, время отстаиванія и друг., и всегда убѣждаться въ полнотѣ осажденія, прибавленіемъ осаждающаго раствора къ отстоявшейся отъ осадка прозрачной жидкости. Удобнѣе всего вести осажденіе въ стаканахъ съ носиками.

Фильтрованіе. Сообразно величинѣ осадка, выбирается кружокъ шведской бумаги (Шлейхера) съ опредѣленнымъ вѣсомъ золы; изъ него дѣлается гладкій фильтръ и кладется въ воронку такихъ размѣровъ, чтобы края воронки были нѣсколько выше верхняго края гладкаго фильтра; фильтръ на воронкѣ предварительно смачивается горячей дестиллированной водой и прилаживается пальцемъ плотно къ стѣнкамъ воронки, такъ, чтобы между фильтромъ и воронкой не было пузырьковъ воздуха. Поставивъ воронку въ спеціальный штативъ (рис. 10) или, еще лучше, въ коническую колбу и подложивъ между горломъ

Рис. 10. Штативъ для фильтрованія съ воронкой.

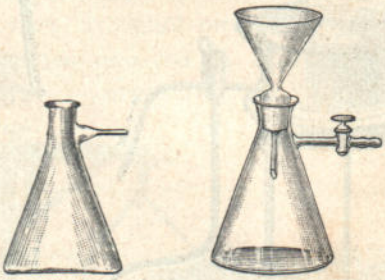


Рис. 11. Коническія колбы для фильтрованія подъ уменьшеннымъ давленіемъ. Боковой отростокъ соединяется съ водоструйнымъ насосомъ.

колбы и воронкой съ одного боку, свернутую бумажку для облегченія выхода воздуха изъ колбы, начинаютъ наливать жидкость на фильтръ. Медленно фильтрующіяся жидкости фильтруютъ и трудно промывающіяся осадки промываютъ подъ уменьшеннымъ давленіемъ въ особыхъ приборахъ, подложивъ подъ фильтръ платиновый конусъ (рис. 11).

Начинать фильтрованіе можно только тогда, когда осадокъ вполнѣ отсѣлъ и находящаяся надъ нимъ жидкость совершенно прозрачна. Фильтрованіе начинаютъ съ того, что осторожно, порціями и не наполняя фильтра до краевъ, наливаютъ на него отстоявшуюся жидкость, затѣмъ переводятъ на фильтръ самый осадокъ и приступаютъ къ его промыванію.

Промываніе осадка. Рекомендуется начинать промываніе осадка декантаціей, а заканчивать на фильтрѣ, переведя на него весь осадокъ. Промываніе декантаціей состоитъ въ повторномъ приливаніи къ осадку промывающей жидкости (3—4 раза) и, послѣ отстаиванія, въ сливаніи ея черезъ фильтръ. Съ послѣдней порціей воды переводятъ главную массу осадка на фильтръ, а приставшія къ стѣнкамъ стакана

частицы осадка смываютъ сильной струей воды изъ маленькой промывалки съ подвижнымъ носикомъ, соединеннымъ съ трубкой, выводящей изъ промывалки воду, кускомъ каучуковой трубки (рис. 12).

Осадки на фильтрѣ промываютъ изъ промывалки малыми порціями воды, никогда не приливая послѣдующей прежде, чѣмъ совершенно профильтровалась предыдущая порція воды.

Промываніе считается законченнымъ тогда, когда фильтратъ съ повѣрочными реактивами перестанетъ давать реакціи, признакъ, что осадокъ вполнѣ промытъ и сквозь фильтръ стекаетъ только та жидкость, которой производится промываніе.

Если осажденіе было сдѣлано въ стаканѣ съ носикомъ, то во избѣжаніе того, чтобы при переливаніи на фильтръ жидкость не текла по наружной стѣнкѣ стакана, достаточно носикъ снаружи смазать вазелиномъ или саломъ. Если-же стаканъ былъ безъ носика, необходимо не только смазать снаружи часть края стакана саломъ или вазелиномъ, но и переливать жидкость по стекляной палочкѣ; при чемъ одинъ конецъ палочки приставляютъ къ краю стакана, а другой упираютъ въ стѣнку фильтра. Во избѣжаніе разбрызгиванія, нижній конецъ воронки прислоняютъ къ стѣнкѣ того сосуда, въ который фильтруютъ. Крѣпко приставшія къ посудѣ частицы осадка оттираютъ кускомъ каучуковой трубки, насаженной на конецъ стекляной палочки. Фильтратъ самъ по себѣ и вмѣстѣ съ промывными водами долженъ быть совершенно прозрачнымъ; если онъ сдѣлался мутнымъ, значитъ часть осадка прошла черезъ фильтръ, обыкновенно вслѣдствіе торопливости и несоблюденія изложенныхъ правилъ. Въ нѣкоторыхъ случаяхъ повторнымъ фильтрованіемъ черезъ тотъ же фильтръ удается задержать муть на фильтрѣ и получить прозрачный фильтратъ; въ другихъ—лучше выкинуть осадокъ и начать анализъ опять съ осажденія и затѣмъ при фильтрованіи и промываніи осадка болѣе строго слѣдить за соблюденіемъ всѣхъ указанныхъ правилъ. Воронка во время фильтрованія и промыванія осадка прикрывается часовыми стеклами или фильтровальной бумагой. Для очень мелкихъ осадковъ, какъ напр., сѣрнокислый барій и нѣк. другіе, рекомендуется брать особый сортъ фильтровъ, имѣющихся въ продажѣ для такихъ осадковъ, или пользоваться фильтрами изъ уплотненной бумаги (gehärteter Filter). Смачиваніе фильтровъ горячей водой, крѣпкимъ спиртомъ также уменьшаетъ ихъ проходимость для мелкихъ осадковъ. Во всѣхъ случаяхъ, гдѣ это возможно, фильтруютъ жидкости горячими и промываютъ осадки горячей водой; это значительно сокращаетъ время промыванія осадка.

Рис. 12. Промывалка съ ручкой и съ подвижнымъ носикомъ

Высушиваніе осадковъ. Промытый осадокъ на фильтрѣ вмѣстѣ съ воронкой переносятъ въ мѣдный или алюминіевый сушильный шкафъ (рис 13) и высушиваютъ обыкновенно при температурѣ 100° Цельзія, а иногда и выше. Температура въ шкафу регулируется съ помощью термолегуляторовъ, изъ которыхъ чаще другихъ примѣняется ртутный терморегуляторъ Рейхарта (рис. 14).

Температура 100° Ц. проще всего достигается высушиваніемъ въ шкафу съ двойными стѣнками, между которыми наливается вода. До переноса въ шкафъ воронка съ осадкомъ закрывается бумагой

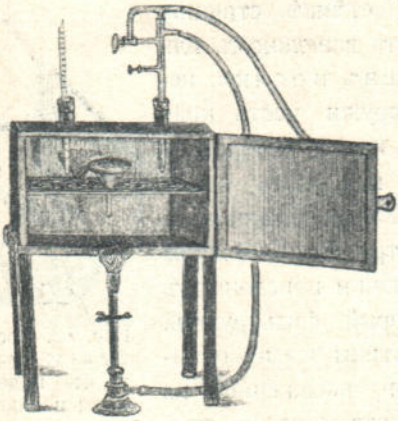


Рис. 13. Сушильный шкафъ съ термометромъ и регуляторомъ температуры. Внутри воронка съ осадкомъ, прикрытая фильтровальной бумагой.

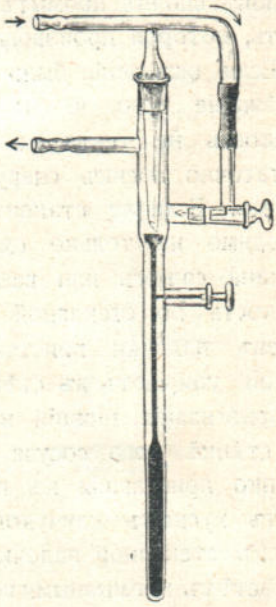


Рис. 14. Регуляторъ температуры Рейхарта.

или инымъ способомъ для защиты отъ ржавчины, которая можетъ быть на внутренней поверхности верхней стѣнки сушильнаго шкафа.

Прокаливаніе. Послѣ высушиванія осадокъ съ фильтромъ вынимаютъ изъ воронки и переводятъ въ предварительно взвѣшанный платиновый тигель, поставленный на глянцевую бимагу. Фильтръ обыкновенно сжигаютъ до пепла отдѣльно отъ осадка, поэтому осадокъ отъ него тщательно отдѣляется разминаніемъ и треніемъ внутреннихъ поверхностей фильтра другъ о друга между пальцами; осадокъ затѣмъ осторожно пересыпаютъ въ тигель, а фильтръ складываютъ въ трубочку, обматываютъ спиралью концемъ платиновой проволоки и, держа другой конецъ проволоки въ правой рукѣ, обугливаютъ фильтръ на слабомъ огнѣ простой бунзеновской горѣлки (рис. 15), а затѣмъ, прокаливаютъ до бѣлаго пепла (золы); послѣдній встряхиваютъ въ тигель къ осадку легкими ударами платиновой проволоки о края тигля.

Сжиганіе фильтра производится надъ тиглемъ, поставленнымъ на глянцевую бумагу; во время сжиганія не слѣдуетъ на пепелъ дышать, разговаривать и близко ходить, чтобы не развѣять по воздуху легкій пепелъ фильтра. Случайно попавшіе на глянцевую бумагу частицы осадка и пепла фильтра бородкой пера собираются обратно въ тигель. Послѣ этого ставятъ тигель на трехугольникъ (рис. 9), положенный на треножникъ, и, прикрывъ крышкой, приступаютъ къ прокаливанію, обыкновенно, на безцвѣтномъ конусѣ пламени простой газовой горѣлки Бунзена ($^1/_4$ часа и болѣе), а въ нѣкоторыхъ случаяхъ на горѣлкѣ съ дутьемъ (рис. 15 и 17) до постояннаго вѣса [1]). Каждый разъ передъ взвѣшиваніемъ тигель переносится щипцами (рис. 16) для охлажденія въ эксикаторъ (рис. 18). Вычитая изъ найденнаго вѣса вѣсъ тигля съ крышкой и вѣсъ золы фильтра,

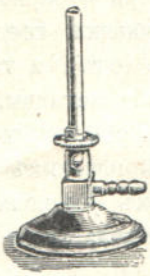


Рис. 15. Обыкновенная газовая горѣлка Бунзена.

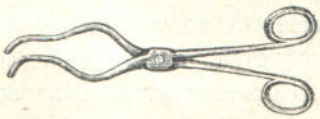


Рис. 16. Химическіе щипцы.

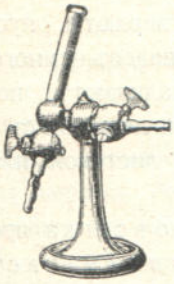


Рис. 17. Газовая горѣлка съ дутьемъ. Боковой отростокъ соединяется съ газовымъ краномъ, нижній—съ мѣхами.

Рис. 18. Эксикаторъ.

находятъ вѣсъ опредѣляемаго вещества. Если подлежащій прокаливанію осадокъ очень мелокъ и потому при прокаливаніи легко уносится, его

---

[1]) При неимѣніи газа, замѣняютъ простую газовую горѣлку Бунзена спиртовой, а горѣлку съ дутьемъ—лампой Бартельса. Кромѣ того для лабораторій, находящихся въ мѣстностяхъ, неимѣющихъ газа, рекомендуются приборы, которые образуютъ горючія смѣси, замѣняющія свѣтильный газъ и горящія въ горѣлкахъ Бунзена (Gas-Erzeugungs-Apparate, Gas-generators). Такой аппаратъ, приводимый въ дѣйствіе водоструйнымъ насосомъ, на 5 газовыхъ горѣлокъ стоитъ 75 марокъ съ 1 горѣлкой (Gasolin-Gas-Apparat). Усовершенствованные приборы этого типа для 15 и болѣе горѣлокъ стоятъ отъ 575 марокъ (Paul Altmann, Berlin, Luisenstrasse, 47).

завертываютъ въ фильтръ, кладутъ въ тигель, закрываютъ крышкой и обугливаютъ сначала на слабомъ пламени; затѣмъ, снявъ крышку, прокаливаютъ на полномъ огнѣ, пока весь уголь фильтра не сгоритъ.

Замѣчаніе относительно работы съ платиновой посудой. Нужно помнить, что нельзя употреблять платиновыхъ тиглей и чашекъ для прокаливанія слѣдующихъ веществъ: ѣдкихъ калія, натра и барита; соединеній серебра, свинца, олова, висмута, сюрьмы, мышьяка; соединеній, выдѣляющихъ свободные галоиды (хлоръ, бромъ, іодъ), а также веществъ, выдѣляющихъ при прокаливаніи легкоплавкіе металлы, и органическихъ соединеній, дающихъ золу, богатую фосфорными солями, т. к. платиновая посуда вслѣдствіе образованія легкоплавкихъ сплавокъ съ платиной легко продыравливается. Въ этихъ случаяхъ платиновые тигли замѣняются фарфоровыми, а при сплавленіи ѣдкихъ щелочей серебряными тиглями.

Затѣмъ платиновая посуда всегда должна быть снаружи и изнутри не только чистой, но и блестящей. Ее очищаютъ кипяченіемъ съ водой, подкисленной соляной кислотой; если это не очищаетъ, сплавляютъ съ бурой и, лучше всего, съ кислымъ сѣрнокислымъ кали, поворачивая посуду щипцами съ платиновыми наконечниками такимъ образомъ, чтобы расплавленная соль хорошо обмывала ея внутреннія стѣнки. Охладивъ сѣрнокислую соль, ее растворяютъ, опустивъ тигель въ горячую воду, посуду полируютъ, взявъ на палецъ немного талька или мокраго азбеста, смываютъ водой и прокаливаютъ, поставивъ на треугольникъ, который въ мѣстахъ соприкосновенія съ платиновой посудой обернутъ платиновой проволокой, листовой платиной или имѣетъ фарфоровыя трубки.

Прокаливаніе въ платиновой посудѣ должно всегда производиться на верхней, безцвѣтной, не блестящей части пламени горѣлки. Несоблюденіе этого основного правила влечетъ за собой всегда порчу платиновой посуды вслѣдствіе образованія на ней темныхъ пятенъ, состоящихъ изъ ломкой углеродистой платины, которыя быстро превращаются въ дыры и трещины.

Въ нѣкоторыхъ частныхъ случаяхъ взвѣшиваніе удобнѣе производить въ спеціальныхъ тигляхъ, или на фильтрахъ.

Опредѣленіе въ тиглѣ Гуча. Фарфоровый или платиновый фильтръ Гуча (Gooch) съ дномъ съ мелкими отверстіями, покрываемымъ тонкимъ фильтрующимъ слоемъ азбеста, позволяетъ ускорить фильтрованіе и промываніе осадковъ сильнымъ отсасываніемъ водянымъ насосомъ, кромѣ того въ этомъ тиглѣ можно вещество послѣ промыванія и высушиванія прокалить и взвѣсить. Изъ волокнистаго азбеста, прокипяченнаго въ крѣпкой соляной кислотѣ, отмученнаго на ситѣ и высушеннаго при комнатной температурѣ, приготовляется на водѣ негустое тѣсто. Это тѣсто выливается на дно тигля такимъ слоемъ

чтобы черезъ него не было видно на свѣтъ отверстій дна тигля и избытокъ воды отсасывается насосомъ.

Убѣдившись въ этомъ, покрываютъ слой азбеста продырявленной пластинкой, промываютъ водой, пока не будетъ стекать совершенно прозрачная вода, высушиваютъ въ сушильномъ шкафу, слегка прокаливаютъ и взвѣшиваютъ. При изслѣдованіи питьевой воды въ тиглѣ Гуча весьма удобно опредѣлять взвѣшенныя (суспендированныя) вещества воды, когда ихъ въ водѣ содержится мало и поэтому необходимо фильтровать большіе объемы изслѣдуемой воды. (См. Опредѣленіе взвѣшенныхъ веществъ).

Опредѣленіе на взвѣшенномъ фильтрѣ. Фильтръ изъ плотной шведской бумаги высушиваютъ въ бюксѣ или между часовыми стеклами съ зажимомъ въ сушильномъ шкафу до постояннаго вѣса при той температурѣ, при которой необходимо сушить опредѣляемое вещество (при 100—110° Ц.). Помѣстивъ на воронку такой фильтръ, черезъ него фильтруютъ, осадокъ промываютъ, высушиваютъ сначала на воронкѣ, а окончательно въ той же посудѣ, въ которой онъ предварительно сушился одинъ безъ осадка до постояннаго вѣса, и при той же температурѣ. При анализѣ воды на фильтрѣ опредѣляютъ количество взвѣшенныхъ веществъ; вообще же такимъ способомъ опредѣляютъ вещества, которыя нельзя прокаливать.

Реактивы для качественныхъ реакцій.

Для качественныхъ реакцій примѣняются реактивы различныхъ, болѣе или менѣе произвольныхъ концентрацій, выражающихся въ процентахъ. Для введенія большаго однообразія и точности въ качественный анализъ въ настоящее время рекомендуется примѣнять для качественныхъ реакцій двунормальные растворы (см. ниже).

При описаніи отдѣльныхъ способовъ опредѣленій ниже указана концентрація растворовъ для качественныхъ реакцій, если она отклоняется отъ двунормальной. Необходимыя для приготовленія этихъ растворовъ вещества отвѣшиваются не на химико-аналитическихъ, а на химико-техническихъ вѣсахъ, позволяющихъ отвѣшивать съ точностью до одной сотой доли грамма.

Объемный анализъ.

Объемный анализъ (анализъ титрованіемъ, мѣрою) примѣнимъ только къ веществамъ, которыя вступаютъ въ реакціи въ опредѣленныхъ вѣсовыхъ соотношеніяхъ и въ реакціи, идущія до конца. Если точно отвѣсить опредѣленное количество какого либо вещества и растворить его въ точно измѣренномъ объемѣ воды, то съ помощью такого раствора можно опредѣлять неизвѣстныя количества другого

вещества, способнаго реагировать съ первымъ. Напримѣръ, ѣдкій натръ соединяется, нейтрализуетъ соляную кислоту по слѣдующему равенству:

$$NaHO + HCl = NaCl + H_2O$$

Такимъ образомъ 1 молекула ѣдкаго натра, вѣсъ которой 40, нейтрализуетъ 1 молекулу соляной кислоты, вѣсъ которой равенъ 36,5; отвѣсивъ 40 грм. ѣдкаго натра и приготовивъ изъ него растворъ въ 1000 кб. снт. воды, получаютъ растворъ съ опредѣленнымъ содержаніемъ (титромъ) ѣдкаго натра. Съ помощью этого титрованнаго раствора ѣдкаго натра не трудно опредѣлить количество соляной кислоты въ ея растворахъ неизвѣстной крѣпости. Для этого, напримѣръ, отмѣряютъ раствора кислоты точно 50 кб. снт. и къ нему прибавляютъ до полной нейтрализаціи вышеуказаннаго раствора ѣдкаго натра. Допустимъ, что для нейтрализаціи 50 кб. снт. соляной кислоты пошло ровно 25 кб. снт. раствора ѣдкаго натра, что соотвѣтствуетъ 2 грм. сухого ѣдкаго натра; отсюда слѣдуетъ, что въ 50 кб. снт. раствора кислоты находится тоже количество соляной кислоты, которое эквивалентно (химически равнозначуще) 25 кб. снт., т. е. 1 грм. ѣдкаго натра. Изъ приведеннаго выше равенства видно, что 40 грм. ѣдкаго натра химически равнозначны (эквивалентны) 36,5 грм. соляной кислоты, а слѣдовательно 1 грм. NaHO эквивалентенъ $\frac{36,5}{40} = 0,9110$ грм. HCl; это количество содержится въ 50 кб. снт. раствора соляной кислоты, слѣдовательно въ 1000 кб. снт. этого раствора содержится $0,9115 \times 20 = 18,22$ грм. соляной кислоты.

Изъ сказаннаго видно, что при анализѣ мѣрою необходимо весьма точное измѣреніе объемовъ жидкостей въ спеціальныхъ измѣрительныхъ приборахъ.

Приборы для измѣреній жидкостей и ихъ употребленіе. При объемномъ анализѣ необходимо точно измѣрять объемы жидкостей отъ нѣсколькихъ литровъ до 0,1 кб. снт., поэтому употребляемая для этихъ цѣлей посуда должна быть точно калиброваа. Единицей для измѣренія объемовъ жидкостей служитъ 1 кб. снт., вѣсъ котораго при 4° Ц. равенъ 1 грм., слѣдовательно вѣсъ, напр., 1000 кб. снт. воды (литра) будетъ равенъ 1000 грм. Хотя измѣрительные приборы калибруются и провѣряются на фабрикахъ, при точныхъ анализахъ необходимо ихъ калибровку провѣрять въ лабораторіи, для чего полезно имѣть по 1 экземпляру т. н. «нормальныхъ» образцовъ посуды, т. е. провѣренныхъ компетентнымъ учрежденіемъ. Такая провѣренная измѣрительная посуда имѣется въ продажѣ. Измѣрительная посуда должна быть абсолютно чиста и до употребленія высушена.

Главнѣйшіе типы измѣрительной посуды. Измѣрительныя колбы. Такъ называются колбы съ чертой на шейкѣ и съ

обозначеніемъ на стѣнкѣ емкости въ кб. снт. при t° 15 или 17,5° Ц. (рис. 19). Размѣры измѣрительныхъ колбъ различны: 2000, 1000, 500, 250, 100, 50, 25 кб. снт.; изъ нихъ наиболѣе употребительны въ литръ, поллитра, четверть литра и въ 100 кб. снт. Измѣряемая жидкость наливается въ колбу такъ, чтобы нижняя часть мениска жидкости касалась черты-мѣтки, имѣющейся на шейкѣ колбы, при чемъ глазъ наблюдателя ставится съ чертой на одну горизонтальную плоскость. Измѣрительныя колбы служатъ предпочтительно для приготовленія точныхъ растворовъ (титровъ); приготовленные растворы отнюдь не должны въ нихъ храниться.

Колбы съ одной мѣткой на шейкѣ калиброваны точно, обыкновенно, только на вливаніе въ нихъ жидкости, при выливаніи же—часть жидкости всегда остается прилипшей къ стѣнкамъ. Колбы съ двумя мѣтками—калиброваны на вливаніе и на выливаніе и имѣютъ соотвѣтствующія надписи.

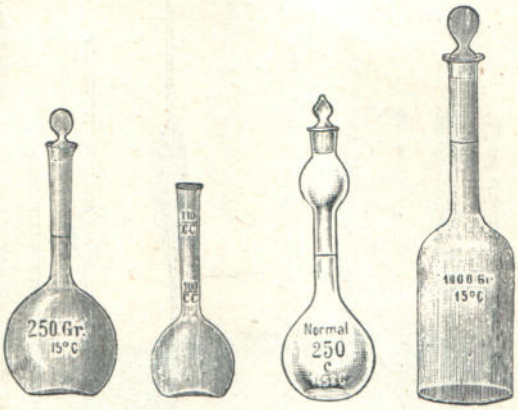


Рис. 19. Измѣрительныя колбы. 1, 2. Обыкновенный фасонъ съ пробкой и безъ пробки; 3. Провѣренная (нормальная) колба: 4. Колба малоупотребительнаго фасона.

Измѣрительные цилиндры. Въ отличіе отъ колбъ измѣрительные цилиндры (рис. 20) позволяютъ въ одномъ и томъ же приборѣ отмѣрять различные объемы жидкости, напр., въ литровомъ цилиндрѣ—различныя доли литра; они особенно удобны въ тѣхъ случаяхъ, когда требуется растворъ развести до опредѣленнаго объема. Цилиндры имѣютъ дѣленія на кб. снт.; вслѣдствіе ихъ ширины, отсчетъ объемовъ въ цилиндрахъ менѣе точенъ, чѣмъ въ колбахъ.

Пипетки. Пипетки примѣняются для того, чтобы отсосать опредѣленный объемъ жидкости, и калибруются такъ, чтобы при истеченіи давать тотъ объемъ, который на нихъ обозначенъ. Величина пипетокъ колеблется между 100 кб. снт. и 1 кб. снт.; количество измѣряемой жидкости до $^1/_{100}$ кб. снт. Пипетки приготовляются двухъ типовъ: для измѣренія одного объема жидкости—это пипетки съ раздутіемъ, пипетки Мора (рис. 21, а и б) и пипетки для разныхъ объемовъ, цилиндрическія (рис. 21, б и в), которые позволяютъ отмѣрять различные объемы жидкостей съ точностью до $^1/_{10}$ кб. снт., а въ нѣкоторыхъ спеціальныхъ пипеткахъ—до $^1/_{100}$ кб. снт. Жидкость въ пипетки насасывается ртомъ нѣсколько выше мѣтки; затѣмъ вынутый изъ рта конецъ пипетки быстро затыкается указа-

тельнымъ (а не большимъ!) пальцемъ; излишекъ жидкости выпускается изъ пипетки до мѣтки осторожнымъ движеніемъ затыкающаго пальца въ горизонтальной плоскости. Операція насасыванія въ пипетку жидкости считается сдѣланной правильно, если нижняя часть мениска совпадаетъ съ мѣткой, и тогда медленно выпускаютъ жидкость изъ пипетки въ сосудъ; для удаленія приставшей къ стѣнкамъ жидкости достаточно обхватить широкую часть пипетки рукой и нажать на верхнее отверстіе пипетки пальцемъ. Выдувать оставшуюся каплю жидкости изъ пипетки не слѣдуетъ. При работѣ

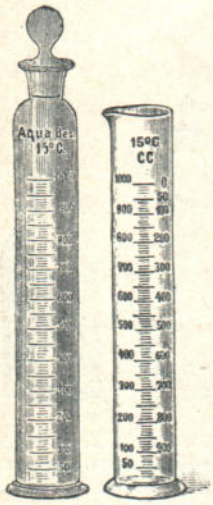


Рис. 20. Измѣрительные цилиндры.

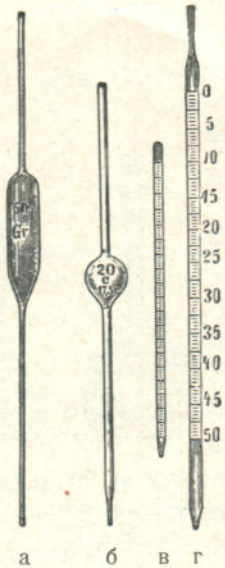


Рис. 21. а, б. Пипетки Мора; в, г. Пипетки цилиндрическія.

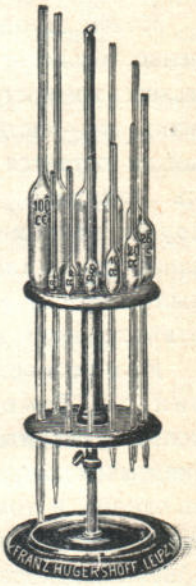


Рис. 22. Пипетки въ штативѣ.

пипетки помѣщаютъ въ штативъ, вращающійся на вертикальномъ металлическомъ стержнѣ (рис. 22).

Бюретки. Бюретки представляютъ собой самый точный приборъ для измѣренія малыхъ объемовъ вытекающихъ жидкостей и являются, какъ бы дальнѣйшимъ усовершенствованіемъ цилиндрическихъ пипетокъ. Бюретки имѣютъ дѣленія въ 1 кб. снт., а каждый кб. снт. въ свою очередь раздѣленъ на $^1/_{10}$, рѣже на $^2/_{10}$ кб. снт. Общая вмѣстимость бюретокъ 50, 25 кб. снт.; рѣдко употребляются бюретки большихъ или меньшихъ размѣровъ. Нижній конецъ бюретки имѣетъ каучуковую трубку, на которую надѣвается зажимъ; въ нижній конецъ каучуковой трубки вставляется короткая трубка, оттянутая въ узкій носикъ (рис. 23,2). Для жидкостей, дѣйствующихъ на каучукъ, употребляютъ бюретки съ стеклянымъ краномъ (рис. 23,1), которыя значительно дороже. Кранъ бюретокъ долженъ быть хорошо пришлифованъ

(не долженъ «заѣдать»), легко поворачиваться и передъ употребленіемъ слегка смазанъ особой мазью, или вазелиномъ. Бюретки вставляются въ штативы и устанавливаются совершенно вертикально.

Наполненіе бюретки. Чтобы выгнать изъ нижней узкой части бюретки воздухъ, вначалѣ жидкость насасываютъ черезъ нижній конецъ и затѣмъ доливаютъ ее сверху нѣсколько выше черты 0 черезъ воронку. Осторожно надавливая на зажимъ, по каплямъ спускаютъ изъ бюретки избытокъ жидкости и устанавливаютъ ее на опредѣленномъ дѣленіи. При отсчетѣ простымъ глазомъ, поставленнымъ въ одну горизонтальную плоскость съ дѣленіемъ отсчета, нижняя выпуклая часть мениска должна касаться этого дѣленія. Точность отсчета можетъ быть увеличена различными способами: съ помощью экрановъ изъ бумаги (рис. 23 и 25,а), особенно употребленіемъ поплавка Эрдмана, который имѣетъ горизонтальную круговую черту, вполнѣ совпадающую съ дѣленіями бюретки, чѣмъ менискъ жидкости изъ отсчета исключается (рис. 26,б), а также синей полосой на задней части бюретки (рис. 26,в). При наполненіи всей бюретки сверху, необходимо выгнать изъ нижней части ея воздухъ, поднимая носикъ кверху и выпуская растворъ сильной струей.

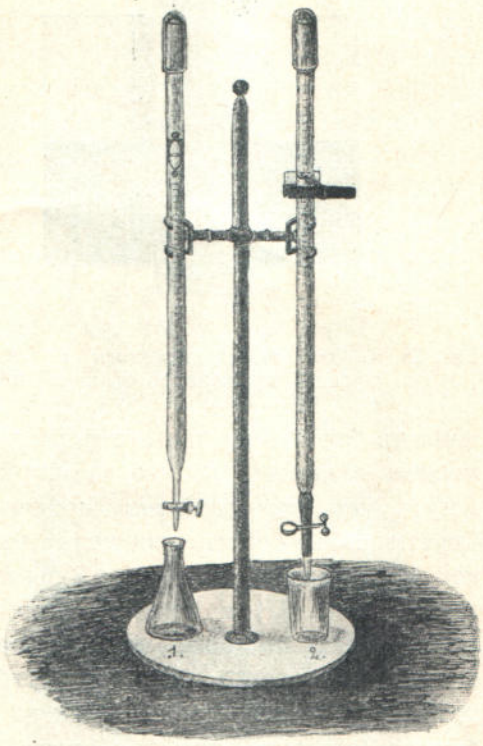


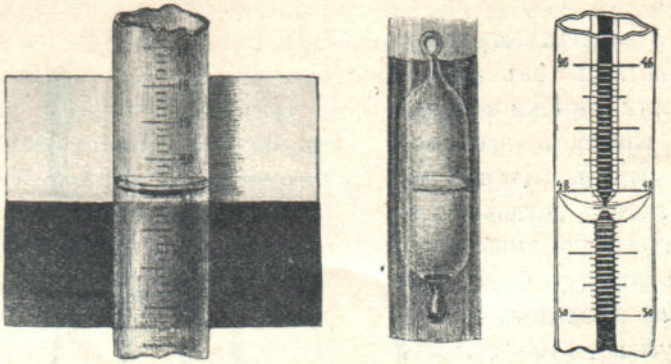
Рис. 23. 1. Бюретка съ стекляннымъ краномъ; 2. Бюретка съ каучукомъ и зажимомъ Мора внизу и экраномъ (рис. 24) для отсчета.

Чтобы не терять времени на высушиваніе вымытыхъ бюретокъ, ихъ передъ наполненіемъ споласкиваютъ 1—2 раза тѣмъ растворомъ, которымъ желаютъ наполнить.

Рис. 24. Деревянный зажимъ съ бумажнымъ экраномъ.

Въ санитарной практикѣ приходится дѣлать много однообразныхъ опредѣленій съ помощью однихъ и тѣхъ же растворовъ, поэтому при объемномъ анализѣ точные растворы, не подвергающіеся порчѣ, приготовляются въ запасъ и соединяются съ бюретками, такимъ обра-

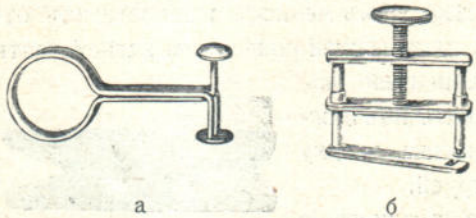
зомъ, чтобы можно было приступить къ титрованію, не теряя времени на мытье и наполненіе бюретокъ. Обыкновенно такіе растворы въ бутыляхъ ставятъ на полку и соединяютъ стекляными трубками-сифо-



а б в

Рис. 25. а. Отсчетъ съ экраномъ; б. Отсчетъ съ поплавкомъ Эрдмана; в. Отсчетъ въ бюреткѣ съ синей полосой на задней стѣнкѣ.

нами съ бюретками; при этомъ растворы вливаются въ бюретки нажиманіемъ зажимовъ (рис. 26, а), или повертываніемъ крана. Для этого могутъ быть приспособлены обыкновенныя бюретки съ каучукомъ, если между бюреткой и зажимомъ вставить Т-образную трубку (рис. 27) и боковой отростокъ этой трубки соединить съ растворами, стоящими на полкѣ стекляной трубкой, проходящей черезъ пробку почти до дна бутыли. Каучуковыя трубки слѣдуетъ употреблять только для стыковъ стекляныхъ трубокъ. Въ продажѣ имѣются спеціальныя



а б

Рис. 26. а. Зажимъ Мора для бюретокъ; б. Зажимъ съ винтомъ для другихъ цѣлей.

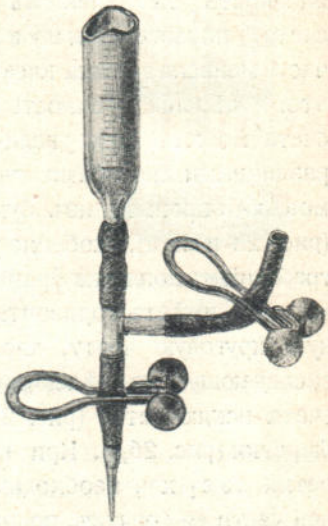


Рис. 27. Соединеніе обыкновенной бюретки съ бутылью, содержащей титрованный растворъ; растворъ вливается черезъ боковой отростокъ.

бюретки съ зажимами и съ кранами для описанной цѣли съ особыми бутылями для растворовъ (съ отверстіями у дна) и подставками (рис. 28 и 29) различныхъ системъ.

Весьма изящно и удобно приспособленіе для наполненія бюретокъ съ помощью вдуванія воздуха въ бутыль съ растворомъ посредствомъ каучу-

коваго баллона (рис. 30), особенно, если у бюретки имѣется автоматическое приспособленіе для установки жидкости всегда на нулевой чертѣ [1]). Правда, оно нѣсколько ломко, загромождаетъ рабочій столъ и требуетъ сравнительно частой смѣны каучуковаго баллона.

Титрованные растворы. При приготовленіи титрованныхъ растворовъ, т. е. растворовъ, содержащихъ въ опредѣленномъ объемѣ точно извѣстное количество вещества, единицей вѣса служитъ граммъ, а единицей объема 1000 кб. снт. (литръ).

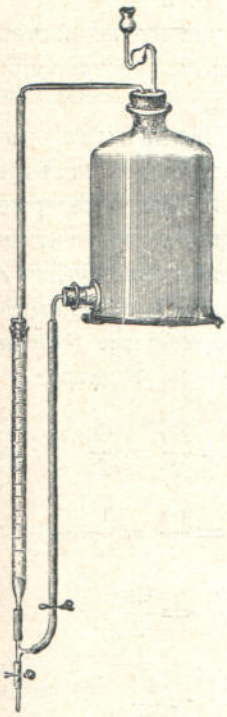


Рис. 28. Расположеніе приборовъ для титрованія: на верху бутыль съ титрованнымъ растворомъ, который черезъ нижнее отверстіе бутыли наполняетъ бюретку снизу черезъ Т-образную трубку.

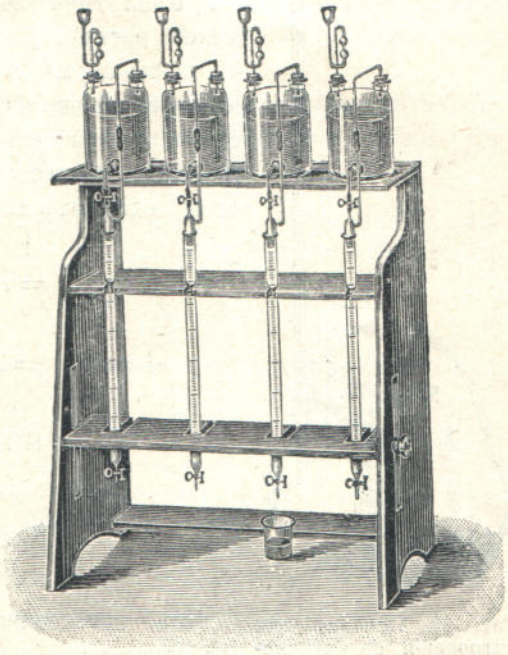


Рис. 29. Расположеніе приборовъ для титрованія на особой подставкѣ. Бюретки наполняются сверху черезъ трубку съ зажимомъ.

Молекулярные вѣса соединеній выражаются въ граммъ-молекулахъ, атомные вѣса—въ граммъ-атомахъ, т. е. молекулярные и атомные вѣса соединеній и элементовъ выражаются въ граммахъ.

Напримѣръ, вѣсъ атомовъ и молекулъ въ граммахъ:

Na = 23	H = 1
H = 1	Cl = 35,5
O = 16	HCl = 36,5 грм.
NaHO = 40 грм.	H = 1 грм.

[1]) По прейскуранту 1909 г. Fritz Köler'a въ Лейпцигѣ №№ 406—407.

Титрованные растворы могутъ быть:

1) Неопредѣленные, титры которыхъ устанавливаются при каждомъ опредѣленіи. Примѣняются при сильной измѣнчивости находящагося въ растворѣ вещества и весьма рѣдко.

2) Эмпирическіе растворы, довольно часто примѣняемые въ санитарной практикѣ. Напр., растворъ поваренной соли, каждый кб. снт. котораго соотвѣтствуетъ 1 мгрм. хлора, и др. и

3) Нормальные растворы, упрощающіе въ значительной степени соотношенія между объемами растворовъ и вычисленія данныхъ анализа.

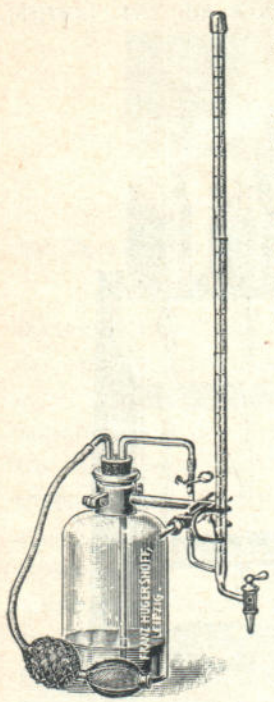


Рис. 30. Приборъ для титрованія съ каучуковымъ баллономъ.

Приготовленіе нормальныхъ растворовъ. Нормальнымъ растворомъ называютъ такой растворъ, въ литрѣ котораго содержится 1 граммъ-атомъ водорода, или эквивалентныя 1 атому водорода вѣсовыя количества другихъ простыхъ и сложныхъ соединеній, выраженныхъ въ граммахъ. Слѣдовательно нормальные ($^1/_1$) растворы содержатъ въ граммахъ на 1 литръ:

$$H = Cl = Na = K = \frac{Zn}{2} = \frac{O}{2}$$

$$1 = 35{,}_5 = 23 = 39 = \frac{65}{2} = \frac{16}{2} =$$

$$= HCl = \frac{H_2SO_4}{2} = \frac{Ca}{2}$$

$$36{,}_5 = \frac{98}{2} = \frac{40}{2}$$

Изъ приведенныхъ примѣровъ видно, что для приготовленія нормальныхъ растворовъ изъ одноатомныхъ (одновалетныхъ) элементовъ берутъ навѣску, равную ихъ атомному вѣсу, выраженному въ граммахъ (граммъ-атомахъ) Напр., $H = 1$ грм.; $Ag = 108$ грм.; для элементовъ дву и болѣе атомныхъ (валентныхъ)—атомный вѣсъ, дѣленный на атомность (валентность) элемента; напр., $\frac{Ca''}{2} = \frac{40}{2}$ грм., $\frac{Ba''}{2} = \frac{137}{2}$ грм., растворяютъ и доводятъ объемъ раствора до одного литра.

При приготовленіи нормальныхъ растворовъ изъ сложныхъ соединеній отвѣшиваютъ на 1 литръ раствора молекулярный вѣсъ вещества, выраженный въ граммахъ (граммъ-молекулу), въ томъ случаѣ, если дѣйствующая часть молекулы, вступающая въ реакцію, одноатомна и слѣдовательно эквивалентна 1 атому водорода. Напри-

мѣръ, $[H]Cl = 36,5$ грм., $[Na]HO = 40$ грм., потому что въ соляной кислотѣ вступаетъ въ реакцію 1 атомъ водорода, а въ ѣдкомъ натрѣ 1 атомъ натрія. Если дѣйствующая часть молекулы двуатомна, для нормальнаго раствора берется половина молекулярнаго вѣса. Напр., $\frac{[H_2]SO_4}{2} = \frac{98}{2}$ грм., $\frac{[Ba'']{(OH)}_2}{2} = \frac{271}{2}$ грм., $\frac{[Na_2]CO_3}{2} = \frac{106}{2}$ грм., т. к. въ этихъ соединеніяхъ дѣйствуютъ 2 H, 2 Na и одинъ атомъ двувалентнаго Ba.

Вещества съ атомностью большей, чѣмъ два, для приготовленія титрованныхъ растворовъ употребляются весьма рѣдко.

Нѣсколько сложнѣе расчеты при приготовленіи нормальныхъ растворовъ изъ веществъ, дѣйствующихъ окислительно выдѣленнымъ ими свободнымъ кислородомъ, который воспринимается веществомъ, подлежащимъ окисленію.

Навѣска для нормальнаго раствора такого вещества высчитывается по количеству отдаваемаго или принимаемаго кислорода, перечисленнаго на эквивалентъ водорода, т. е. $H = \frac{O}{2}$.

Напримѣръ, двѣ молекулы марганцево-каліевой соли ($KMnO_4$) выдѣляютъ 5 атомовъ кислорода, что эквивалентно 10 атомамъ водорода; отсюда

$$2\,KMnO_4 = 5 \times O = IO \times H$$

поэтому нормальная навѣска марганцево-каліевой соли равняется

$$\frac{2\,KMnO_4}{10} = \frac{O}{2} = H$$

Другой примѣръ. Двѣ частицы сѣрнокислой закиси желѣза ($FeSO_4$) окисляются въ соль окиси, принимая 1 атомъ кислорода:

$$2\,FeSO_4 + H_2SO_4 + O = Fe_2(SO_4)_3 + H_2O$$

поэтому нормальная навѣска этой соли будетъ равна:

$$\frac{2\,FeSO_4}{2} = \frac{O}{2} = H$$

Точно также высчитывается навѣска для нормальнаго раствора веществъ, которыя выдѣляютъ или воспринимаютъ дѣйствующій хлоръ, бромъ, или іодъ. Такъ, двѣ молекулы сѣрноватисто-натровой соли ($Na_2S_2O_3$) превращаютъ 2 атома іода въ іодистый натръ, превращаясь въ свою очередь въ тетратіоновый натръ.

Отсюда $2\,Na_2S_2O_3 = 2\,J = 2\,H$, поэтому нормальная навѣска этой соли будетъ

$$\frac{2\,Na_2S_2O_3}{2} = J = H$$

На приведенныхъ основаніяхъ для приготовленія 1 литра нормальнаго раствора отвѣшиваютъ въ граммахъ:

1	молек.	$HCl = 36,5$	грм.	$^1/_2$	молек.	$Ba(NO_3)_2 = 130,5$	грм.
1	»	$HNO_3 = 63,0$	»	$^1/_2$	»	$Ba(OH)_2 8H_2O = 157,8$	»
$^1/_2$	»	$H_2SO_4 = 49,0$	»	1	»	$NaHCO_3 = 84,0$	»
$^1/_2$	»	$H_2C_2O_4 2H_2O = 63,0$	»	1	»	$FeSO_4 = 152,0$	»
1	»	$NaHO = 40,0$	»	$^1/_5$	»	$KMnO_4 = 31,6$	»
1	»	$KOH = 56,0$	»	$^1/_4$	»	$As_2O_3 = 49,5$	»
$^1/_2$	»	$Na_2O = 31,0$	»	1	»	$Na_2S_2O_3 5H_2O = 248,3$	»
$^1/_2$	»	$CaO = 28,0$	»				

Нормальные растворы, вслѣдствіе ихъ излишней крѣпости, вообще сравнительно рѣдко примѣняются при объемномъ анализѣ и никогда не примѣняются при санитарномъ анализѣ питьевыхъ водъ.

Вмѣсто нормальныхъ ($^1/_1$) чаще приготовляютъ растворы въ 10 разъ болѣе слабые ($^1/_{10}$ норм., децинормальные), въ 100 разъ слабѣе ($^1/_{100}$ норм., сантинормальные), а также $^1/_4$, $^1/_5$, $^1/_{20}$ нормальные.

Для приготовленія $^1/_{10}$ норм. растворовъ отвѣшиваютъ $^1/_{10}$ ч. навѣски, необходимой для приготовленія нормальныхъ растворовъ (въ граммахъ), растворяютъ и разводятъ до литра; для приготовленія $^1/_{100}$ нормальнаго раствора отвѣшиваютъ $^1/_{100}$ ч. нормальной навѣски и т. д.

Напримѣръ, для $^1/_{10}$ норм. раствора соляной кислоты (безводной) отвѣшиваютъ $\frac{HCl}{10} = \frac{36,5}{10} = 3,65$ грм.; для $^1/_{100}$ норм. $\frac{HCl}{100} = \frac{36,5}{100} = 0,365$ грм.

Въ нѣкоторыхъ случаяхъ нормальные растворы приготовляютъ для храненія, т. к. крѣпкіе растворы постояннѣе слабыхъ, и разводятъ ихъ по мѣрѣ надобности. Напримѣръ, разводя до 1 литра

100 кб. снт. норм. раств., получимъ растворъ $^1/_{10}$ норм.
10 » » » » » » $^1/_{100}$ » и т. д.

Изъ изложеннаго вытекаетъ весьма важное практическое слѣдствіе: нормальные, а также $^1/_{10}$, $^1/_{100}$ и т. д. норм. растворы всѣхъ веществъ реагируютъ между собой въ равныхъ объемахъ; иными словами они соотвѣтствуютъ другъ другу: 1 литръ—1 литру, 1 кб. снт.—1 кб. снт., $^1/_{10}$ кб. снт.—$^1/_{10}$ кб. снт., что упрощаетъ всѣ расчеты. Напримѣръ, для насыщенія 1 кб. снт. норм. ѣдкаго натра пойдетъ 1 кб. снт. норм. растворовъ всѣхъ кислотъ и наоборотъ.

Затѣмъ, если при титрованіи нормальными растворами брать навѣску изслѣдуемаго вещества въ 10 разъ меньшую, чѣмъ для нормальнаго раствора, то число кб. снт. истраченнаго раствора безъ всякихъ вычисленій показываетъ процентное содержаніе изслѣдуемаго вещества. Напр., при титрованіи нормальнымъ растворомъ ѣдкаго натра (40 грм. на литръ) $\frac{36,5}{10} = 3,65$ грм. соляной кислоты, потребуется ровно 100 кб. снт. нормальнаго раствора щелочи, если соляная кислота не содержала воды и др. примѣсей. Если же въ отвѣшенной кислотѣ

содержалось, напр. 66,5% воды, то на взятую навѣску ея пойдетъ норм. ѣдкой щелочи только 33,5 кб. снт., т. е. сотвѣтственно процентному содержанію безводной кислоты — 33,5%.

Соотвѣтственно уменьшая навѣску можно опредѣлять процентное содержаніе изслѣдуемаго вещества также и другими титрованными растворами, кратными отъ нормальныхъ.

Приготовленіе титрованныхъ растворовъ. Для приготовленія титрованныхъ растворовъ необходимо получитъ химически чистое вещество, точно соотвѣтвующее теоретической формулѣ. Для этого продажныя химическія вещества подвергаются очисткѣ, большей частью, посредствомъ перекристаллизаціи изъ воды, рѣже изъ другихъ жидкостей; очищенное вещество высушивается и точно отвѣшивается на химико-аналитическихъ вѣсахъ, пересыпается въ литровую колбу, растворяется въ небольшомъ количествѣ воды и разводится точно до объема литра. При чемъ водные растворы всегда должны касаться черты на шейкѣ колбы нижней частью своего мениска.

Вещества, растворяющіеся въ кипящей водѣ больше, чѣмъ въ холодной, перекристализовываютъ, охлаждая ихъ растворы насыщенныя при кипяченіи, въ снѣгу или льду; при чемъ маточный растворъ съ нихъ сливается просто или черезъ бумажный фильтръ. Иногда перекристализацію необходимо повторить нѣсколько разъ.

Производство титрованія. Титрованіемъ называется приливаніе малыми порціями растворовъ опредѣленной концентраціи къ раствору изслѣдуемаго вещества, во время котораго происходитъ химическая реакція между двумя растворами. Конецъ приливанія титрованнаго раствора узнается или по измѣнію цвѣта титруемой жидкости или по образованію осадковъ. Титрованный растворъ наливается въ бюретки и устанавливается на одномъ изъ верхнихъ дѣленій бюретки такимъ образомъ чтобы нижній край его мениска касался этого дѣленія при положеніи глаза на одной плоскости съ уровнемъ жидкости, или устраняютъ менискъ, затрудняющій нѣсколько отсчетъ, поплавкомъ Эрдмана (см. стр. 41 и 42, рис. 26, б.).

Опустивъ поплавокъ въ бюретку съ растворомъ, устанавливаютъ растворъ такъ, чтобы черта-мѣтка поплавка совпала съ однимъ изъ крупныхъ дѣленій бюретки. Также дѣлается отсчетъ и при титрованіи послѣ выпусканія каждой порціи раствора.

При точныхъ работахъ бюретки необходимо провѣрять калиброваніемъ; для этой цѣли наполняютъ бюретку прокипяченной дестиллированной водой въ 17,5° Ц, выпускаютъ въ взвѣшанныя колбочки по 10 кб. с. и взвѣшиваютъ на химико-аналитическихъ вѣсахъ Если бюретка калибрована правильно, 10 кб. снт. воды будутъ вѣсить ровно 10 грм. съ разницами не болѣе 0,01 гр. Примѣняя вмѣсто воды

ртуть, можно получить еще болѣе точную провѣрку. Обыкновенныя продажныя бюретки въ верхней части всегда нѣсколько уже, а въ нижней—шире, т. ч. самыя вѣрныя дѣленія имѣются въ среднихъ частяхъ бюретокъ, которыми и пользуются обыкновенно при точныхъ титрованіяхъ. Имѣющіяся въ продажѣ «нормальныя» бюретки достаточно точны для санитарныхъ изслѣдованій и провѣрка ихъ излишна.

Классификація реакцій, которыми пользуются при объемномъ анализѣ.

Не смотря на разнообразіе реакцій, происходящихъ при опредѣленіи веществъ титрованіемъ, ихъ можно сгруппировать въ три категоріи:

1) насыщеніе, или нейтрализація.

2) осажденіе.

и 3) окисленіе и возстановленіе; къ этой группѣ относится и іодометрія.

Насыщеніе.

Примѣромъ способа титрованія, основанномъ на нейтрализаціи, служитъ насыщеніе какой либо щелочи кислотой, или наоборотъ насыщеніе кислоты щелочью. Если при этомъ опредѣляютъ щелочь титрованной кислотой, то такой процессъ называется алкалиметрія; если же, наоборотъ, кислоту опредѣляютъ титрованной щелочью, то это носитъ названіе ацидиметрія. Моментъ насыщенія узнается по измѣненію цвѣта индикатора. Примѣромъ можетъ служить насыщеніе ѣдкаго натра соляной кислотой, идущее по слѣдующему равенству:

$$Na(OH) + HCl = NaCl + H_2O$$

Индикаторы. Индикаторомъ называется органическое вешество, дающее съ ничтожнымъ количествомъ кислотъ и щелочей ясно видимыя окраски. Большею частью индикаторами являются или натуральныя краски: лакмусъ, куркума, кошениль, или краски искусственно-приготовленныя: разоловая кислота, ализаринъ, метилоранжъ; рѣже вещества безцвѣтныя, какъ фенолфталинъ. По своей химической природѣ большинство индикаторовъ принадлежатъ къ слабымъ кислотамъ и только немногіе къ слабымъ основаніямъ. Теоретически дѣйствіе ихъ объясняется электролитической диссоціаціей ихъ растворовъ на окрашенные іоны (Оствальдъ).

1. Лакмусъ. Красящій пигментъ лакмуса, синѣющій отъ щелочей и краснѣющій отъ кислотъ, азолитминъ представляетъ собой вещество темнокоричневаго цвѣта, мало растворимое въ водѣ и совершенно нерастворимое въ спиртѣ и эфирѣ; съ щелочами образуетъ

легко растворимыя соли синяго цвѣта; отъ кислотъ синій цвѣтъ переходитъ въ красный. Кромѣ синяго красящаго вещества въ лакмусѣ содержатся еще красные пигменты, растворимые въ спирту и малопригодные въ качествѣ индикаторовъ вслѣдствіе недостаточной чувствительности.

Для полученія изъ лакмуса чувствительнаго раствора и пропитанныхъ имъ бумажекъ существуетъ много рецептовъ, которые различаются между собой способами очистки продажнаго лакмуса.

Способъ Мора. Продажный лакмусъ въ кубикахъ для удаленія красящихъ примѣсей дигерируютъ въ теченіе нѣкотораго времени въ 85% алкоголѣ въ фарфоровой чашкѣ, сливаютъ спиртъ и повторяютъ эту операцію до трехъ разъ. Нерастворившійся въ спирту лакмусъ обрабатываютъ горячей водой, получившуюся густую массу переливаютъ въ цилиндръ и даютъ отсѣсть, а отстоявшуюся прозрачную жидкость сливаютъ сифономъ, выпаривая до $^1/_3$ объема, и для разложенія солей подкисляютъ ее уксусной кислотой. Послѣ этого сгущаютъ жидкость до густоты сиропа и къ ней прибавляютъ значительныя количества 90% спирта. Красящее вещество лакмуса выпадаетъ въ осадокъ, который отфильтровываютъ и промываютъ спиртомъ. Очищенное такимъ образомъ красящее вещество, наконецъ, растворяютъ въ горячей водѣ и разводятъ растворъ такъ, чтобы три капли его явственно окрашивали 50 кб. снт. воды.

Способъ Кубеля-Тимана. Истолченный въ порошокъ лакмусъ повторно обработывается горячей водой; водный растворъ осторожно пересыщается уксусной кислотой для разложенія углекислаго кали и выпаривается на водяной банѣ до густоты сиропа; затѣмъ, прибавивъ къ сиропу немного 90% спирта, смѣсь переливаютъ въ колбу и приливаютъ большія количества 90% спирта. Отъ спирта красящее вещество лакмуса выпадаетъ, а примѣси остаются въ растворѣ; осадокъ отфильтровывается, промывается на фильтрѣ спиртомъ, растворяется при нагрѣваніи въ дестиллированой водѣ и фильтруется.

Способъ Левина. Нѣсколько дней настаиваютъ 500 грм. продажнаго лакмуса съ 2 литрами воды, фильтруютъ черезъ складчатый фильтръ, фильтратъ подкисляютъ соляной кислотой и діализируютъ до полнаго исчезновенія реакціи на хлориды въ окружающей діализаторъ водѣ и въ его содержимомъ (азотнокислое серебро перестанетъ давать муть).

Затѣмъ содержимое діализатора концентрируютъ до густоты сиропа на водяной банѣ, осаждаютъ красящее вещество 95° спиртомъ, промываютъ его такимъ же спиртомъ на фильтрѣ и растворяютъ въ дестиллированной водѣ (въ случаѣ затрудненій въ раствореніи осадка прибавляютъ каплю — двѣ ѣдкаго натра). Для приготовленія реактивныхъ бумажекъ растворъ дѣлится на двѣ порціи; одну изъ нихъ подкисляютъ фосфорной кислотой до полученія красной окрас-

ки, къ другой прибавляютъ ѣдкаго натра и получаютъ синій растворъ. Въ этихъ растворахъ смачиваютъ хорошую шведскую бумагу, высушиваютъ при обыкновенной температурѣ и, разрѣзавъ на полоски, сохраняютъ въ банкахъ съ притертыми пробками. Лакмусовая настойка имѣетъ синій цвѣтъ и сохраняется въ стклянкѣ съ ватной, а не съ притертой пробкой (плѣснѣетъ).

Лакмусовая настойка пригодна въ качествѣ индикатора при титрованіи органическихъ и крѣпкихъ неорганическихъ кислотъ, ѣдкихъ щелочей, амміака, водныхъ окисей щелочно-земельныхъ металловъ и при нагрѣваніи, отнюдь не на холоду, для титрованія углекислыхъ соединеній, такъ какъ углекислота вредитъ реакціи.

2. Азолитминъ. Красящее вещество лакмуса, приготовленное фабричнымъ способомъ. Въ качествѣ индикатора употребляютъ 1 грм. азолитмина въ 100 кб. снт., слабо подщелоченной воды и усредненной щавелевой кислотой до слабо синей окраски. Индикаторъ не чувствительнѣе лакмуса, но болѣе стойкій.

3. Лакмоидъ, или резорциновая синька, $C_{12}H_9O_8N$, получается нагрѣваніемъ резорцина съ азотистокислымъ каліемъ не при высокой температурѣ; чистый лакмоидъ легко растворимъ въ водѣ (чѣмъ пользуются для испытанія чистоты продажнаго препарата), еще легче въ спиртѣ, ацетонѣ, фенолѣ, уксусной кислотѣ; труднѣе—въ эфирѣ. Для полученія чистаго лакмоида, растворяютъ продажный продуктъ въ 90% спиртѣ, фильтруютъ и фильтратъ выпариваютъ въ вакуумъ-аппаратѣ.

Примѣняется растворъ изъ 0,2 грм. чистаго лакмоида въ 100 кб. снт. спирта. Синій растворъ отъ кислотъ дѣлается краснымъ и обратно отъ прибавленія щелочей переходитъ постепенно черезъ красно-фіолетовый оттѣнокъ въ синій. Лакмоидъ не пригоденъ для титрованія азотистой кислоты и другихъ слабыхъ кислотъ.

4. Настой кошенили. Желтовато-красный пигментъ кошенили отъ щелочей переходитъ въ яркій красный цвѣтъ съ фіолетовымъ оттѣнкомъ; отъ кислотъ—вновь возвращаетъ свой первоначальный желтовато-красный цвѣтъ. Получается продолжительнымъ настаиваніемъ 1 грм. продажной неизмельченной кошенили въ 100 кб. снт. 25% спирта; настой фильтруютъ. Сѣроводородъ не мѣшаетъ реакціи; углекислота препятствуетъ.

5. Розоловая кислота, $C_{20}H_{16}O_3$, оранжево-желтый блестящій зеленымъ кристаллическій пигментъ, получаемый дѣйствіемъ воды на діазорозанилинъ, или нагрѣваніемъ фенола и крезола съ сѣрной и мышьяковой кислотами, почти нерастворимъ въ водѣ, легко растворяется въ спиртѣ и даетъ оранжеватый растворъ; розоловая кислота обладаетъ слабо кислотными свойствами; отъ щелочей оранжево-желтый цвѣтъ переходитъ въ красный; отъ кислотъ—красный цвѣтъ вновь превращается въ оранжево-желтый. Углекислота вредитъ реакціи.

Употребляется растворъ: изъ 1 грм. розоловой кислоты въ 100 кб. снт. крѣпкаго спирта, разбавленный водой до 2000 кб. снт. Въ качествѣ реактива на свободную угольную кислоту, растворъ розоловой кислоты приготовляется нѣсколько иной: растворяютъ 0,2 грм. розоловой кислоты въ 100 кб. снт. 80% спирта и нейтрализуютъ ѣдкимъ баритомъ до появленія краснаго оттѣнка. Розоловую кислоту не нужно смѣшивать съ ауриномъ, веществомъ весьма близкимъ къ ней по составу ($C_{19} H_{14} O_3$) и по свойствамъ.

6. Фенолфталеинъ, $C_{20} H_{14} O_4$, изъ группы фталеиновъ—родоначальниковъ красокъ эозиновой группы, получается нагрѣваніемъ фталеиноваго ангидрида съ феноломъ и сѣрной кислотой до 115—120° Ц., а также изъ дифенилфталида. Безцвѣтное, кристаллическое вещество съ слабымъ ароматическимъ запахомъ, не растворимое въ въ водѣ, легко растворимое въ спиртѣ. Безцвѣтный спиртовый растворъ отъ щелочей окрашивается въ красный, фіолетово-красный цвѣтъ, и снова обезцвѣчивается при прибавленіи кислотъ.

Растворяютъ 1 грм. продажнаго фенолфталеина въ 100 кб. снт. 96% спирта. Фенолфталеинъ не пригоденъ для титрованія амміака; превосходный, самый чувствительный индикаторъ для органическихъ и неорганическихъ кислотъ. Углекислота мѣшаетъ реакціи.

7. Метилоранжъ (геліантинъ, оранжъ III, тропеолинъ D, мандариноранжъ, диметиланилиноранжъ, гольдоранжъ, $N (CH_3)^2 C_6 H_4 N = N C_6 H_4 (SO_3 H)$, т. е. свободная сульфокислота бензолазодиметиланилина или натріевая (аммоніевая) соль этой кислоты. Въ качествѣ индикатора употребляется водный растворъ 1: 1000 свободной кислоты, а не ея соли.

Если продажный препаратъ состоитъ изъ соли, водный растворъ его обрабатываютъ соляной кислотой и получаютъ свободную сульфокислоту въ осадкѣ въ формѣ кристалловъ, которыми и пользуются. Метилоранжъ — искусственная краска, растворимая въ водѣ съ оранжевымъ цвѣтомъ, который отъ кислотъ переходитъ въ красный; отъ щелочей красный цвѣтъ опять переходитъ въ оранжевый. Къ щелочамъ метилоранжъ нѣсколько чувствительнѣе, чѣмъ къ кислотамъ. Примѣняется для титрованія углекислыхъ соединеній на холоду, т. к. угольная кислота на него не дѣйствуетъ, а также и для титрованія нелетучихъ ѣдкихъ щелочей и амміака. Не пригоденъ для титрованія щавелевой кислоты, азотистой и сѣрнистой кислоты.

8. Ализаринъ, $C_{14} H_8 O_4$, растительная краска корня морены, принадлежащая къ группѣ антраценовыхъ красокъ, кристаллизуется въ блестящихъ красныхъ иглахъ или призмахъ, легко растворима въ спиртѣ и эфирѣ, мало въ горячей водѣ. Употребляется растворъ 0,25—0,5 грм. въ 100 кб. снт. спирта. Желтовато-бурый цвѣтъ раствора отъ нелетучихъ щелочей измѣняется въ синефіолетовый, отъ амміака — въ красный; отъ кислотъ—въ лимонно-желтый; съ углекис-

лыми и двууглекислыми солями ализаринъ, какъ и съ летучими щелочами, даетъ красную окраску, т. е. реагируетъ щелочно, какъ метилоранжъ. Ализаринъ, какъ и метилоранжъ, особенно примѣнимъ для титрованія угле-и двууглекислыхъ солей на холоду, т. к. угольная кислота на него не дѣйствуетъ.

Изъ описанныхъ индикаторовъ чаще другихъ употребляются: фенолфталеинъ, розоловая кислота, метилоранжъ и лакмусъ, которые и необходимо имѣть всегда готовыми.

Число индикаторовъ весьма велико; интересующихся ими спеціально отсылаемъ къ подробнымъ руководствамъ по объемному анализу.

Примѣры приготовленія и установки титрованныхъ растворовъ кислотъ и щелочей.

Приготовленіе $^1/_{10}$ норм. сѣрной кислоты. Нормальный растворъ сѣрной кислоты содержитъ въ литрѣ:

$H = \frac{H_2SO_4}{2} = \frac{98}{2} = 49$ грм.; $^1/_{10}$ норм. $= 4{,}9$ грм. H_2SO_4

Въ тарированномъ стаканчикѣ отвѣшиваютъ 5,2—5,5 грм. конц. сѣрной кислотѣ (у. в. 1,84), вливаютъ ее въ литровую колбу, налитую на половину дестиллированной водой, споласкиваютъ нѣсколько разъ стаканчикъ водой и сливаютъ въ ту же колбу и, наконецъ, доводятъ объемъ смѣси до мѣтки, т. е. до 1 литра. Приготовленный т. о. $^1/_{10}$ норм. растворъ сѣрной кислоты приблизительный и его крѣпость должна быть установлена, напримѣръ, по углекислому натру.

Приготовленіе $^1/_{10}$ норм. углекислаго натра. Нормальный растворъ углекислаго натра содержитъ въ литрѣ:

$H = \frac{Na_2CO_3}{2} = \frac{106}{2} = 53$ грм.; $^1/_{10}$ норм. $= 5{,}3$ грм. Na_2CO_3.

Углекислый натръ получается изъ химически чистаго двууглекислаго натра высушиваніемъ послѣдняго при 150° Ц, или легкимъ прокаливаніемъ въ платиновомъ тиглѣ до постояннаго вѣса. Послѣ охлажденія отвѣшиваютъ точно на аналитическихъ вѣсахъ 5,35 грм. соды, растворяютъ въ дестиллированной водѣ и доводятъ растворъ до объема 1 литра.

Установка титра $^1/_{10}$ норм. сѣрной кислоты по углекислому натру. Изъ бюретки, въ которую налитъ растворъ $^1/_{10}$ норм. соды, точно отмѣряютъ въ стаканчикъ 20 кб. снт.; прибавляютъ нѣсколько капель индикатора метилоранжа и изъ другой бюретки прибавляютъ осторожно по каплямъ $^1/_{10}$ норм. растворъ сѣрной кислоты до появленія краснаго окрашиванія. Титрованіе повторяютъ съ тѣмъ же объемомъ соды и съ двойнымъ. Разница между двумя послѣдовательными титрованіями должна быть менѣе $^1/_{10}$ кб. снт.

Если употребляютъ индикаторомъ розоловую кислоту, или фенол-

фталеинъ, которымъ углекислота мѣшаетъ, къ отмѣреннымъ 20 кб. снт. $^1/_{10}$ норм. соды, прибавивъ 2—3 капли индикатора, вливаютъ изъ бюретки $^1/_{10}$ норм. сѣрной кислоты нѣсколько больше, чѣмъ нужно для нейтрализаціи взятаго объема соды, напр. 25 кб. снт., нагрѣваютъ на азбестовой сѣткѣ для удаленія угольной кислоты и горячую жидкость титруютъ обратно растворомъ соды до появленія краснаго окрашиванія при употребленіи розоловой кислоты и красно-фіолетоваго—при фенолфталеинѣ.

Если $^1/_{10}$ норм. растворъ сѣрной кислоты былъ приготовленъ теоретически точно, то на 20 кб. снт. $^1/_{10}$ норм. раствора соды его пойдетъ ровно 20 кб. снт.

Если онъ былъ крѣпче, чѣмъ нужно, его разводятъ до теоретическаго $^1/_{10}$ нормальнаго по слѣдующему расчету. Допустимъ, что для нейтрализаціи 20 кб. снт. $^1/_{10}$ норм. раствора соды израсходовано 17,5 кб. снт. приготовленнаго раствора сѣрной кислоты вмѣсто требуемыхъ теоріей 20 кб. снт. Очевидно, если каждые 17,5 кб. снт. раствора сѣрной кислоты развести дестиллированной водой до 20 кб. снт., т. е. прибавить къ нимъ по 2,5 кб. снт., то и получимъ $^1/_{10}$ норм. сѣрную кислоту, соотвѣтствующую объемъ за объемъ $^1/_{10}$ норм. раствору соды. Сколько же нужно прибавить воды къ 1000 кб. снт. раствора такой сѣрной кислоты?

Если на каждые 17,5 кб. снт. необходимо прибавить по 2,5 кб. снт., то на 1000 кб. снт.:

$$x = \frac{2,5 \times 1000}{17,5} = 143 \text{ кб. снт.}$$

Приготовленіе $^1/_{10}$ норм. раствора ѣдкаго натра. Нормальный растворъ содержитъ въ литрѣ: $H = Na\,HO = 40$ грм.; $^1/_{10}$ норм. $\frac{40}{10} = 4$ грм. $NaHO = 2,3$ грм. Na. Требуемый растворъ можно приготовить:

а) Изъ ѣдкаго натра. Отвѣшиваютъ 5—6 грм. чистаго ѣдкаго натра (Natri hydrici alcohol. depur. in bacillis), растворяютъ въ 1000 кб. снт. дестиллированной воды и въ чугунномъ котелкѣ кипятятъ съ небольшимъ количествомъ известковаго молока (а не известковой воды) для удѣленія углекислыхъ соединеній въ теченіе часа при частомъ помѣшиваніи. Остывшую жидкость переливаютъ для отстаиванія въ бутыль, назначенную для храненія титрованныхъ растворовъ ѣдкихъ щелочей, т. е. заткнутую пробкой съ двумя отверстіями, изъ которыхъ въ одно вставлена трубка съ натронной известью для защиты отъ углекислоты воздуха, а въ другое—изогнутая стеклянная трубка съ каучукомъ и зажимомъ на концѣ, которая служитъ сифономъ. Отстоявшійся прозрачный растворъ переливаютъ черезъ сифонъ, доводятъ холодной прокипяченой дестиллированной водой до литра и сохра-

няютъ въ описанной выше бутыли. Обыкновенно приготовляютъ сразу нѣсколько литровъ раствора.

Титръ раствора ѣдкаго натра точно устанавливается по сѣрной кислотѣ съ однимъ изъ приведенныхъ индикаторовъ. Можно его установить также и по щавелевой кислотѣ.

б. Изъ металлическаго натрія. Быстрѣе приготовляется требуемый растворъ ѣдкаго натра, исходя изъ металлическаго натрія; послѣдній приблизительно отвѣшиваютъ, бросая свѣже нарѣзаемые ножемъ блестящіе кусочки натрія въ тарированный стаканчикъ съ керосиномъ. Затѣмъ вылавливаютъ взвѣшенные блестящіе кусочки на фильтровальную бумагу, быстро обтираютъ ихъ ею и переносятъ въ взвѣшенную предварительно стклянoчку съ притертой пробкой (бюксу), стоявшую въ эксикаторѣ, и точно взвѣшиваютъ вторично. Навѣску натрія вытряхиваютъ въ колбу, поставленную въ снѣгъ, въ которой предварительно было налито 96% спирта приблизительно въ 10 разъ больше навѣски натрія, и разводятъ дестиллированной водой съ такимъ расчетомъ, чтобы въ каждомъ литрѣ раствора содержалось $\frac{Na}{10} = 2{,}3$ грм. Na.

Примѣръ. Навѣска металлическаго натрія равнялась 4,6 грм., слѣдовательно полученный спиртовый растворъ металлическаго натрія долженъ быть разбавленъ до $\frac{4{,}6}{2{,}3} = 2$ литровъ. Въ сосудъ, назначенный для храненія раствора ѣдкаго натра, вливаютъ 2 литра дестиллированной воды, отмѣчаютъ уровень ея чертой и отливаютъ изъ него въ измѣрительный цилиндръ опредѣленный объемъ (500—700 кб. снт.); вмѣсто воды вливаютъ въ сосудъ спиртовый растворъ металлическаго натрія, споласкиваютъ содержавшую спиртовый растворъ колбу нѣсколько разъ отлитой дестиллированной водой, сливая ее въ сосудъ для храненія раствора, и точно доводятъ объемъ раствора до мѣтки, т. е. до 2 литровъ.

Отношеніе къ раствору сѣрной кислоты устанавливается такъ же, какъ у предыдущаго раствора.

Приготовленіе $^1/_{10}$ норм. щавелевой кислоты. Норм. кислота содержитъ: $H = \frac{C_2H_2O_4 + 2H_2O}{2} = \frac{126}{2} = 63$ грм.; $^1/_{10}$ норм. $= \frac{63}{10} = 6{,}3$ грм. въ 1 литрѣ.

Отвѣшиваютъ точно 6,3 грм. перекристаллизованной и высушенной на воздухѣ щавелевой кислоты, приготовленной слѣдующимъ образомъ.

Продажная (т. н. химич. чистая) щавелевая кислота содержитъ примѣсь трудно растворимыхъ кислыхъ солей щелочныхъ основаній и нѣкоторыя другія примѣси, поэтому она должна быть тщательно очищена кристаллизаціей изъ горячей крѣпкой соляной кислоты 10° Боме (у. в. 1,075).

Большую навѣску щавелевой кислоты (100—250 грм.) растворяютъ въ чашкѣ въ равномъ по вѣсу количествѣ кипящей соляной кислоты и охлаждаютъ при частомъ помѣшиваніи стеклянной палочкой во льду. Мелкій кристаллическій осадокъ щавелевой кислоты отфильтровываютъ черезъ тонкій слой стеклянной ваты и, давъ стечь жидкости, нѣсколько разъ споласкиваютъ соляной кислотой. Затѣмъ вновь растворяютъ въ горячей соляной кислотѣ и перекристаллизовываютъ вторично описаннымъ способомъ.

Полученную двойной кристаллизаціей щавелевую кислоту растворяютъ въ возможном аломъ объемѣ горячей воды, охлаждаютъ во льду, помѣшивая стеклянной палочкой, и осадокъ промываютъ на фильтрѣ холодной дестиллированной водой. Перекристаллизацію изъ воды повторяютъ до тѣхъ поръ, пока водный растворъ щавелевой кислоты перестанетъ давать реакцію на хлориды съ азотнокислымъ серебромъ при подкисленіи азотной кислотой. Навѣска въ 10—20 грм. очищенной т. о. щавелевой кислоты при осторожномъ нагрѣваніи въ платиновомъ тиглѣ должна улетучиваться безъ остатка. Очищенную т. о. щавелевую кислоту, давъ съ нея хорошо стечь на воронкѣ маточному раствору, раскладываютъ тонкимъ слоемъ на нѣсколько листовъ шведской фильтровальной бумаги и, накладывая сверху листъ такой же бумаги, осторожнымъ надавливаніемъ отжимаютъ ее; отжатую кислоту затѣмъ пересыпаютъ на свѣжій листъ такой же бумаги, распредѣляютъ по нему тонкимъ слоемъ и, покрывъ сверху листомъ фильтровальной бумаги, оставляютъ сохнуть на ночь. Составъ приготовленной описаннымъ способомъ щавелевой кислоты: $C_2H_2O_4 + 2H_2O$.

Для лучшаго сохраненія растворовъ щавелевой кислоты рекомендуется прибавлять 25%-ой сѣрной кислоты по 50 кб. снт. на литръ приготовленнаго раствора; такіе растворы не измѣняютъ титра въ теченіе 8 мѣсяцевъ и служатъ для установки титра марганцево-каліевой соли.

Для той же цѣли весьма хорошъ слѣдующій пріемъ: отвѣшиваютъ щавелевой кислоты 63,0 грамма и приготовляютъ изъ нея литръ раствора, т. е. нормальный растворъ; разливаютъ этотъ растворъ точно, изъ бюретки, по 10 кб. снт. въ стклянки съ притертыми пробками, обвязываютъ ихъ пергаментомъ и стерилизуютъ при 70—75° Ц. нагрѣваніемъ въ горячей водѣ въ теченіе 4 часовъ. По мѣрѣ надобности, содержимое одной изъ стклянокъ съ стерилизованнымъ норм. растворомъ щавелевой кислоты переливаютъ въ литровую колбу, стклянку хорошо ополаскиваютъ вмѣстѣ съ пробкой дестиллированной водой въ ту же колбу и разводятъ до объема 1000 кб. снт. Т. о. получаютъ менѣе стойкій $^1/_{100}$ норм. растворъ щавелевой кислоты.

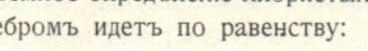
Чтобы избѣжать описанной длительной операціи очистки щавелевой кислоты, пріобрѣтаютъ химически чистую щавелевую кислоту pro analyse, которую достаточно перекристиллизовать изъ горячей воды и убѣдиться прокаливаніемъ, что она сгораетъ безъ остатка.

По титрованному раствору $^1/_{10}$ норм. щавелевой кислоты устанавливаются титры растворовъ ѣдкихъ щелочей: ѣдкаго кали, натра, барита; растворы марганцево-каліевой соли и нѣкоторые другіе.

Осажденіе.

При способѣ осажденія отъ взаимодѣйствія двухъ растворовъ одно изъ соединеній осаждается; конецъ реакціи узнается или на глазъ, или при помощи индикатора. Вслѣдствіе трудности замѣтить конецъ реакцій въ мутной жидкости и вслѣдствіе нѣкоторой растворимости получающихся осадковъ, этотъ способъ принадлежитъ къ наименѣе точнымъ способамъ объемнаго анализа. Тѣмъ не менѣе существуетъ нѣсколько весьма точныхъ опредѣленій, основанныхъ на реакціяхъ осажденія, напр., опредѣленіе хлористыхъ, іодистыхъ, бромистыхъ и сѣрнокислыхъ солей.

Примѣръ. Объемное опредѣленіе хлористыхъ солей титрованіемъ азотнокислымъ серебромъ идетъ по равенству:



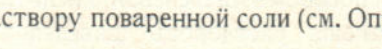
$$Na\,Cl + Ag\,NO_3 = Ag\,Cl + Na\,NO_3$$

Нерастворимый бѣлый осадокъ хлористаго серебра осѣдаетъ медленно, жидкость остается при титрованіи мутной, поэтому конецъ реакціи узнается индикаторомъ, хромо-каліевой солью, дающей съ избыткомъ азотнокислаго серебра красную соль хромокислаго серебра. При этомъ азотнокислое серебро устанавливается по точно приготовленному раствору поваренной соли (см. Опредѣленіе хлоридовъ).

Окисленіе и возстановленіе.

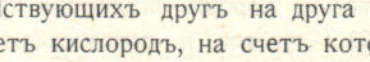
Изъ двухъ, дѣйствующихъ другъ на друга растворенныхъ соединеній, одно выдѣляетъ кислородъ, на счетъ котораго окисляется другое соединеніе, превращаясь въ соединеніе болѣе окисленное, или совершенно разрушаясь. Окислителемъ при объемномъ анализѣ является морганцевокислый, рѣже хромовокислый калій, обыкновенно въ кисломъ растворѣ, т. ч. окисляюще дѣйствуютъ кислоты этихъ соединеній. Для подкисленія служитъ сѣрная кислота.

Примѣръ. Опредѣленіе желѣза. Схематически реакція окисленія закиси желѣза въ окись выражается слѣдующимъ равенствомъ:



$$2\,FeO + O = Fe_2\,O_3.$$

Слѣдовательно на 1 атомъ желѣза требуется $^1/_2$ атома кислорода, что̀ эквивалентно 1 атому водорода. Въ дѣйствительности реакція выражается слѣдующимъ сложнымъ химическимъ равенствомъ:



$$10\,FeSO_4 + 2\,KMnO_4 + 8\,H_2SO_4 + 5\,Fe_2\,(SO_4)^3 + 2\,MnSO_4 + K_2SO_4 + 8\,H_2O$$

Приготовленіе $^1/_{10}$ норм. раствора марганцево-каліевой соли. Норм. растворъ: $H = \frac{0}{2} = \frac{2\,KMnO_4}{5 \times 2} = \frac{2 \times 158}{5 \times 2} = 31{,}6$ грм.; $^1/_{10}$ норм. $= \frac{31{,}6}{10} = 3{,}16$ грм. въ литрѣ. Растворяютъ 3, 2 грм. марганцево-каліевой соли въ дестиллированной водѣ, разводятъ до литра и, давъ нѣсколько дней постоять, устанавливаютъ по $^1/_{10}$ норм. раствору щавелевой кислоты при нагрѣваніи и въ присутствіи свободной сѣрной кислоты (ср. Опредѣленіе органическихъ веществъ по Кубелю). При этомъ реакція окисленія идетъ по схемѣ:

$$C_2H_2O_4 + 2H_2O + O = 2CO_2 + 3H_2O$$

Растворы марганцево-каліевой соли хранятся въ темной стклянкѣ и наливаются въ бюретки съ стеклянными кранами.

Ходъ опредѣленія. Приливая изъ бюретки со стеклянным краномъ марганцево-каліевой соли, установленной по $^1/_{10}$ норм. раствору щавелевой кислоты, къ раствору закисной соли желѣза, получаютъ обезцвѣчиваніе раствора морганцево-каліевой соли до тѣхъ поръ, пока вся соль закиси желѣза не окислится въ соль окиси; по окончаніи реакціи окисленія титруемая смѣсь отъ малѣйшаго избытка марганцево-каліевой соли окрасится въ розовый цвѣтъ. Титрованіе производится на холоду; къ раствору желѣзной соли передъ титрованіемъ прибавляется сѣрная кислота.

Аналогичнымъ способомъ могутъ опредѣлятся соли закиси марганца азотистой кислоты и другія.

Іодометрія.

Іодометрія (хлоро, бромометрія, галоидометрія) состоитъ въ опредѣленіи высшихъ ступеней окисленія съ помощью іодистоводородной и вообще съ помощью галоидоводородныхъ кислотъ, при чемъ выдѣляется свободный іодъ, который и опредѣляется титрованіемъ. Іодометрическіе методы принадлежатъ къ самымъ изящнымъ и точнымъ методамъ объемнаго анализа.

При іодометріи іодъ въ нѣкоторыхъ случаяхъ играетъ роль косвеннаго окислителя, такъ какъ въ присутствіи веществъ, способныхъ окисляться, разлагаетъ воду съ выдѣленіемъ кислорода по равенству:

$$H_2O + 2J = 2HJ + O$$

Въ другихъ случаяхъ онъ отнимаетъ основаніе; напр., у сѣрноватисто-натровой соли, которая при этомъ превращается въ тетратіоновокислый натръ.

У сѣроводорода отнимаетъ водородъ:

$$H_2S + 2J = S + 2JH.$$

Выдѣлившійся свободный іодъ титруется сѣрноватисто-натровой солью безъ всякаго индикатора до обезцвѣчиванія, или съ

крахмальнымъ клейстеромъ, съ которымъ уже слѣды іода даютъ интенсивное синее окрашиваніе, исчезающее отъ малѣйшаго избытка сѣрноватисто-натровой соли. Въ виду этого титрованіе ведется въ очень слабыхъ растворахъ (напр., $^1/_{100}$ норм.) и идетъ по равенству:

$$2\,J + 2\,Na_2\,S_2\,O_3 = Na_2\,S_4\,O_6 + 2\,Na\,J.$$

Приготовленіе $^1/_{100}$ норм. раствора іода. Норм. растворъ: $H = J = 126{,}9$ грм.; $^1/_{100}$ норм. $= \frac{126{,}9}{100} = 1{,}269$ грм. въ литрѣ. Отвѣшиваютъ точно 1,27 грм. возгнаннаго между часовыми стеклами и высушеннаго надъ сѣрной кислотой іода, смываютъ его въ колбу съ водой, въ которой растворено 3 грм. чистаго іодистаго калія, и, когда іодъ растворится, разводятъ до литра.

Если іодъ былъ химически чистъ, полученный т. о. $^1/_{100}$ норм. растворъ не нуждается въ провѣркѣ, и по нему устанавливается крѣпость раствора сѣрноватисто-кислаго натра.

Приготовленіе $^1/_{100}$ норм. сѣрноватистокислаго натра. Норм. р. $H = \frac{O}{2} = J = Na_2\,S_2\,O_3 + 5\,H_2\,O = 248$ грм.; $^1/_{100}$ норм. $= \frac{248}{100} = 2{,}48$ грм. въ литрѣ. Отвѣшиваютъ 2,5 грм. кристаллической продажной соли, растворяютъ и доводятъ до литра. Точный титръ устанавливаютъ по раствору іода, или по двухромокаліевой соли (см. Опредѣленіе растворенного въ водѣ кислорода по Винклеру). Для приготовленія раствора сѣрноватисто-натровой соли берется свѣже прокипяченая, охлажденная дестиллированная вода (безъ углекислоты) и растворъ хранится въ темнотѣ.

Растворъ крахмала. Отвѣшиваютъ 1 грм. пшеничнаго крахмала, размѣшиваютъ въ фарфоровой чашкѣ въ холодной дестиллированной водѣ и при постоянномъ помѣшиваніи нагрѣваютъ на сѣткѣ до полученія клейстера; при этомъ препятствуютъ выкипанію приливаніемъ воды. Клейстеръ фильтруютъ черезъ складчатый фильтръ и прозрачный фильтратъ употребляютъ, какъ индикаторъ по нѣскольку капель.

Въ настоящее время, существуетъ въ продажѣ растворимый крахмалъ, изъ котораго безъ затрудненія приготовляется $1^0/_0$ растворъ.

Установка титра сѣрноватисто-натровой соли по іоду. При іодометріи обыкновенно къ раствору іода, къ которому прибавлено нѣсколько капель крахмальнаго клейстера, прибавляютъ растворъ сѣрноватисто-натровой соли до исчезновенія синей окраски. Титрованіе ведется удобнѣе всего въ коническихъ колбочкахъ при постоянномъ встряхиваніи, индикаторъ прибавляется въ концѣ титрованія, когда свободнаго іода въ растворѣ остается уже мало (едва замѣтная желтая окраска). Два послѣдовательныхъ титрованія одного и того же раствора іода сѣрноватисто-натровой солью должны совпадать капля въ каплю.

Въ нѣкоторыхъ случаяхъ титръ сѣрноватистокислаго натра устанавливается по марганцево-каліевой, а также по кислой іоднокаліевой соли, $KJO_3 + HJO_3$, въ присутствіи іодистаго калія, изъ которыхъ свободный іодъ вытѣсняется соляной или сѣрной кислотами.

III.

Изслѣдованіе питьевой воды.

Взятіе пробъ воды для физико-химическаго изслѣдованія.

Выемка воды для изслѣдованія должна быть сдѣлана съ большой тщательностью самимъ изслѣдователемъ или въ его присутствіи и, во всякомъ случаѣ, подъ наблюденіемъ врача, фармацевта, инженера и другихъ свѣдующихъ лицъ.

Въ оффиціальныхъ случаяхъ выемка пробъ дѣлается въ присутствіи цѣлой комиссіи, составляется актъ и опечатанныя пробы препровождаются для изслѣдованія.

Для обычнаго санитарнаго анализа необходимо имѣть не менѣе $^1/_4$ ведра изслѣдуемой воды, для подробнаго анализа—$^1/_2$ ведра. Пробы воды берутся въ стеклянныя бутыли соотвѣтственной емкости съ притертой пробкой, тщательно вымытыя, сполоснутыя дестиллированной водой и высушенныя. Независимо отъ этого, при взятіи пробы бутыли нѣсколько разъ споласкиваются той водой, которая берется для изслѣдованія, и затѣмъ уже наполняются и закупориваются. Если пробы воды должны пересылаться или перевозиться для изслѣдованія на значительныя разстоянія, не слѣдуетъ ими наполнять бутыли до пробки, а всегда необходимо надъ водой оставить слой воздуха на случай расширенія воды во время пути; вслѣдствіе несоблюденія указаннаго условія не рѣдко въ лабораторіяхъ получаютъ вмѣсто пробъ одни пустыя треснувшія бутыли.

Если нѣтъ возможности достать бутыли съ стеклянными пробками, простыя пробки предварительно вывариваютъ въ горячей водѣ, послѣ закупориванія срѣзаютъ въ уровень съ горломъ бутыли и заливаютъ сургучемъ, мастикой, или параффиномъ. Каждая бутыль съ пробой должна обвязываться пергаментомъ или кускомъ чистаго полотна, имѣть №, четко написанный на этикеткѣ, или соотвѣтствующую надпись, и упаковываться корзину или инымъ способомъ, предохраняющимъ отъ битья во время пути.

Пробы воды для опредѣленія растворенныхъ въ ней газовъ, когда ихъ также требуется опредѣлить, берутся въ спеціальные сосуды съ соблюденіемъ предосторожностей, указанныхъ ниже при описаніи способовъ опредѣленія этихъ газовъ.

Въ зависимости отъ рода источника и отъ цѣли, съ которой про-

изводится изслѣдованіе, существенно измѣняется способъ выемки пробъ и ихъ количество.

Если идетъ дѣло объ изслѣдованіи источника питьевой водой, предназначаемаго для какого нибудь населеннаго пункта, свойства воды котораго неизвѣстны, тогда необходимо произвести систематическія изслѣдованія пробъ воды, взятыхъ во всѣ времена года, т. е. самое меньшее по 1 пробѣ въ сезонъ (лѣтомъ, осенью, весной и зимой).

Если же рѣшается вопросъ о загрязненіи водоема городскими или фабричными сточными водами, то заключеніе можно сдѣлать уже на основаніи нѣсколькихъ одновременно взятыхъ пробъ воды (выше источника загрязненія, у него и ниже), хотя болѣе прочныя данныя для сужденія, конечно, можно получить только послѣ повторныхъ изслѣдованій.

Взятіе пробъ изъ колодцевъ съ насосами и изъ водопроводныхъ крановъ. Вода передъ взятіемъ пробы откачивается или выпускается въ теченіе 5—10 минутъ, затѣмъ ею споласкиваютъ бутыли и наливаютъ ихъ водой. Въ особыхъ случаяхъ изъ колодцевъ берутся двѣ пробы до и послѣ откачиванія.

Взятіе пробъ изъ колодцевъ безъ насосовъ и изъ открытыхъ водоемовъ. При обычныхъ условіяхъ вода изъ указанныхъ источниковъ берется не съ поверхности, чтобы избѣжать случайныхъ загрязненій, а съ глубины $^1/_2$—1 арш.; при изслѣдованіи глубокихъ водоемовъ необходимо брать пробы на 2—3 различныхъ глубинахъ, стараясь особенно хорошо изслѣдовать ту зону воды, на глубинѣ которой будутъ заложены водопріемники. При изученіи вліянія дна на составъ воды или глубоко лежащихъ сточныхъ трубъ, берутъ пробы на ихъ уровнѣ и т. д. Напр., при санитарныхъ изслѣдованіяхъ воды Ладожскаго озера пробы для химическаго изслѣдованія брались съ глубинъ въ 2 саж. и глубже (подкомиссія проф. Шидловскаго 1905/6 г.); при такихъ же изслѣдованіяхъ Невской губы (подкомиссія проф. Хлопина, 1911/2 г.) цѣлесообразнѣе оказалось брать пробы на глубинѣ 1 сажени и глубже.

Для взятія пробъ для химическаго анализа съ различныхъ глубинъ предложено нѣсколько болѣе или менѣе сложныхъ, дорогихъ и ломкихъ приборовъ.

Изъ нихъ слѣдующій простой приборъ, который можетъ сдѣлать любой жестянникъ, въ цѣломъ рядѣ русскихъ экспедицій, въ которыхъ автору приходилось принимать участіе, оказался весьма удобнымъ и прочнымъ (рис. 31).

По размѣрамъ бутылей заказывается родъ металлическаго футляра, состоящаго изъ жестяныхъ полосокъ съ пустыми промежутками между ними, снизу на металлическое дно припаивается кружокъ свинца, такого вѣса, чтобы своей тяжестью съ тяжестью прибора могъ погрузить пустую, заткнутую бутыль на какую угодно глубину.

Сверху футляръ имѣетъ металлическую дужку, за которую привязывается веревка съ дѣленіями на доли метра, или футы, на которой опускается и поднимается приборъ. Во время взятія пробы бутыли затыкаются каучуковой или обыкновенной пробкой, которая на извѣстной глубинѣ вытаскивается изъ горлышка бутыли прикрѣпленной къ пробкѣ тонкой бичевкой, верхній конецъ которой держитъ человѣкъ, берущій пробу.

Описанный приборъ практичнѣе прибора Хейрота (Heyroth), у котораго футляръ проволочный квадратной формы, и даже упрощеннаго прибора Спитты, состоящаго изъ свинцоваго дна квадратной формы,

1. 2.

Рис. 31. Приборъ для взятія пробъ воды для химическаго изслѣдованія. 1. Стеклянная бутыль въ $^1/_4$—$^1/_2$ ведра. 2. Футляръ, въ которомъ погружается бутыль въ воду. Верхняя коническая часть футляра открывается. Русская модель.

къ которому съ двухъ сторонъ придѣлано по одной узкой металлической вертикальной пластинкѣ, придерживающей квадратной формы бутыль съ боковъ; горлышко бутыли укрѣпляется особымъ затворомъ, прикрѣпленнымъ на этихъ же пластинкахъ. Приборъ опускается на веревкѣ съ дѣленіями; пробка вынимается тонкимъ шнуромъ, привязаннымъ къ пробкѣ прибора.

Приборъ Хейрота вслѣдствіе квадратной формы громоздокъ, а приборъ Спитты требуетъ бутылей спеціальной формы, которыхъ нѣтъ готовыхъ въ продажѣ. Кромѣ того, бутыль въ приборѣ легко разбить о бортъ судна во время качки.

При сильныхъ теченіяхъ описанные приборы, опускаемые на веревкахъ, значительно уклоняются въ сторону отъ предполагаемаго пункта взятія пробы, хотя обыкновенно этой ошибкой можно пране-

бречь. Въ тѣхъ же случаяхъ, когда необходимо взять пробу воды съ глубины изъ точно намѣченнаго пункта рѣки, напр., у выхода въ нее сточной трубы, приборъ опускаютъ по шесту или по металлической штангѣ.

Спеціальные приборы для этой цѣли предложены Ольмюллеромъ, Гейзе и Майергаферомъ. Еще лучше въ такихъ случаяхъ поручить взятіе пробы водолазу.

Наконецъ, для взятія пробы съ различныхъ глубинъ одновременно

Рис. 32.

Рис. 33.

Рис. 32. Приборъ Спитты и Имгофа для взятія пробъ воды для химическаго и бактеріологическаго изслѣдованія. Малая дорожная модель для небольшихъ глубинъ. *e* и *a*. Бутыли для пробъ воды (*a*—для растворенныхъ газовъ); *b*. Бутыль для счета колоній; *d*. Молотокъ для отбиванія носика у *b*; *g*, *f*, *h*. Трубка съ обратнымъ клапаномъ; *i*. Трубка для отвода воздуха.

Рис. 33. То же. Большая модель для значительныхъ глубинъ. *a*. Кранъ для впуска; *b*. Открывающая цѣпь; *c*. Опусканіе молотка; *d*. Цѣпь, на которой опускается приборъ; *e*. Трубки для отвода воздуха; *f*. Оборотный клапанъ; *g*. Трубка для вытягиванія воды изъ прибора; *h*. Пробирки для счета колоній.

для химическаго анализа воды съ растворенными въ ней газами, а также и для бактеріологическаго изслѣдованія предложенъ Спиттой и Имгофомъ приборъ въ двухъ моделяхъ (рис. 32 и 33).

Понятно, что нѣсколько пробъ воды для изслѣдованія и при томъ съ глубины $^1/_2$—1 аршина можно взять и безъ описанныхъ прибо-

ровъ, прикрѣпивъ бутыль къ шесту, или обмотавъ ее шнуромъ и прикрѣпивъ къ нему подъ бутылью гирю или другой грузъ.

При всякой пробѣ воды, присылаемой въ лабораторію для изслѣдованія, должны быть приложены слѣдующія свѣдѣнія.

а) Мѣсто, откуда присылается вода: губернія, уѣздъ, волость, названіе города, селенія, деревни.

б) Названіе источника: рѣка, ключъ, прудъ, озеро, колодезь простой, артезіанскій.

в) Приблизительная величина источника: у рѣкъ—ширина и приблизительная глубина; у колодцевъ—глубина колодца и разстояніе уровня воды отъ поверхности почвы.

г) Разстояніе мѣста взятія пробы (въ саженяхъ, верстахъ) отъ предполагаемыхъ источниковъ загрязненія, напр., населенныхъ мѣстъ, отъ берега. Для колодцевъ—отмѣчается, находятся ли они на дворѣ, въ чертѣ города, селенія или вдали отъ нихъ.

д) Указать (въ аршинахъ, или саженяхъ), съ какой глубины взята проба

е) Время взятія пробы: годъ, мѣсяцъ, число и, независимо отъ этого, обозначить времена года: весенній, осенній разливы, нормальное лѣтнее стояніе воды, лѣтнее мелководье и т. п. Кромѣ того, важно отмѣчать болѣе или менѣе рѣзкія продолжительныя измѣненія въ погодѣ и атмосферныхъ осадкахъ до и во время взятія пробы, напр., засухи, проливные дожди.

ж) Характеръ мѣстности, въ которой беретъ начало и протекаетъ или находится данный водоемъ:, напр., вытекаетъ изъ болотъ, съ горъ; берега высокіе, низкіе, болотистые, глинистые, песчаные, каменистые солончаковые. Для артезіанскихъ колодцевъ желательно имѣть свѣдѣнія не только о глубинѣ (ср. п. в.), а также о свойствахъ и толщинѣ пробуравленныхъ слоевъ, подъ которыми найдена вода; если имѣются точныя указанія относительно геологическаго и геогностическаго характера мѣстности, въ которой находится данный источникъ водоснабженія, обозначить формацію, ярусъ и т. п.

з) Температура и другія физическія свойства воды во время взятія пробы (цвѣтъ, запахъ, муть, осадокъ на днѣ бутыли и т. д.).

Для бактеріологическаго изслѣдованія вода должна быть взята и доставлена въ лабораторію самимъ изслѣдователемъ со всѣми предосторожностями, указанными бактеріологической техникой.

Для выемки пробъ питьевыхъ и сточныхъ водъ и для анализа ихъ у насъ имѣется инструкція Медиц. Совѣта, выработанная комиссіей Г. В. Хлопина въ 1907 г., которою и надлежитъ пользоваться при выемкѣ пробъ воды оффиціальнымъ порядкомъ (см. приложеніе).

При пересылкѣ на далекія разстоянія сильно загрязненныхъ водъ во избѣжаніе измѣненія ихъ состава нѣкоторые авторы рекомендуютъ прибавлять консервирующія вещества; при чемъ существенно измѣняется способъ выемки пробы. См. главу Изслѣдованіе сточныхъ водъ.

Изслѣдованіе воды въ лабораторіи.

По полученіи воды необходимо приступить къ ея изслѣдованію немедленно, а если это невозможно, то поставить пробы въ ледъ.

Для ускоренія дѣла необходимые растворы, посуда и т. д. должны быть приготовлены предварительно, точно опредѣлена программа изслѣдованій и всѣ операціи распредѣлены практично въ смыслѣ экономіи времени.

Для яснаго представленія о характерѣ изслѣдуемой воды производятъ слѣдующія опредѣленія.

Прежде чѣмъ приступить къ количественному анализу питьевой воды, примѣняютъ обыкновенно качественныя пробы съ цѣлью получить общія представленія о составѣ воды, а также и для того, чтобы при дальнѣйшемъ изслѣдованіи не опредѣлять количественно тѣхъ составныхъ частей, отсутствіе которыхъ было доказано качественными реакціями. Это значительно сокращаетъ время, необходимое для выполненія анализа, такъ какъ количественныя опредѣленія требуютъ во много разъ больше времени, чѣмъ качественные.

Результаты количественныхъ опредѣленій выражаютъ въ граммахъ и расчитываютъ на 1000 кб. снт. (литръ) изслѣдуемой воды. Въ таблицахъ удобнѣе результаты анализа записывать въ миллиграммахъ, а не въ граммахъ.

Схема подробнаго санитарнаго анализа воды.

I. Физическія свойства.

Въ нефильтрованной водѣ:

1. Температура (въ источникѣ).
2. Цвѣтъ.
3. Прозрачность.
4. Запахъ.
5. Вкусъ.

II. Химическія свойства и составъ.

Въ нефильтрованной водѣ:

6. Реакція.
7. Взвѣшенныя вещества при 110° Ц.
   » » послѣ прокаливанія.

Въ профильтрованной водѣ:

8. Сухой, или плотный остатокъ воды при 110° Ц.
9. » » » послѣ прокаливанія.
10. Потеря при прокаливаніи.

11. Органическія вещества (окисляемость) выражаются: въ . . . . . О или $KMnO_4$
12. Азотная кислота » . . . . . N_2O_5
13. Азотистая кислота » . . . . . N_2O_3
14. Амміакъ » . . . . . NH_3
15. Органическій азотъ » . . . . . N
16. Кремнекислота » . . . . . SiO_2
17. Окись глинозема » . . . . . Al_2O_3
18. Окись желѣза » . . . . . Fe_2O_3
19. Окись марганца » . . . . . Mn_2O_3
20. Окись кальція » . . . . . CaO
21. Окись магнія » . . . . . MgO
22. Жесткость воды: а) общая, б) постоянная, в) устранимая въ нѣмец. градусахъ.
23. Окись натрія . . . . . Na_2O
24. Окись калія . . . . . K_2O
25. Хлоръ въ хлористыхъ соединеніяхъ Cl
26. Сѣрная кислота въ сѣрнокислыхъ соединеніяхъ SO_3
27. Кислородъ, растворенный въ водѣ . . . . . O
28. Углекислота а) общее количество б) полусвязанная и в) свободная . . . . . CO_2

Въ спеціальныхъ случаяхъ направляютъ анализъ на опредѣленіе нѣкоторыхъ соединеній, не указанныхъ въ схемѣ, напр., на вредныя металлическія соединенія (свинецъ, мѣдь) и др.

Порядокъ опредѣленія. Необходимая для анализа посуда, реактивы и приборы подготовляются заблаговременно. Въ первый день прежде всего заносятъ въ записную тетрадь всѣ данныя, имѣющіяся на этикеткѣ бутыли или въ препровождающей пробы бумагѣ подъ соотвѣтствующими номерами пробъ. Затѣмъ ставятъ пробы рядомъ передъ собой и, не откупоривая бутылей, записываютъ цвѣтъ, прозрачность, отмѣчаютъ, есть ли осадокъ, какого онъ вида и цвѣта.

Откупоривъ, испытываютъ на запахъ обоняніемъ и, въ случаѣ надобности, отливаютъ порцію для испытанія при нагрѣваніи и для качественной реакціи на сѣроводородъ; пробуютъ на вкусъ, если вода неподозрительная. Если вода мутна, хорошо взболтавъ, отливаютъ порцію для опредѣленія взвѣшенныхъ веществъ.

Для опредѣленія растворенныхъ веществъ воду фильтруютъ и пока она фильтруется, дѣлаютъ качественныя реакціи на азотную, азотистую кислоты, на амміакъ, желѣзо, тяжелые металлы.

Отмѣриваютъ изъ нефильтрованной воды пробу для количественнаго опредѣленія амміака, вливаютъ необходимые реактивы и даютъ отстояться (при колорометрическомъ опредѣленіи), или присту-

паютъ къ перегонкѣ амміака въ заранѣе подготовленныхъ приборахъ (при способѣ Фрэнкленда). Хорошо взболтавъ профильтрованную воду, отмѣриваютъ порціи: 1) для опредѣленія сухого остатка и ставятъ выпаривать въ предварительно взвѣшанной платиновой чашкѣ; 2) для опредѣленія окиси кальція и окиси магнія подкисляютъ и ставятъ концентрировать до извѣстнаго объема; въ этой же порціи попутно могутъ быть опредѣлены окись алюминія и желѣза; послѣдняя и кремнекислота обыкновенно опредѣляются въ прокаленномъ сухомъ остаткѣ воды; въ немъ же могутъ быть опредѣлены и окись кальція и магнія; 3) для вѣсового опредѣленія хлористыхъ и 4) для сѣрнокислыхъ соединеній; послѣдніе двѣ порціи также подкисляютъ и ставятъ для концентрированія. Пока идетъ выпариваніе и концентрированіе воды, опредѣляютъ окисляемость азотистую кислоту количественно, жесткость воды, и дѣлаютъ другія работы, напр., ставятъ выпаривать воду для опредѣленія щелочныхъ основаній, для чего требуется выпарить отъ 1 до нѣсколькихъ литровъ воды.

Желательно къ концу перваго же рабочаго дня, отдѣливъ окись желѣза и глинозема, затѣмъ осадить окись кальція (порція 2), хлориды (порція 3) и, если позволитъ время, сѣрную кислоту (порція 4).

На второй день производятся: сушеніе, прокаливаніе и взвѣшиваніе сухого остатка воды; пока сухой остатокъ высушивается, опредѣляютъ окись кальція (фильтрованіе, промываніе, сушеніе, прокаливаніе, взвѣшиваніе) и въ фильтратѣ отъ опредѣленія окиси кальція, осаждаютъ соли окиси магнія и оставляютъ на полсутокъ. Въ промежутки заканчиваютъ опредѣленія, которыя не успѣли сдѣлать въ первый день.

На третій день заканчиваютъ опредѣленіе солей магнезіи и въ сухомъ прокаленномъ остаткѣ начинаютъ опредѣлять кремнекислоту, окись желѣза, глинозема, марганца.

На четвертый день заканчиваются всѣ опредѣленія, даже и въ томъ случаѣ, если необходимо было сдѣлать опредѣленіе газовъ (кислорода и угольной кислоты) въ отдѣльныхъ пробахъ воды, обработанныхъ реактивами на мѣстѣ взятія пробъ.

Опредѣленіе окиси натрія и окиси калія, которое при изслѣдованіи питьевыхъ водъ производится весьма рѣдко и по спеціальнымъ требованіямъ, затягиваетъ анализъ еще на нѣсколько дней и соотвѣтственно удорожаетъ его.

Схема обычнаго санитарнаго анализа воды.

При обычномъ санитарномъ изслѣдованіи воды значительное число количественныхъ опредѣленій (но не качественныхъ) сокращается. Изъ перечисленныхъ въ подробной схемѣ опредѣленій при обычномъ анализѣ остаются:

Всѣ качественныя пробы.

Изъ количественныхъ:

1. Сухой остатокъ при 110° Ц.
2. » » послѣ прокаливанія.
3. Потеря при прокаливаніи.
4. Органическія вещества (окисляемость).
5. Азотистая кислота.
6. Амміакъ.
7. Жесткость воды: а) общая, б) постоянная и в) устранимая.
8 Окись кальція.
9. Окись магнія.
10. Хлоръ въ хлористыхъ соединеніяхъ.
11. Кислородъ, растворенный въ водѣ (не всегда).

Перечисленныхъ опредѣленій, обыкновенно, бываетъ достаточно для заключенія относительно качествъ воды, конечно, принимая во вниманіе всѣ другія свѣдѣнія относительно водоема и мѣстности.

Въ нѣкоторыхъ случаяхъ при повторныхъ изслѣдованіяхъ одного и того же водоема чередуютъ подробные анализы съ сокращенными. При этомъ подробные анализы производятся періодически, но сравнительно рѣдко, а сокращенные анализы производятся часто и въ нихъ опредѣляются наиболѣе важныя вещества для рѣшенія поставленныхъ для изслѣдованія вопроса, наиболѣе подверженныя колебаніямъ подъ вліяніемъ различныхъ условій; напр., временъ года, загрязненія со стороны населенныхъ мѣстъ, фабрикъ и т. п. Такимъ образомъ не только безъ ущерба, но и съ выгодой для дѣла является возможнымъ въ кратчайшій срокъ и при ограниченныхъ силахъ и средствахъ имѣть наибольшее число анализовъ и получить изъ нихъ надежные средніе выводы. Такъ поступала комиссія С. В. Шидловскаго, изслѣдовавшая воду Ладожскаго озера въ 1905—7 г.г. Въ сокращенныхъ физико-химическихъ анализахъ комиссія Шидловскаго опредѣляла только: температуру, прозрачность (въ футахъ), окраску (по условной шкалѣ), сухой остатокъ при 110° Ц., окисляемость (по Кубелю), амміакъ, взвѣшенныя вещества при 110° Ц. и въ нѣкоторыхъ случаяхъ растворенный въ водѣ кислородъ. Сходнымъ образомъ ведетъ изслѣдованія воды Финскаго залива въ 1911—12 г.г. комиссія Г. В. Хлопина. Послѣдняя комиссія ввела въ сокращенные анализы, кромѣ указанныхъ, также опредѣленіе хлоридовъ, сѣрнокислыхъ соединеній, и нѣкоторыя другія дополненія.

Способы выраженія результатовъ анализа. Результаты опредѣленія каждаго соединенія, какъ было сказано, высчитывается на литръ воды въ граммахъ или въ миллиграммахъ.

Вслѣдствіе того, что результаты опредѣленія одного и того же вещества могутъ быть выражены на нѣсколько ладовъ, для полученія сравнимыхъ между собой анализовъ, результаты ихъ принято выражать однообразно. Напр., хлористо-водородную кислоту въ соединеніяхъ можно послѣ опредѣленія записать: въ видѣ хлори-

стаго серебра ($AgCl$), соляной кислоты (HCl), хлористаго натрія ($NaCl$) въ видѣ свободнаго хлора (Cl); сѣрную кислоту въ соединеніяхъ—въ видѣ сѣрнокислаго барита ($BaSO_4$), сѣрной кислоты (H_2SO_4), ангидрида сѣрной кислоты (SO_3). Точно также и съ основаніями: напр., кальцій можно записать въ видѣ окиси кальція (CaO), углекислаго кальція ($CaCO_3$), металлическаго кальція (Ca).

Не предрѣшая вопроса, въ какихъ именно соединеніяхъ находятся въ водѣ опредѣляемыя соединенія, результаты санитарныхъ анализовъ принято изображать, руководствуясь слѣдующимъ общимъ правиломъ: кислоты въ видѣ ангидридовъ (SO_3, N_2O_3, N_2O_5 и т. д.), соляную кислоту, не дающую ангидрида,—въ видѣ свободнаго хлора (Cl); всѣ основанія—въ видѣ безводныхъ окисловъ (CaO, MgO, Na_2O, K_2O и т. д.), за исключеніемъ аммонія, который записывается въ видѣ амміака (NH_3). Количество органическихъ веществъ (окисляемость), выражаютъ въ миллиграммахъ марганцево-каліевой соли ($KMnO_4$), израсходованной на окисленіе органическихъ веществъ въ литрѣ изслѣдуемой воды, или въ миллиграммахъ кислорода, который выдѣлился изъ марганцево-каліевой соли на окисленіе органическихъ веществъ въ литрѣ воды. Нѣкоторые авторы заносятъ въ таблицы и то и другое обозначеніе. Въ вышеприведенной схемѣ для подробнаго анализа воды обозначены тѣ соединенія, въ формѣ которыхъ вычисляются и заносятся результаты анализа.

Съ развитіемъ физической химіи и съ болѣе яснымъ представленіемъ относительно состоянія соединеній въ растворахъ, особенно въ растворахъ слабыхъ концентрацій, къ которымъ принадлежатъ вещества, растворенныя въ питьевой водѣ, явилась попытка замѣнить общепринятое изображеніе результатовъ санитарныхъ анализовъ воды новымъ, болѣе соотвѣтствующимъ современнымъ взглядамъ на теорію растворовъ. Согласно этой теоріи, соединенія въ слабыхъ растворахъ разлагаются (диссоціируютъ) на іоны; основанія находятся въ видѣ свободныхъ металловъ—катіоновъ ($Na^{\cdot}$, $Ca^{\cdot\cdot}$, $Pb^{\cdot\cdot}$ и т. д.), поэтому основанія предлагается высчитывать на свободные металлы; что же касается кислотъ, то онѣ распадаются на кислотные остатки—аніоны (Cl', SO_4'', HCO_3' и т. д.).

Сопоставляя оба эти способа выраженія анализовъ между собой получимъ

Общепринятый способъ.	Новый способъ.
Cl	Cl'
N_2O_5	NO_3'
N_2O_3	NO_2'
SO_3	SO_4''
CO_2	CO_3'', HCO_3'
P_2O_5	PO_4'''

Новый способъ обозначенія никакихъ практическихъ преимуществъ передъ старымъ не имѣетъ; вслѣдствіе этого можно остаться при общепринятомъ способѣ, который даетъ возможность сравнивать полученные результаты съ анализами прежнихъ изслѣдователей.

Изслѣдованіе физическихъ свойствъ воды.

Температура.

Температура воды должна измѣряться въ самомъ источникѣ обыкновеннымъ точнымъ стоградуснымъ термометромъ съ дѣленіями на $^1/_{10}$ градуса.

Запахъ.

Берутъ около 200 кб. снт. воды въ коническую колбу, нагрѣваютъ до 40—50° Ц. и нюхаютъ. Въ случаѣ, если замѣчается какой нибудь подозрительный запахъ, дѣлаютъ пробу на сѣроводородъ.

Открытіе сѣроводорода дѣлается слѣдующимъ образомъ: смачиваютъ кусокъ фильтровальной бумаги растворомъ уксуснокислаго свинца, подщелоченнымъ ѣдкимъ натромъ, и закрываютъ этой бумагой горло колбы во время нагрѣванія воды; въ присутствіи свободнаго сѣроводорода бумажка бурѣетъ или чернѣетъ отъ образованія сѣрнистаго свинца. Если желаютъ убѣдиться, что въ водѣ не содержится не только свободнаго сѣроводорода, но и сѣрнистыхъ солей, то къ отдѣльной порціи воды до кипяченія прибавляютъ 2 — 3 кб. снт. соляной кислоты, закрываютъ горло колбы свинцевой бумагой и нагрѣваютъ.

Вкусъ.

Вкусъ воды распознается лучше всего при 15° — 20° Ц. Вода, бѣдная газами, всегда имѣетъ вялый, непріятный вкусъ.

Окраска воды.

Качественное опредѣленіе.

Освободивъ изслѣдуемую воду отъ мути фильтрованіемъ, наливаютъ въ цилиндръ съ плоскимъ дномъ высотой не менѣе 40 снт., шириной 2,0 — 2,5 снт.; поставивъ его на бѣлый фонъ, смотрятъ сверху внизъ и сравниваютъ окраску изслѣдуемой воды съ равной высоты столбомъ дестиллированной воды, налитой въ такой же цилиндръ, поставленный рядомъ.

Количественное опредѣленіе.

Для количественнаго опредѣленія степени окраски воды сравниваютъ ея окраску съ спеціально приготовленными растворами, содер-

жащими извѣстное количество окрашивающихъ веществъ, напримѣръ, карамели, солей платины, желѣза, кобальта и другихъ. Послѣдніе растворы служатъ условными единицами для сравненія окраски (шаблонные растворы). Въ виду того, что окраска питьевой воды обыкновенно отъ примѣси растительныхъ органическихъ веществъ болотистаго происхожденія (гуминовыхъ кислотъ) бываетъ нечисто желтаго цвѣта, шаблонные растворы приготовляютъ изъ веществъ, дающихъ водные растворы желтаго цвѣта съ различными оттѣнками, соотвѣтствующими натуральнымъ оттѣнкамъ воды, къ которымъ нужно подбирать шаблоны.

1. Русскій шаблонъ изъ хлорнаго желѣза и сѣрнокислаго кобальта. Этотъ шаблонъ былъ составленъ для изслѣдованія воды Ладожскаго озера и можетъ быть приготовленъ слѣдующими двумя способами:

а) отвѣшиваютъ 0,8116 грм. желѣзной фортепіанной проволоки, растворяютъ въ слабой соляной кислотѣ, выпариваютъ три раза съ избыткомъ дымящейся соляной кислоты, доводя въ послѣдній разъ выпариваніе до объема 10 кб. снт. Полученный такимъ образомъ растворъ полуторохлорнаго желѣза (Fe_2Cl_6) разводится дестиллированной водой до одного литра и къ нему прибавляется 100 кб. снт. раствора сѣрнокислаго кобальта, содержащаго 0,5 грамма этой соли ($CoSO_4+7H_2O$).

б) Тотъ же растворъ и такой же степени окраски можно приготовить слѣдующимъ болѣе простымъ способомъ: отвѣшиваютъ 2,5 грм. продажнаго полуторохлорнаго желѣза (Ferrum sesquichloratum cryst. purum Ph. German. IV, Schering'a), прибавляютъ 5 кб. снт. соляной кислоты у. в. 1,19, растворяютъ въ дестиллированной водѣ и доводятъ объемъ до одного литра; къ этому раствору прибавляютъ 100 кб. снт. сѣрнокислаго кобальта вышеуказанной крѣпости. Опредѣленіе производится въ колориметрѣ Вольфа (рис. 34 и 35) слѣдующимъ образомъ [1]).

Наливаютъ въ одинъ изъ имѣющихся въ приборѣ двухъ Геннеровскихъ цилиндровъ (рис. 36), изслѣдуемой воды всегда 100 дѣленій цилиндра; въ другой цилиндръ Геннера наливаютъ такой же объемъ вышеописаннаго раствора желѣзо-кобальтовой смѣси, которая по цвѣту совершенно тожественна съ желтой окраской изслѣдуемой воды и отличается отъ нея только большей интенсивностью. Затѣмъ, установивъ по глазамъ, смотрятъ сверху на оба цилиндра черезъ окуляръ прибора и выпускаютъ по каплямъ желѣзо-кобальтовый растворъ до тѣхъ поръ, пока интенсивность окраски обѣихъ половинъ поля зрѣнія въ приборѣ не будетъ совершенно одинакова. Результаты выра-

---

[1]) Колориметръ Вольфа принадлежитъ къ недорогимъ инструментамъ этого рода, стоитъ 100 марокъ и весьма удобенъ для санитарныхъ цѣлей.

жаются числомъ дѣленій, которыя занимаетъ въ геннеровскомъ цилиндрѣ оставшійся желѣзо-кобальтовый растворъ.

Примѣръ. Если 100 дѣленій изслѣдуемой воды и 40 дѣленій смѣси даютъ окраску одинаковой интенсивности, тогда степень окраски данной воды выражается цифрой 40, которая и заносится въ таблицу.

Опредѣленіе окраски можетъ быть сдѣлано и въ простѣйшихъ колориметрахъ съ постоянными объемами. Для этого различные, но опредѣленные объемы шаблоннаго раствора разводятся въ цилиндрахъ коло-

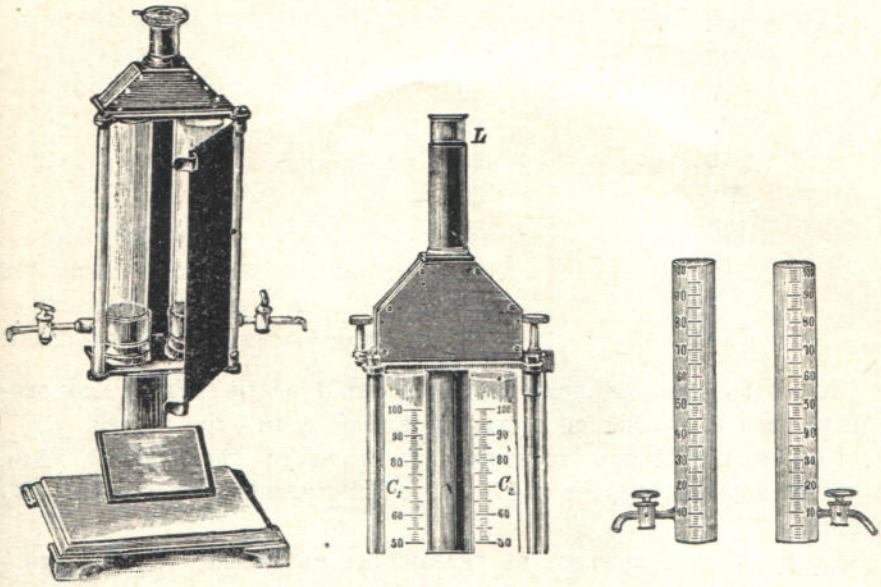


Рис. 34. Рис. 35. Рис. 36.

Рис. 34. Колориметръ Вольфа. Передняя стѣнка футляра открыта, чтобы показать цилиндры Геннера, находящіеся внутри прибора.

Рис. 35. Верхняя часть колориметра Вольфа съ вытянутымъ окуляромъ L.

Рис. 36. Цилиндры Геннера.

риметра дестиллированной водой до постояннаго объема (100 кб. с.) и т. о. получается соотвѣтствующая шкала. (См. Опредѣленіе азотистой кислоты и амміака).

2. Американскій шаблонъ изъ хлороплатината калія и хлористаго кобальта. Отвѣшиваютъ 1,246 грм. хлороплатината калія (K_2PtCl_6) и 1 грм. кристаллическаго хлористаго кобальта ($CoCl_2 + 6H_2O$), растворяютъ въ 100 кб. снт. крѣпкой соляной кислоты у. в. 1,19 и доводятъ дестиллированной водой до 1 литра. Въ литрѣ такого раствора содержится 0,5 грм. металлической платины и 0,25 грм. металлическаго кобальта и онъ принимается за 500 градусовъ (единицъ) окраски (500 частей металлической платины на 1 милліонъ частей воды).

Разводя этотъ растворъ дестиллированной водой, получаютъ шкалу

въ 5, 10, 15, 20.... 30, 40, 70 градусовъ окраски, съ которой и сравниваютъ окраску изслѣдуемой воды въ колориметрѣ.

Опредѣленіе степени окраски морской воды и сходной съ ней по *окраскѣ воды горныхъ озеръ и нѣкоторыхъ другихъ водоемовъ производится*, пользуясь шаблонными растворами, предложенными Форелемъ.

Шкала Фореля.

№№	Желтый растворъ.	Голубой растворъ.
I	0	100
II	2	98
III	5	95
IV	9	91
V	14	86
VI	20	80
VII	27	73
VIII	35	65
IX	44	56
X	54 [1])	46
XI	65	35

Желтый растворъ приготовляется изъ 1 части средней хромовокислой соли и 199 частей дестиллированной воды—200 частей.

Голубой растворъ состоитъ изъ 1 части сѣрнокислой мѣди, 5 частей воднаго амміака и 194 частей дестиллированной воды—200 частей.

Смѣшивая оба раствора въ указанныхъ въ таблицѣ Фореля отношеніяхъ, получаютъ шкалу въ одиннадцать шаблонныхъ растворовъ.

Прозрачность воды.

Опредѣленіе прозрачности воды производится на мѣстѣ, въ самомъ водоемѣ, или въ пробахъ воды, присланныхъ въ лабораторію.

Качественное опредѣленіе.

Изслѣдуемую воду наливаютъ до краевъ въ безцвѣтные стеклянные цилиндры около 30 сант. высоты и 3—5 сант. ширины съ плоскимъ дномъ и смотрятъ при падающемъ свѣтѣ.

Если нѣтъ цилиндровъ, можно прозрачность воды опредѣлить и въ обыкновенныхъ стеклянкахъ, емкостью въ 1 литръ.

При этомъ степень прозрачности воды обозначается словами: прозрачна, слабо опалесцируетъ, опалесцируетъ, слабо мутная, мутная и очень мутная.

---

[1]) Съ №х необходимо прибавлять нѣсколько капель амміака для устраненія образованія мути. Подр. см. F. Forel. L. Leman. Monographie lemnologique t. II, стр. 465, 1895.

Количественное опредѣленіе въ самомъ водоемѣ.

Для этой цѣли примѣняются бѣлые эмалированные цинковые диски или фаянсовыя тарелки въ 30 снт. діаметра, которыя погружаются въ воду на шнуркѣ до тѣхъ поръ, пока перестаютъ быть видимы. Въ этотъ моментъ степень прозрачности измѣряется разстояніемъ кружка отъ поверхности воды, или длиной шнура, на которомъ имѣются обозначенія длины въ метрахъ и доляхъ его.

Въ прозрачной водѣ кружки остаются видимы на глубинѣ нѣсколькихъ метровъ; въ очень мутной водѣ—исчезаютъ уже на глубинѣ 25—50 снт.

Количественное опредѣленіе въ лабораторіи.

1) Нефильтрованную изслѣдуемую воду хорошо взбалтываютъ для равномѣрнаго распредѣленія взвѣшенныхъ частицъ, наливаютъ въ цилиндръ съ дѣленіями на сантиметры, имѣющій внизу трубку для стока воды, какъ цилиндръ Геннера, и ставятъ на страницу шрифта Снеллена № 1. (См. приложеніе). Послѣ этого вода изъ цилиндра постепенно выпускается черезъ нижнее отверстіе до тѣхъ поръ, пока черезъ оставшійся столбъ воды можно будетъ ясно видѣть подложенный шрифтъ. Высота оставшейся въ цилиндрѣ воды, отсчитанная въ сантиметрахъ, выражаетъ степень прозрачности воды.

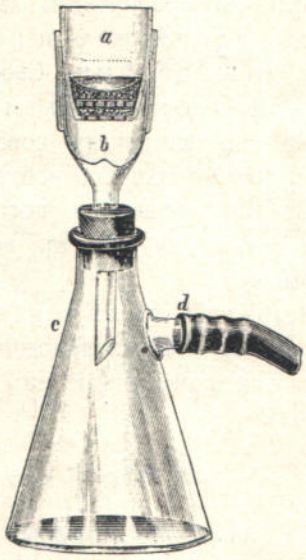


Рис. 37. Тигель-фильтръ Гуча: a. Фарфоровый тигель; b. Воронка, въ которую плотно вставленъ тигель съ помощью каучуковаго кольца; c. Колба для фильтрованія подъ уменьшеннымъ давленіемъ; d. Отростокъ, соединяющійся съ водянымъ насосомъ.

Опредѣленіе должно производиться быстро во избѣжаніе осѣданія мути на дно цилиндра.

Болѣе быстро ведетъ къ цѣли фильтрованіе съ отсасываніемъ опредѣленнаго объема хорошо взболтанной воды черезъ азбестовый тигель-фильтръ Гуча (рис. 37, Goochtiegel); тигель съ задержанной мутью высушивается до постояннаго вѣса при 110° Ц. и взвѣшивается. Употребляемый для фильтра азбестъ обработывается горячей соляной кислотой, промывается водой и накладывается на дно тигля слоемъ въ 2—3 млм. (при высотѣ тигля въ 4,5 снт. и діаметрѣ верхняго отвер-

стія въ 3,8 снт.), покрывается фарфоровой пластинкой съ мелкими отверстіями, высушивается при 110° Ц. и взвѣшивается. Если нѣтъ тигля Гуча, можно пользоваться плотнымъ бумажнымъ фильтромъ, подъ который подложенъ платиновый конусъ.

Способы химическаго изслѣдованія воды.

Реакція.

Качественное изслѣдованіе.

Въ изслѣдуемую воду погружаютъ полоски красной и синей лакмусовой бумажки, оставляютъ въ водѣ лежать нѣсколько минутъ и, вынувъ, сравниваютъ съ такими же реактивными бумажками, смоченными диестиллированной водой.

При этомъ испытаніи необходимо помнитъ, что большинство индикаторовъ на щелочность и кислотность съ кислыми углекислыми солями (бикарбонатами) даютъ нейтральную реакцію, но лакмусъ, ализаринъ и розоловая кислота реагируютъ съ ними, какъ со щелочами. Свободная углекислота реагируетъ съ лакмусомъ, фенолфталеиномъ и розоловой кислотой кисло, а метилоранжъ — не реагируетъ совсѣмъ. Наконецъ, углекислыя соли (карбонаты, среднія соли) со всѣми индикаторами даютъ щелочную реакцію.

Въ виду сказаннаго истинная реакція воды можетъ быть опредѣлена только въ самомъ водоемѣ, или на мѣстѣ тотчасъ по взятіи пробы воды.

Вслѣдствіе выдѣленія изъ воды во время пересылки углекислоты при изслѣдованіи въ лабораторіи реакція воды можетъ оказаться измѣненной изъ кислой или нейтральной въ слабо щелочную.

Количественное опредѣленіе.

Опредѣленіе градуса кислотности. Кислотность, или градусъ кислотности воды выражается количествомъ кб. снт. норм. раствора ѣдкой щелочи, расходуемаго на насыщеніе нелетучихъ кислотъ, находящихся въ литрѣ изслѣдуемой воды.

Ходъ опредѣленія. Отмѣриваютъ 100—200 кб. снт. изслѣдуемой воды въ коническую колбу, для удаленія угольной и другихъ летучихъ кислотъ нагрѣваютъ до кипѣнія и титруютъ $^1/_{10}$ норм. ѣдкимъ натромъ съ лакмусовой тинктурой, или фенолъ-фталеиномъ до появленія щелочной реакціи. При употребленіи метилоранжа титрованіе можно производить на холоду, т. к. на него углекислота не дѣйствуетъ, но нужно имѣть въ виду, что при послѣднемъ индикаторѣ будутъ опредѣлены только минеральныя кислоты.

Примѣръ. На 100 кб. снт. воды израсходовано 5 кб. снт. $^1/_{10}$ норм. ѣдкаго натра, слѣдовательно на литръ воды потребуется этого раствора 50 кб. снт., что соотвѣтствуетъ 5 кб. снт. норм. раствора ѣдкаго натра и 5 градусамъ щелочности.

Опредѣленіе щелочности воды. Щелочность воды, или способность ея связывать кислоты, выражается количествомъ кб. снт. норм. кислоты, которая идетъ на усредненіе находящихся въ литрѣ воды основаній (щелочей, щелочныхъ земель), соединенныхъ съ угольной кислотой, а также и свободныхъ основаній, если таковыя въ водѣ имѣются.

Понятіе щелочности воды почти совпадаетъ съ понятіемъ «устранимой жесткости» и можетъ замѣняться послѣднимъ (Винклеръ).

Ходъ опредѣленія. 100—200 кб. снт. воды съ метилоранжемъ титруютъ $^1/_{10}$ норм. соляной кислой до появленія краснаго окрашиванія (ср. Жесткость воды).

Примѣняя вмѣсто метилоранжа лакмусъ или азолитминъ, щелочность воды опредѣляютъ $^1/_{10}$ норм. сѣрной кислотой, которая прибавляется въ нѣкоторомъ избыткѣ, и обратно титруется $^1/_{10}$ норм. ѣдкимъ натромъ.

Примѣръ. При прямомъ титрованіи $^1/_{10}$ норм. соляной кислотой расчеты дѣлаются такъ же, какъ указано при опредѣленіи кислотности воды.

При обратномъ титрованіи ѣдкимъ натромъ избытка сѣрной кислоты расчеты дѣлаются слѣдующимъ образомъ.

Положимъ, что 100 кб. снт. изслѣдуемой воды было прибавлено 5 кб. снт. $^1/_{10}$ норм. сѣрной кислоты; послѣ кипяченія на обратное титрованіе пошло 2,7 кб. снт. $^1/_{10}$ норм. ѣдкаго натра. Предполагая, что оба раствора точно соотвѣтствовали другъ другу, 100 кб. снт. воды нейтрализовали 5—2,7 = 2,3 кб. снт. $^1/_{10}$ норм. соляной кислоты, или 23 кб. снт. на литръ. Отсюда щелочность воды будетъ равна 2,3 кб. снт. норм. соляной кислоты.

Опредѣленіе кислотности и щелочности въ питьевыхъ водахъ при обычномъ санитарномъ анализѣ производится рѣдко. Такое опредѣленіе однако безусловно необходимо при примѣненіи, напр., сѣрнокислаго глинозема для коагуляціи питьевой воды, какъ для контроля за составомъ питьевой воды, получающейся послѣ этого способа очистки, такъ и для раціональной дозировки коагулянта. Кислотность и щелочность необходимо всегда опредѣлять при анализѣ весьма загрязненныхъ питьевыхъ, а также сточныхъ водъ.

Взвѣшенныя вещества.

Степень непрозрачности воды можетъ измѣряться также количествомъ взвѣшенныхъ веществъ (мути), если послѣднихъ содержится много и примѣненіе физическихъ методовъ (стр. 72) затруднительно или невозможно.

Для опредѣленія взвѣшенныхъ веществъ выпариваютъ на водяной банѣ досуха въ прокаленной, охлажденной въ эксикаторѣ и взвѣшенной платиновой чашкѣ 500—1000 кб. снт. нефильтрованной, хорошо взболтанной воды, высушиваютъ до постояннаго вѣса при 110° Ц. въ сушильномъ шкафу и, по охлажденіи въ эксикаторѣ, взвѣшиваютъ. Вычитая изъ найденнаго такимъ образомъ вѣса вѣсъ сухого остатка, полученный изъ равнаго объема профильтрованной воды и при одинаковыхъ условіяхъ, получаемъ вѣсъ мути, который перечисляемъ на литръ воды.

Сухой (плотный) остатокъ воды.

Отмѣриваютъ 500 кб. снт. профильтрованной воды, выпариваютъ въ предварительно взвѣшенной платиновой чашкѣ досуха на водяной банѣ и высушиваютъ въ сушильномъ шкафу при 110° Ц. до постояннаго вѣса. Для водъ слабо минерализованныхъ, напримѣръ, болотистаго происхожденія, слѣдуетъ брать не менѣе 1 литра. (рис. 38).

Рис. 38. Автоматическое выпариваніе воды. Трубка косо срѣзаннымъ нижнимъ концомъ слегка погружается въ воду.

Прокаленный сухой остатокъ. Для опредѣленія общаго количества минеральныхъ веществъ въ сухомъ остаткѣ воды послѣдній прокаливается въ платиновой чашкѣ на простой бунзеновской горѣлкѣ до постояннаго вѣса. Послѣ этого осадокъ смачивается нѣсколькими каплями раствора углеамміачной соли для превращенія разложившихся при прокаливаніи углекислыхъ солей обратно въ углекислыя соединенія и вновь осторожно прокаливается до постояннаго вѣса.

Если имѣютъ въ виду въ прокаленномъ сухомъ остаткѣ произвести количественныя опредѣленія отдѣльныхъ минеральныхъ составныхъ частей: кремнекислоты, солей глинозема, желѣза, извести, магнезіи и щелочей, выпариваютъ 2 и болѣе литра воды сначала въ фарфоровой чашкѣ, а затѣмъ, не доводя до полнаго высушиванія, переводятъ остатокъ въ платиновую чашку, высушиваютъ и на простой горѣлкѣ прокаливаютъ до постояннаго вѣса.

Разница въ вѣсѣ между сухимъ и прокаленнымъ остаткомъ называется потерей при прокаливаніи и выражаетъ сумму летучихъ при прокаливаніи веществъ, преимущественно органиче-

скаго происхожденія, поэтому потеря при прокаливаніи сухого остатка воды даетъ извѣстное представленіе о количествѣ органическихъ веществъ, находящихся въ водѣ.

Органическія вещества.

Органическія вещества, находящіяся въ питьевой водѣ, являются продуктами распада сложныхъ растительныхъ и животныхъ соединеній, отличаются большимъ разнообразіемъ и въ химическомъ отношеніи весьма мало изучены, поэтому при санитарномъ анализѣ ихъ принято опредѣлять, пользуясь присущимъ большинству этихъ веществъ свойствомъ, особенно продуктамъ распада веществъ животнаго происхожденія, легко поглощать кислородъ, окисляться. По расходу окисляющаго вещества или по количеству кислорода, поглощеннаго органическими веществами, содержащимися въ опредѣленномъ объемѣ воды, косвенно измѣряется количество этихъ веществъ и получается возможность сравнивать между собой различныя питьевыя воды по содержанію органическихъ веществъ.

Опредѣленіе органическихъ веществъ по Кубелю (окисляемость воды).

Принципъ. Окисленіе органическихъ веществъ воды по Кубелю, производится марганцово-каліевой солью (минеральнымъ хамелеономъ, $KMnO_4$) при кипяченіи въ теченіе 10 минутъ съ прибавленіемъ сѣрной кислоты; при этомъ внѣшнимъ признакомъ возстановленія минеральнаго хамелеона является его обезцвѣчиваніе вслѣдствіе превращенія въ безцвѣтную соль закиси марганца. Реакція протекаетъ по слѣдующимъ двумъ фазамъ:

$$1)\ \underset{2\times 158}{2\ KMnO_4} + 3\ H_2SO_4 = \underset{5\times 16.}{5\ O} + 2\ MnSO_4 + K_2SO_4 + 3\ H_2O$$

Свободный кислородъ дѣйствуетъ окисляюще на органическія вешества, напримѣръ, на щавелевую кислоту ($C_2H_2O_4 + 2\ H_2O$) по слѣдующему равенству:

$$2)\ \underset{16}{O} + \underbrace{C_2H_2O_4 + 2\ H_2O}_{126.} = 2\ CO_2 + 3\ H_2O$$

Реакція идетъ соотвѣтственно приведеннымъ равенствамъ при точномъ соблюденіи нижеуказанныхъ условій и при обратномъ титрованіи избытка марганцевой соли щавелевой кислотой.

Реактивы. 1) $^1/_{100}$ норм. растворъ щавелевой кислоты. Для нормальнаго раствора слѣдуетъ взять перекристиллизованной и высушенной на воздухѣ щавелевой кисл.: $H = \frac{C_2H_2O_4 + 2\ H_2O}{2} = \frac{126}{2} = 63$ грм. на литръ, слѣдовательно для $^1/_{100}$ норм. раствора — $\frac{63}{100} = 0{,}63$ грм. на

литръ. Для окисленія 1 кб. снт. послѣдняго раствора потребуется 0,08 миллиграмма кислорода, что вычисляется изъ вышеприведеннаго равенства (2), по которому 16 ч. кислорода соотвѣтствуютъ 126 ч. щавелевой кислоты; искоемое количество кислорода (x) поэтому опредѣлится изъ отношенія $x : 16 = 0{,}63 : 126$; $x = \frac{16 \times 0{,}63}{126} = 0{,}08$. Перекристаллизацію щавелевой кислоты и приготовленіе титрованныхъ растворовъ этой кислоты см. выше (стр. 54).

2) $^1/_{100}$ норм. растворъ марганцево-каліевой соли, соотвѣтствующій $^1/_{100}$ норм. раств. щавелевой кислоты.

Норм. растворъ марганцево-каліевой соли долженъ содержать въ литрѣ: $H = \frac{2\ KMnO_4}{10} = \frac{5O}{10} = \frac{KMnO_4}{5} = \frac{158}{5} = 3{,}16$ грм. этой соли въ 1 литрѣ, слѣдовательно $^1/_{100}$ норм. растворъ долженъ содержать 0,316 грм.; каждый кб. снт. этого послѣдняго раствора будетъ отдавать 0,08 миллиграмма свободнаго кислорода на окисленіе органическихъ веществъ по соотношенію: 2 $KMnO_4$ выдѣляетъ въ кисломъ растворѣ 5 атомовъ кислорода $= 316 : 80$ согласно равенства (1).

Отвѣшиваютъ 0,32—0,34 грм. марганцево-каліевой соли и растворяютъ при частомъ взбалтываніи въ литровой колбѣ въ дестиллированной водѣ и доводятъ до литра. Вслѣдствіе измѣнчивости растворовъ марганцевокислаго калія титръ его точно устанавливается по щавелевой кислотѣ или по щавелевокислому натру и провѣряется при каждомъ рядѣ опредѣленій.

3) Сѣрная кислота 25% (1 : 3).

Установка титра марганцево-каліевой солипощавелевой кислотѣ. Наливаютъ въ коническую колбу емкостью въ 300 кб. снт., 100 кб. снт. дестиллированной воды, освобожденной отъ органическихъ веществъ перегонкой съ марганцовокислымъ кали и сѣрной кислотой въ стекляной ретортѣ, пришлифованной къ холодильнику (Ср. Опредѣленіе амміака по Фельдгаузъ-Кубелю), прибавляютъ пипеткой 5 кб. снт. 25% сѣрной кислоты и изъ бюретки съ стеклянным краномъ 3—4 кб. снт. марганцевокислаго кали и кипятятъ на сѣткѣ точно въ теченіе 10 мин., считая время съ начала закипанія смѣси; по истеченіи этого срока, снявъ колбу, вливаютъ въ нее изъ другой бюретки 10 кб. снт. $^1/_{100}$ норм. раствора щавелевой кислоты, отчего розовая жидкость обезцвѣчивается. Наконецъ, къ безцвѣтной жидкости прибавляютъ изъ бюретки по каплямъ столько $^1/_{100}$ раствора марганцово-каліевой соли, чтобы содержимое вновь окрасилось въ блѣдно-розовый цвѣтъ, хорошо различаемый глазомъ на бѣломъ фонѣ.

Такимъ образомъ находятъ, сколько кб. снт. хамелеона соотвѣтствуетъ 10 кб. снт. $^1/_{100}$ норм. щавелевой кислоты и, если растворъ хамелеона окажется значительно крѣпче раствора щавелевой кислоты, его соотвѣтственнымъ образомъ разводятъ.

Вслѣдствіе трудности получить дестиллированную воду, совершенно свободную отъ органическихъ веществъ, описанный способъ установки титра, предложенныхъ Кубелемъ, заключаетъ въ себѣ нѣкоторую ошибку, т. к. хамелеонъ идетъ не только на окисленіе 10 кб. снт. щавелевой кислоты, но часть его расходуется на окисленіе органическихъ веществъ, находящихся въ 100 кб. снт. дестиллированной воды (отъ 0,4—0,6 кб. снт. $^1/_{100}$ норм. хамелеона).

Чтобы исключить эту ошибку, слѣдуетъ повторить установку титра, прибавивъ по окончаніи титрованія въ ту же колбу еще 10 кб. снт. щавелевой кислоты и, вновь титруя растворомъ марганцово-каліевой соли; послѣдняго при второй установкѣ пойдетъ на нѣсколько десятыхъ кб. снт. меньше, чѣмъ при первой установкѣ, и эта разница будетъ соотвѣтствовать количеству органическихъ веществъ въ 100 кб. снт. дестиллированной воды. Титрованіе должно производиться въ горячей жидкости (не ниже 60° Ц).

Можно также избѣжать отдѣльной операціи установки титра и вмѣстѣ вышеуказанной ошибки, если устанавливать титръ послѣ опредѣленія органическихъ веществъ въ изслѣдуемой водѣ (Леманъ, Левинъ).

Установка титра марганцево-каліевой соли по щавелевокислому натру. Для установки марганцово-каліевой соли вмѣсто щавелевой кислоты, которая требуетъ много времени для очистки, предложенъ щавелевокислый натръ ($Na_2C_2O_4$), очищенный по Зёренсену (приготовляется только фирмой Kahlbaum, Zürich). Щавелево-кислый натръ кристаллизуется безъ воды, не гигроскопиченъ, не содержитъ примѣсей. Для установки, послѣ 2-хъ часового высушиванія при 100° Ц., отвѣшиваютъ навѣску $Na_2C_2H_4$, растворяютъ въ 200 кб. снт. воды 70° Ц., прибавляютъ 20 кб. снт. двунорм. H_2SO_4 и титруютъ хамелеономъ до розовой окраски.

Ходъ опредѣленія легко окисляющихся органическихъ веществъ (окисляемость воды). Въ коническую колбу въ 300—400 кб. снт. наливается пипеткой 100 кб. снт. изслѣдуемой воды, 5 кб. снт. сѣрной кислоты (1 : 3) и изъ бюретки 10—15 кб. снт. $^1/_{100}$ норм. раствора марганцово-каліевой соли. Колбу ставятъ на сѣтку и кипятятъ ровно 10 минутъ, считая съ начала кипѣнія; затѣмъ приливаютъ изъ бюретки 20 кб. снт. $^1/_{100}$ нормальной щавелевой кислоты, и къ обезцвѣтившемуся горячему раствору прибавляютъ по каплямъ изъ бюретки съ стеклянымъ краномъ марганцево-каліевой соли до появленія стойкаго слаборозоваго окрашиванія.

По окончаніи опредѣленія можно сейчасъ же приступить къ установкѣ титра марганцево-каліевой соли по щавелевой кислотѣ, прибавляя еще къ горячей жидкости 10 кб. снт. щавелевой кислоты и титруя ее марганцево-каліевой солью до появленія стойкаго слаборозоваго окрашиванія. Результаты опредѣленія выражаются въ миллиграммахъ кислорода, израсходованнаго на окисленіе органическихъ

веществъ, содержащихся въ литрѣ воды, или въ миллиграммахъ марганцово-каліевой соли.

Примѣръ. Взято для изслѣдованія 100 кб. снт. воды, 5 кб. снт. сѣрной кислоты и 10 кб. снт. марганцово-каліевой соли; послѣ кипяченія въ теченіе 10 мин.; послѣ чего жидкость не должна обезцвѣчиваться; къ жидкости, окрашенной въ розовый цвѣтъ, прибавляется 20 кб. снт. $^1/_{100}$ нормальной щавелевой кислоты. Къ обезцвѣтившейся жидкости прибавляютъ еще по каплямъ до появленія стойкаго слаборозоваго окрашиванія 10,65 кб. снт. хамелеона; слѣдовательно, всего израсходовано на 100 кб. снт. воды $10 + 10{,}65 = 20{,}65$ кб. снт. хамелеона и 20 кб. снт. щавелевой кислоты.

Если 10 кб. снт. $^1/_{100}$ норм. щавелевой кислоты соотвѣтствуютъ 9,5 кб. снт. хамелеона (слѣдовательно 20 кб. снт. щавелевой кислоты = 19,0 кб. снт. хамелеона), то вычитая изъ 20,65 кб. снт. хамелеона 19 кб. снт., израсходованныхъ на окисленіе прибавленной при опытѣ щавелевой кислоты, получимъ 1,65 кб. снт. хамелеона; этотъ объемъ его пошелъ на окисленіе органическихъ веществъ, содержащихся въ 100 кб. снт. изслѣдованной воды, или 16,5 кб. снт. хамелеона на литръ.

Такъ какъ 9,5 кб. снт. хамелеона соотвѣтствуетъ 10 кб. снт. $^1/_{100}$ норм. щавелевой кислоты, или $0{,}08 \times 10 = 0{,}8$ мгр. кислорода, то 1 кб. снт. хамелеона $= \frac{0{,}8}{9{,}5}$, а 16,5 кб. снт. $= \frac{0{,}8 \times 16{,}5}{9{,}5} = 1{,}4$ мгр. кислорода на литръ.

При пересчетѣ результатовъ анализа съ кислорода на вѣсовыя количества марганцово-каліевой соли ихъ умножаютъ на коэффиціентъ $\frac{316}{80} = 3{,}95 \left(\frac{2\ KMnO_4}{5{,}0}\right)$; поэтому въ нашемъ примѣрѣ 1,4 мгр. O на литръ слѣдуетъ умножить на 3,95 и тогда получаютъ окисляемость, выраженную въ хамелеонѣ: $1{,}4 \times 3{,}95 = 5{,}53$ мгр.

Особенныя условія для примѣненія способа. При опредѣленіи окисляемости очень загрязненной воды берутъ небольшіе объемы воды (отъ 1 кб. с.), разводятъ освобожденной отъ органическихъ веществъ дестиллированной водой до 100 кб. снт. и затѣмъ поступаютъ, какъ описано; при подсчетѣ анализа принимаютъ во вниманіе разведеніе изслѣдуемой воды.

Въ водахъ, содержащихъ болѣе $1^0/_0$ поваренной соли, при опредѣленіи окисляемости по Кубелю идетъ побочная реакція: изъ поваренной соли вытѣсняется сѣрной кислотой соляная кислота, которая съ марганцовокислымъ каліемъ образуетъ хлорный марганецъ, а послѣдній выдѣляетъ свободный хлоръ. Жидкость обезцвѣчивается, несмотря на приливаніе новыхъ порцій марганцово-каліевой соли.

Въ такихъ случаяхъ изслѣдуемую воду предварительно разводятъ соотвѣтственнымъ образомъ дестиллированной водой, или удаляютъ

хлориды осажденіемъ азотнокислымъ серебромъ, или, наконецъ, ведутъ окисленіе въ щелочномъ растворѣ по Шульцу.

Въ присутствіи значительныхъ количествъ минеральныхъ соединеній, возстановляющихъ хамелеонъ, напр., солей закиси желѣза, марганца, азотистой кислоты и нѣк. др., эти соединенія необходимо въ отдѣльной порціи опредѣлить титрованіемъ тѣмъ же растворомъ хамелеона на холоду и израсходованный объемъ хамелеона исключить изъ общаго объема его, израсходованнаго на окисленіе органическихъ веществъ.

При анализѣ одной и той же воды по способу Кубеля получаются вполнѣ сравнимые результаты только въ томъ случаѣ, если точно соблюдать слѣдующія условія: производить опредѣленія въ посудѣ одного размѣра, приливать одинъ и тотъ же объемъ раствора марганцево-каліевой соли вначалѣ опредѣленія, кипятить точно 10 мин. и всегда титровать послѣ прибавленія щавелевой кислоты безцвѣтную и прозрачную жидкость.

Опредѣленіе органическихъ веществъ по Шульцу.

Методъ основанъ на томъ же принципѣ, какъ и методъ Кубеля съ той разницей, что окисленіе хамелеономъ начинается въ щелочной средѣ и только оканчивается въ присутствіи кислоты.

При этомъ:

$$2KMnO_4 \text{ выдѣляютъ } 3O$$

Отсюда 316 ч. хамелеона = 48 ч. кислорода.

Реактивы. Тѣ же, что и при опредѣленіи окисляемости по Кубелю, и растворъ ѣдкаго натра 1:2.

Ходъ опредѣленія. Къ 100 кб. снт. изслѣдуемой воды прибавляютъ $^1/_2$ кб. снт. ѣдкаго натра (1:2) и 10—15 кб. снт. $^1/_{100}$ нормальнаго раствора хамелеона и кипятятъ на сѣткѣ точно въ теченіе 10 мин.; затѣмъ, охладивъ до 50—60° Ц., приливаютъ 5 кб. снт. сѣрной кислоты (1:3) и 10—15 кб. снт. $^1/_{100}$ норм. щавелевой кислоты; послѣ чего жидкость должна быстро обезцвѣтиться (обезцвѣчиваніе не наступаетъ только въ случаѣ, если щавелевой кислоты прибавлено не достаточно сравнительно съ количествомъ хамелеона) и титруютъ хамелеономъ до появленія розоваго окрашиванія, неисчезающаго по крайней мѣрѣ, въ теченіе 5 минутъ.

Расчеты производятся также, какъ при способѣ Кубеля, и результаты выражаются или въ кислородѣ, или въ вѣсовыхъ количествахъ хамелеона, израсходованнаго на окисленіе органическихъ веществъ въ литрѣ воды.

Способъ Шульце употребляется весьма рѣдко при анализахъ

питьевыхъ водъ, т. к. даетъ результаты не отличающіеся отъ способа Кубеля; тѣмъ не менѣе французскіе авторы при контролѣ за результатами озонированія питьевой воды употребляютъ этотъ способъ параллельно съ способомъ Кубеля. Большое примѣненіе нашелъ способъ Шульце при анализѣ сточныхъ водъ, въ которыхъ встрѣчаются вещества не одинаково легко окисляющіяся въ кисломъ и щелочномъ растворѣ.

Азотная кислота (нитриты).

Качественное опредѣленіе.

Азотнокислыя соли являются въ водѣ какъ окончательный продуктъ окисленія, минерализаціи органическихъ веществъ.

При отсутствіи азотистой кислоты для опредѣленія азотной кислоты примѣняютъ:

1) Возстановленіе въ кислотѣ растворѣ въ азотистую кислоту химически чистымъ цинкомъ; азотистую кислоту открываютъ съ помощью іодно-цинковаго клейстера, или метафенилендіамина.

Берутъ 100 кб. с. изслѣдуемой воды, подкисляютъ сѣрной кислотой, бросаютъ нѣсколько кусочковъ металлическаго цинка и, спустя нѣсколько минутъ, прибавляютъ реактивы на азотистую кислоту (см. Азотистая кислота, стр. 88).

2) Бруцинъ. Наливаютъ въ маленькую фарфоровую чашку 2 кб. снт. изслѣдуемой воды, бросаютъ кристаллъ бруцина и осторожно приливаютъ избытокъ концентрированной, свободной отъ азотной, сѣрной кислоты.

Появленіе розовой окраски, быстро переходящей въ желтую, указываетъ на присутствіе азотной кислоты, если ея содержалось въ водѣ 1 мгр. и болѣе въ литрѣ.

При избыткѣ сѣрной кислоты не менѣе 2 объема кислоты на 1 объемъ изслѣдуемой воды, бруцинъ реагируетъ даже и въ присутствіи азотистой только съ азотной кислотой, если при этомъ прибавлять бруцинъ къ совершенно охладѣвшей смѣси изслѣдуемой воды съ сѣрной кислотой (Винклеръ).

3) Дифениламинъ, $NH(C_6H_5)_2$; реакція производится точно также, какъ и при бруцинѣ; въ присутствіи нитратовъ получается темно-синяя окраска, которая позволяетъ открыть нитраты, если ихъ содержится не менѣе 7 мгр. въ литрѣ воды при расчетѣ на азотный ангидридъ.

Присутствіе азотистой кислоты дѣлаетъ послѣднюю реакцію недоказательной, такъ какъ дифениламинъ даетъ соединеніе синяго цвѣта и съ нею.

Слѣдуетъ имѣть въ виду, что свободный хлоръ, соли хлорноватой, хромовой, сѣрнистой, надсѣрной кислотъ и нѣкоторыя другія соединенія

также даютъ съ бруциномъ—красную, а съ дифениламиномъ—синюю окраску.

4) Индиго. Берутъ 25 кб. снт. изслѣдуемой воды въ коническую колбу, вливаютъ двойной объемъ конц. сѣрной кислоты и къ горячей жидкости прибавляютъ по каплямъ раствора индиго.

Если въ водѣ есть азотная кислота, синій цвѣтъ индиго переходитъ въ желтый вслѣдствіе окисленія его въ изатинъ (см. Опредѣленіе азотной кислоты по Марксу-Тромсдорфу).

Азотистая кислота должна быть предварительно удалена изъ воды, напр., прибавленіемъ мочевины къ водѣ, подкисленной сѣрной кислотой. Послѣ стоянія въ теченіи нѣсколькихъ часовъ при комнатной температурѣ азотистая кислота разлагается съ образованіемъ газообразнаго азота.

Количественное опредѣленіе.

Для количественнаго опредѣленія азотнокислыхъ соединеній въ питьевой водѣ не имѣется точнаго, быстраго и простого способа. Изъ многихъ, предложенныхъ для этого способовъ, опишемъ только слѣдующія:

Способъ Ульша.

Принципъ. Способъ основанъ на возстановленіи азотной (и азотистой) кислоты металлическимъ желѣзомъ въ кисломъ растворѣ въ амміакъ при нагрѣваніи съ послѣдующимъ опредѣленіемъ амміака въ перегонѣ. Реакція идетъ по слѣдующимъ равенствамъ:

$$1)\ H_2SO_4 + Fe = H_2 + FeSO_4.$$

$$2)\ 2\,HNO_3 + 8\,H_2 = 2\,NH_3 + 6\,H_2O;$$

Отсюда

$$\underset{17}{NH_3} = \underset{54}{{}^1/_2\,N_2O_5}$$

Реактивы. 1) Металлическое желѣзо (Ferrum hydrogenio reductum).

2) Сѣрная кислота у. в. 1,35.

3) $^1/_{10}$ нормальная сѣрная кислота, т. е. 4,9 грм. въ литрѣ; 1 кб. снт. ея = 1,7 мгр. NH_3 = 5,4 мгр. N_2O_5.

4) $^1/_{10}$ норм. ѣдкій натръ, т. е. 4 грм. въ литрѣ.

5) Ѣдкій натръ у. в. 1,35 (32 грм. въ 100 кб. снт.).

6) $^1/_{10}$ нормальный растворъ углекислаго натра для установки титра сѣрной кислоты; отвѣшиваютъ 5,35 грм. химически чистой соды, перекристаллизованной и высушенной при 150° Ц. до постояннаго вѣса, и растворяютъ въ литрѣ воды. (Ср. стр. 52).

7) Спиртовый растворъ розоловой кислоты. 1 : 1000.

Приготовленіе и установка растворовъ. См. Опредѣленіе азота по Кьельдалю.

Ходъ опредѣленія. 500 кб. снт. и болѣе изслѣдуемой воды, подкисливъ сѣрной кислотой, выпариваютъ въ фарфоровой чашкѣ до объема 15 кб. снт., переливаютъ въ колбу около 300 кб. снт. ёмкости, вмѣстѣ съ небольшимъ количествомъ горячей воды, которой споласкивается фарфоровая чашка; вливаютъ въ колбу 10 кб. снт. сѣрной кислоты у. в. 1,35, всыпаютъ 5 грм. металлич. желѣза, и, закрывъ отверстіе колбы небольшой воронкой съ запаяннымъ концомъ, наполненной водой (холодильникъ), нагрѣваютъ на асбестовой сѣткѣ содержимое колбы въ теченіе 10 мин. сначала слабо, а въ теченіе послѣднихъ 5 минутъ до кипѣнія. По истеченіи этого срока прибавляютъ въ колбу 100 кб. снт. дестилированной воды, соединяя съ холодильникомъ Либиха и, послѣ прибавленія 25 кб. снт. раствора ѣдкаго натра у. в. 1,35, перегоняютъ въ коническую колбу, въ которую предварительно было налито 25—30 кб. снт. $^1/_{10}$ нормальной сѣрной кислоты съ прибавкой нѣсколькихъ капель индикатора. Конецъ аллонжи холодильника опускается въ кислоту.

Черезъ 30 минутъ весь амміакъ перегоняется, при чемъ въ колбѣ остается около половины жидкости. Необходимо сдѣлать повѣрочную реакцію съ лакмусовой бумажкой на полноту перегона.

Сѣрную кислоту титруютъ $^1/_{10}$ норм. ѣдкимъ натромъ.

Примѣръ. Для улавливанія амміака было взято 30 кб. с. $^1/_{10}$ нормальной сѣрной кислоты, на усредненіе которой требуется 30 кб. с. $^1/_{10}$ нормальнаго ѣдкаго натра. На титрованіе 30 кб. снт. сѣрной кислоты, послѣ поглощенія ею амміака, пошло 16 кб. снт. ѣдкаго натра; слѣдовательно 30—16=14 кб. снт. сѣрной кислоты были усреднены амміакомъ.

Каждый кб. снт. $^1/_{10}$ нормальной сѣрной кислоты соотвѣтствуетъ, по предыдущему, 1,7 мгр. NH_3 и 5,4 мгр. N_2O_5, слѣдовательно $14 \times 5,4 = 75,6$ мгр. N_2O_5 въ 500 кб. снт. изслѣдуемой воды или $75,6 \times 2 = 151,2$ мгр. въ литрѣ.

Если же въ изслѣдуемой водѣ содержались амміачныя соединенія и нитриты, то необходимо ввести соотвѣтственную поправку.

Вслѣдствіе того, что примѣняемые при возстановленіи реактивы при храненіи поглощаютъ изъ воздуха небольшія количества амміака, предварительно опредѣляютъ въ нихъ содержаніе амміака особымъ опытомъ и вводятъ въ расчетъ соотвѣтствующую поправку.

Способъ Нолля.

Бруцинъ, примѣняемый для качественной пробы на азотную кислоту (стр. 82), былъ предложенъ Ноллемъ и для колориметрическаго количественнаго опредѣленія азотной кислоты въ водѣ; при опредѣленіи по Ноллю принимается во вниманіе не розовая окраска, быстро переходящая въ желтый цвѣтъ, а болѣе постоянная желтая окраска.

Реактивы. 1) Растворъ 0,5 грм. бруцина въ 20 кб. снт. конц. сѣрной кислоты у. в. 1,84, простоявшій не менѣе 24 часовъ.

2) Шаблонный растворъ азотнокаліевой соли, содержащій 0,1872 грм. въ литрѣ; 1 кб. снт. такого раствора = 0,1 мгр. N_2O_5.

Ходъ опредѣленія. 10 кб. снт. изслѣдуемой воды выпариваютъ до 10 кб. снт., прибавляютъ къ нимъ 200 кб. снт. раствора бруцина, перемѣшиваютъ $^1/_4$ минуты стеклянной палочкой и вливаютъ въ геннеровскій цилиндръ, въ который предварительно налито 70 кб. снт. дестиллированной воды. Полученная окраска сравнивается съ шаблонными растворами азотнокислаго калія, смѣшанными аналогичнымъ способомъ съ растворомъ бруцина. (Ср. Азотистая кислота и Амміакъ).

Способъ даетъ хорошіе результаты, если вода содержитъ не болѣе 50 мгр. N_2O_5 въ литрѣ. Вмѣстѣ съ нитратами описаннымъ способомъ опредѣляются и нитриты, если таковые въ водѣ имѣлись.

Способъ Буша.

Вѣсовой способъ Буша основанъ на осажденіи азотной кислоты органическимъ основаніемъ дифенилденданило-дигидротріазоломъ («нитронъ»), который даетъ съ азотной кислотой трудно растворимое соединеніе состава $C_{20}H_{16}N_4 . HNO_3$.

Реактивы. 1) $10^0/_0$ растворъ «нитрона» Мерка въ $5^0/_0$ уксусной кислотѣ; хранится въ темной склянкѣ.

2) Разведенная сѣрная кислота.

3) Гидразинъ in substantia для удаленія нитритовъ.

Ходъ опредѣленія. 100 кб. снт. изслѣдуемой воды нагрѣваютъ почти до кипѣнія, прибавляютъ 10 кб. снт. разведенной сѣрной кислоты, 10—12 кб. снт. раствора «нитрона» и ставятъ на $1^1/_2$—2 часа въ шкафъ-ледникъ, или въ воду со льдомъ. Блестящіе кристалы азотнокислаго «нитрона» отфильтровываютъ черезъ платиновый тигель-фильтръ Нейбауера съ отсасываніемъ, промываютъ осадокъ сначала фильтратомъ, затѣмъ 4 — 5 порціями ледяной воды по 10 кб. снт. каждая, высушиваютъ до постояннаго вѣса при 105—110° Ц. и взвѣшиваютъ.

Примѣръ. Обозначивъ вѣсъ полученнаго осадка азотнокислаго «нитрона» изъ 100 кб. снт. воды буквой P мгр., соотвѣтственный вѣсъ азотной кислоты высчитываемъ изъ соотношенія:

$$\frac{HNO_3}{C_{20}H_{16}N_4 . HNO_3} = \frac{63}{375}, \text{ т. е. } P \times {}^{63}/_{375}$$

даетъ вѣсъ азотной кислоты (HNO_3) въ полученномъ осадкѣ азотнокислаго нитрона въ мгр.; отсюда умноженіемъ на $^6/_7$ высчитываютъ и соотвѣтствующій вѣсъ азотнаго ангидрида ($N_2O_5 = 2\ HNO_3$); помно-

живъ, наконецъ, найденный вѣсъ N_2O_5 на 10, пересчитываютъ результаты опредѣленія на литръ воды.

Опредѣленію азотной кислоты по Бушу мѣшаютъ многія вещества, дающія съ «нитрономъ» трудно растворимыя соединенія: бромисто-водородная и іодисто-водородная кислоты (HBr, HJ), хромовая, хлорноватая, щавелевая, роданистая, пикриновая, желѣзосинеродистая и желѣзисто-синеродистая и азотистая кислота. Для удаленія послѣдней разлагаютъ ее прибавленіемъ мелкаго порошка сѣрнокислаго гидразина до исчезновенія пузырьковъ.

Способъ Маркса-Тромсдорфа.

Принципъ. При дѣйствіи азотной кислоты на синее индиго, послѣднее окисляется въ желтое соединеніе—изатинъ, отъ чего синіе растворы индиго превращаются въ соломенно-желтые. На этомъ принципѣ основана, какъ качественная проба (см. выше), такъ и количественное опредѣленіе азотной кислоты по способу Маркса-Тромсдорфа.

Описываемый способъ—наиболѣе простой и удобный для санитарной практики, въ то же время весьма неточенъ и требуетъ соблюденія цѣлаго ряда мелкихъ условій.

Реактивы. 1) Растворъ индиго такой крѣпости, чтобы его удобно было отсчитывать въ обыкновенной бюреткѣ, при чемъ приблизительно 19 кб. снт. такого раствора должны обезцѣчиваться 1 мгр. азотнаго ангидрида. Для этого отвѣшиваютъ на аптекарскихъ вѣсахъ 1 ч. измельченнаго продажнаго индиготина и, прибавляя малыми порціями его къ 6 ч. дымящейся сѣрной кислоты, растираютъ смѣсь въ фарфоровой ступкѣ въ вытяжномъ шкафу, поставивъ ступку въ снѣгъ или ледъ во избѣжаніи перенагрѣванія и разрушенія части индиго. Прибавивъ еще нѣкоторое количество конц. сѣрной кислоты, переливаютъ полученную голубую жидкость въ цилиндръ съ притертой пробкой и даютъ хорошо отстояться. Прозрачную жидкость вливаютъ (а не наоборотъ!) приблизительно въ 40 разъ большій объемъ воды, смѣшиваютъ, фильтруютъ и разводятъ настолько, чтобы слой раствора въ 12—15 снт. толщины былъ совершенно прозраченъ. Растворъ индиго долженъ храниться въ темной склянкѣ, или въ темномъ мѣстѣ.

2) Растворъ селитры. 1,872 грм. химически чистаго, перекристаллизованнаго измельченнаго и высушеннаго при 100° Ц. азотнокислаго кали растворяютъ въ 1 литрѣ воды, при чемъ 1 кб. снт. такого раствора соотвѣтствуетъ 1 мгр. азотнаго ангидрида по равенству:

$$2\ KNO_3 = N_2O_5$$
$$202 \qquad 108 \quad x : 202 = 1 : 108;\ x = 1{,}872.$$

3) Концентрированная сѣрная кислота, несодержащая азотной и азотистой кислотъ.

Установка титра индиго. Въ коническую колбу въ 200 — 500 кб. снт. отмѣриваютъ изъ бюретки 1 кб. снт. раствора азотнокислаго калія вышеуказанной крѣпости (реактивъ 2) и 24 кб. снт. дестилированной воды, вливаютъ туда изъ измѣрительнаго цилиндра предварительно отмѣренныя 50 кб. снт. конц. сѣрной кислоты и быстро къ сильно нагрѣвшейся смѣси (обернуть горло колбы бумагой!) прибавляютъ изъ бюретки растворъ индиго при частомъ взбалтываніи до тѣхъ поръ, пока онъ перестанетъ обезцвѣчиваться и пока содержимое колбы окрасится въ хорошо видимый голубовато-зеленый цвѣтъ, неизчезающій въ теченіе 2—3 минутъ.

Установку повторяютъ до тѣхъ поръ, пока не найдутъ точно тотъ объемъ индиговаго раствора, который, будучи прилитъ разомъ къ смѣси 25 кб. снт. раствора селитры съ 50 кб. снт. конц. сѣрной кислоты, безъ избытка окраситъ смѣсь въ голубовато-зеленый цвѣтъ, неисчезающій въ теченіе 2—3 мин.

Растворъ индиго долженъ быть разведенъ такимъ образомъ, чтобы 1 кб. снт. раствора селитры обезцвѣчивалъ не больше 8 кб. снт. этого раствора. Если приготовленный растворъ слабѣе, слѣдуетъ приготовить болѣе крѣпкій, а не работать со слабымъ.

Ходъ опредѣленія. Отмѣриваютъ въ колбу 25 кб. снт. изслѣдуемой воды, вливаютъ 50 кб. снт. конц. сѣрной кислоты; при этомъ смѣсь сильно нагрѣвается; къ ней быстро приливаютъ изъ бюретки установленнаго раствора индиго при частомъ взбалтываніи колбы до появленія голубовато-зеленой окраски.

Опредѣленіе повторяютъ нѣсколько разъ, ускоряя приливаніе индиго, пока получатъ постоянные результаты.

Если вода содержитъ болѣе 0,1—0,2 грм. азотной кислоты въ литрѣ, такую воду слѣдуетъ предварительно разводить соотвѣтственнымъ количествомъ дестиллированной воды, не содержащей нитратовъ.

Примѣръ. На 25 кб. снт. изслѣдуемой воды (съ 50 кб. снт. сѣрной кисл.) пошло 16 кб. снт. раствора индиго. Если 8 кб. с. индиго соотвѣтствовало 1 кб. снт. раствора селитры, что равняется 1 мгр. азотнаго ангидрида, то въ 25 кб. снт. воды содержалось:

$$\frac{16}{8} = 2 \text{ мгр., а въ литрѣ } 2 \times 40 = 80 \text{ мгр. } N_2O_5$$

Описаннымъ способомъ опредѣляется вмѣстѣ съ азотной и азотистая кислота. Послѣднюю можно изъ опредѣленія исключить, прибавивъ къ подкисленной сѣрной-кислотой водѣ немного мочевины (Леманъ), при чемъ азотистая кислота разлагается на свободный азотъ, углекислоту и воду черезъ нѣсколько часовъ стоянія при комнатной температурѣ.

Если вода слишкомъ загрязнена органическими веществами, спо-

собъ Маркса-Тромсдорфа даетъ настолько неточные результаты, что лучше его не употреблять.

Азотистая кислота (нитриты).

Способъ Тромсдорфа съ помощью іодно-цинковаго крахмальнаго клейстера.

Качественное опредѣленіе азотистой кислоты.

Принципъ способа основанъ на способности ангидрида азотистой кислоты разлагать іодистоводородную кислоту съ выдѣленіемъ свободнаго іода; послѣдній въ присутствіи крахмальнаго клейстера окрашиваетъ изслѣдуемую воду въ синій цвѣтъ.

Происходящія при этомъ реакціи выражаются слѣдующими равенствами:

1) $2KNO_2 + H_2SO_4 = K_2SO_4 + 2HNO_2$

Азотисток. калій. — Азотистая кислота.

2) $2HNO_2 = N_2O_3 + H_2O$

Азотистая кислота. — Азотистый ангидридъ.

3) $ZnJ_2 + H_2SO_4 = K_2SO_4 + 2HJ$

Іодистый цинкъ. — Іодисто-водород. кислота.

4) $N_2O_3 + 2HJ = 2J + 2NO + H_2O$

Азотистый ангидридъ. — Іодисто-водород. кислота. — Іодъ. — Закись азота.

Ходъ опредѣленія. Въ простой колориметръ съ постояннымъ объемомъ (рис. 39 и 40) наливаютъ 100 кб. снт. изслѣдуемой воды, 3 кб. снт. сѣрной кислоты (1 : 3), взбалтываютъ, защитивъ отъ свѣта, оставляютъ въ покоѣ на пять минутъ и смотрятъ сверху, поставивъ на бѣлую бумагу. Появленіе синяго окрашиванія воды указываетъ на присутствіе въ изслѣдуемой водѣ солей азотистой кислоты. Въ нѣкоторыхъ случаяхъ синее окрашиваніе появляется и позднѣе пяти минутъ.

Если въ изслѣдуемой водѣ содержатся кромѣ азотистой кислоты также и другія соединенія, способныя изъ іодистоводородной кислоты выдѣлять іодъ, каковы, напримѣръ, соли закиси желѣза, марганца, перекись водорода и нѣкоторыя другія соединенія, описанная реакція дѣлается недоказательной т. к. ею открываются азотистокислыя соли тамъ, гдѣ этихъ солей нѣтъ. Въ такихъ случаяхъ рекомендуется повторить реакціи на азотистую кислоту въ перегонѣ отъ изслѣдуемой воды, которую передъ перегономъ подкисляютъ слабой сѣрной или уксусной кислотой (ср. способъ Фельдгауза-Кубеля стр. 95).

Наоборотъ, если въ изслѣдуемой водѣ имѣются соединенія, способныя переводить свободный іодъ обратно въ іодистоводородную кислоту, каковы, напримѣръ, сѣроводородъ и его соли, сѣрнистый ангидридъ и сѣрнистыя соли, сѣрноватистокислыя соли и нѣкот. друг., то въ присутствіи этихъ соединеній іодцинковымъ клейстеромъ азотистокислыя соли не откроются тамъ, гдѣ онѣ имѣются. Поэтому въ очень загрязненныхъ водахъ и особенно въ сточныхъ указанный реактивъ не даетъ надежныхъ результатовъ и долженъ быть замѣненъ другимъ, напримѣръ, реактивомъ Грисса при соотвѣтствующей предварительной обработкѣ изслѣдуемой воды.

Реактивы. Необходимыя для опредѣленія азотистой кислоты по Тромсдорфу реактивы приготовляются слѣдующимъ образомъ.

1) Растворъ іодистаго калія: 30 грм. іодистаго калія растворяютъ въ 1 литрѣ дестиллированной воды.

2) Чистая сѣрная кислота въ разведеніи 1 : 3.

3) Іодно-цинковый крахмальный клейстеръ. Растираютъ въ фарфоровой чашкѣ 4 грм. пшеничнаго крахмала въ холодной водѣ, затѣмъ прибавляютъ постепенно горячей воды до объема 100—150 кб. снт.; поддерживая постоянный объемъ смѣси, кипятятъ нѣкоторое время, пока почти весь крахмалъ превратится въ клейстеръ. Къ разведенному теплому раствору крахмальнаго клейстера прибавляютъ 20 грм. на литръ хлористаго цинка и, по охлажденіи, 2—2,5 грм. іодистаго цинка, хорошо взбалтываютъ, доливаютъ до 1 литра, даютъ отстояться въ закупоренной склянкѣ въ темномъ мѣстѣ и фильтруютъ черезъ большой складчатый фильтръ. Фильтрованіе идетъ медленно, фильтры приходится смѣнять. Приготовленный такимъ образомъ растворъ іодноцинковаго крахмальнаго клейстера долженъ быть прозрачнымъ, слегка опалесцирующимъ, не долженъ синѣть отъ прибавленія сѣрной кислоты (1 : 3) и долженъ сохраняться неопредѣленно долгое время въ коричневой или темной склянкѣ съ хорошо заткнутой пробкой.

Вслѣдствіе того, что продажный іодистый цинкъ большей частью содержитъ свободный іодъ, рекомендуется его приготовлять каждый разъ растираніемъ въ фарфоровой ступкѣ 3 вѣсов. частей металлическаго іода съ 1 ч. цинковыхъ мелкихъ опилокъ (но не цинковой пыли); полученную смѣсь растворяютъ въ 10 частяхъ воды и отфильтровываютъ невошедшія въ реакцію опилки. При взятыхъ соотношеніяхъ фильтратъ будетъ содержать то количество іодистаго цинка, которое указано выше (2—2,5 грм.).

Способъ Тимана-Прейсе съ метафенилендіаминомъ.

Этотъ способъ примѣняется въ тѣхъ случаяхъ, когда способъ Тромсдорфа почему-либо не можетъ быть примѣненъ.

Принципъ. Метафенилендіаминъ въ водномъ кисломъ растворѣ

въ присутствіи ангидрида азотистой кислоты превращается въ коричневую краску Бисмарка (бисмаркбраунъ, везувинъ).

При этомъ изслѣдуемая вода, содержащая азотистокислыя соли, окрашивается въ желтый, а, при значительныхъ количествахъ азоти-

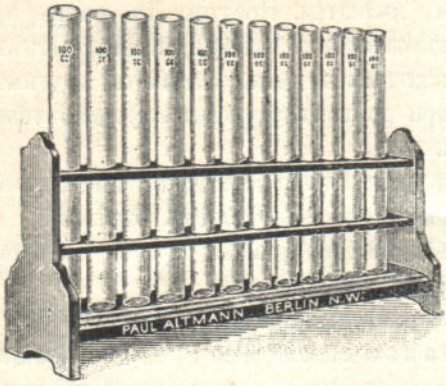


Рис. 39. Простѣйшій колориметръ съ постояннымъ объемомъ.

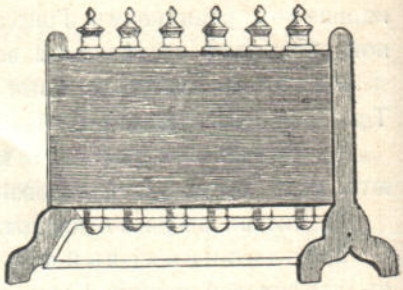


Рис. 40. Колориметръ съ постояннымъ объемомъ типа С.-Петербургской городской санитарной лабораторіи.

стыхъ солей, въ красноватожелтый цвѣтъ. Этимъ способомъ можно открыть еще 0,05 миллиграммовъ азотистаго ангидрида въ литрѣ воды.

Ходъ реакціи: 1) $C_6H_4<^{NH_2}_{NH_2} + HNO_2 = C_6H_4<^{N=N(OH)}_{NH_2}$

Метафенилендіаминъ. Триамидоазобензолъ.

2) $C_6H_4<^{N=N(OH)}_{NH_2} + C_6H_4<^{NH_2}_{NH_2} = C_6H_4<^{N=N\diagdown C_6H_3<^{NH_2}_{NH_2}}_{NH_2} + H_2O$

Везувинъ.

Приготовленіе реактива. Продажный метафенилендіаминъ съ точкой плавленія въ 63° Ц. растворяется въ водѣ, подкисленной сѣрной кислотой съ такимъ разсчетомъ, чтобы получить 0,5% растворъ. Отвѣшиваютъ 0,5 грм. метафенилендіамина, растворяютъ въ 50 кб. снт. дестиллированной воды, прибавляютъ 1 кб. снт. концентрированной сѣрной кислоты и доводятъ дестиллированной водой до 100 кб. снт. Растворъ метафенилендіамина непроченъ, быстро желтѣетъ даже и въ темной склянкѣ, поэтому долженъ приготовляться по мѣрѣ надобности.

Ходъ опредѣленія. Въ простой колориметръ наливаютъ 100 кб. снт. изслѣдуемой воды, 5 капель концентрированной сѣрной кислоты и 10 капель раствора метафенилендіамина, приготовленнаго вышеуказаннымъ способомъ. Не позднѣе 5 минутъ получается желтая окраска смѣси, если вода содержала азотистокислыя соли.

Настоящій способъ не примѣнимъ для изслѣдованія водъ, имѣющихъ желтую окраску.

Способъ Грисса.

Принципъ. Реактивъ Грисса состоитъ изъ нафтиламинъ-сульфокислоты, растворенной въ уксусной кислотѣ; этотъ растворъ съ азотистой кислотой при комнатной температурѣ и еще быстрѣе при нагрѣваніи до 70° Ц. образуетъ красную азокраску. Реактивъ Грисса чрезвычайно чувствителенъ и позволяетъ опредѣлять количественно еще 0,01—0,3 миллигрм. азотистаго ангидрида въ литрѣ.

Чрезмѣрная чувствительность реактива является его недостаткомъ, такъ какъ онъ краснѣетъ отъ ничтожныхъ слѣдовъ азотистой кислоты, которая образуется, напримѣръ, при горѣніи газовыхъ горѣлокъ въ лабораторіи, или содержится въ стоявшей въ лабораторіи дестиллированной водѣ.

Реактивъ Грисса примѣняется при анализѣ питьевыхъ водъ въ тѣхъ случаяхъ, гдѣ іодно-цинковый клейстеръ не даетъ надежныхъ результатовъ; чаще же онъ примѣняется при изслѣдованіи сточныхъ водъ.

Приготовленіе реактива. Въ нашей лабораторіи реактивъ Грисса приготовляется по слѣдующему рецепту (Милославскій).

1) Растворяютъ 0,2 грм. α—нафтиламина при нагрѣваніи въ 20 кб. снт. дестиллированной воды въ фарфоровой чашкѣ, осторожно сливаютъ жидкость въ 150 кб. снт. 12% (2 нормальной) уксусной кислоты. При этомъ фіолетовыя капли нарастворившагося вещества должны остаться въ чашкѣ.

2) Отвѣшиваютъ 0,5 грм. сульфаниловой кислоты и растворяютъ въ 150 кб. снт. 12% уксусной кислоты.

Оба раствора сливаютъ вмѣстѣ и сохраняютъ въ темныхъ склянкахъ съ хорошо притертыми пробками.

Реактивъ Грисса долженъ быть безцвѣтнымъ, для чего необходимо его готовить быстро на прокипяченой дестиллированной водѣ и въ тщательно вымытой посудѣ. Если онъ тотчасъ по приготовленіи или недолгое время спустя сдѣлался розовымъ, практичнѣе приготовить новый, чѣмъ примѣнять, какъ это рекомендуется, обезцвѣчивающія вещества, напримѣръ, цинкъ.

Ходъ опредѣленія. Опредѣленіе азотистой кислоты въ водѣ реактивомъ Грисса производится такъ же, какъ и предыдущими реактивами: берется 100 кб. снт. изслѣдуемой воды въ простой колориметръ, къ ней приливается 5 кб. снт. реактива; если не получается въ теченіе 3—5 минутъ розоваго окрашиванія, нагрѣваютъ пробирку на водяной банѣ въ теченіе нѣсколькихъ минутъ при температурѣ 70—80° Ц. Появленіе розоваго окрашиванія показываетъ на присутствіе азотистокислыхъ солей.

Кромѣ описанныхъ для открытія азотистой кислоты предложено

еще нѣсколько реактивовъ: нафтиловый реактивъ Риглера, реактивъ Эрдмана и нѣкоторые другіе; при санитарномъ анализѣ воды въ этихъ реактивахъ обыкновенно надобности не встрѣчается.

Количественное опредѣленіе азотистой кислоты.

Опредѣлять азотистую кислоту количественно въ питьевыхъ водахъ приходится весьма рѣдко, такъ какъ ея въ нихъ или нѣтъ совсѣмъ, или она содержится только въ видѣ слѣдовъ, даже и въ водахъ, загрязняемыхъ нечистотами.

Принципъ. Для количественнаго опредѣленія азотистой кислоты, примѣняютъ тѣ же реактивы, что и для качественнаго ея открытія и судятъ о количествѣ по интенсивности получаемой окраски (способъ колориметрическій). При этомъ въ нѣкоторыхъ указанныхъ ниже случаяхъ необходимо, предварительно, азотистую кислоту получить въ перегонѣ и уже въ послѣднемъ вести ея опредѣленіе.

Способъ Тромсдорфа съ помощью іодно-цинковаго крахмальнаго клейстера.

Этотъ способъ даетъ вполнѣ хорошіе результаты только въ тѣхъ случаяхъ, когда въ изслѣдуемой водѣ содержится азотистаго ангидрида не менѣе 0,01 и не болѣе 0,04 мгрм. въ 100 кб. снт. изслѣдуемой воды; по этой причинѣ въ нѣкоторыхъ случаяхъ изслѣдуемую воду приходится разводить въ опредѣленной пропорціи.

Реактивы. Растворъ азотистокислаго натра опредѣленной концентраціи. Отвѣшиваютъ 1,815 грм. продажнаго химически чистаго азотнокислаго натра, растворяютъ въ дестиллированной водѣ и доводятъ до объема 1 литра. Въ 1 кб. снт. такого раствора содержится 1 мгр. азотистаго андигрида по уравненію:

$$\underset{76}{N_2O_3} = 2\ \underset{138}{NaNO_2}$$

Чтобы высчитать, сколько необходимо отвѣсить грм. азотистонатровой соли, чтобы эта навѣска равнялась 1 вѣсовой части азотистаго ангидрида, разсуждаютъ такимъ образомъ: 138 грм. $NaNO_2$ соотвѣтствуетъ 76 грм. N_2O_3, слѣдовательно 1 грм. N_2O_3 будетъ соотвѣтствовать $138 : 76 = 1{,}815$ грм. $= x$. Растворяя 1,815 грм. азотистокислаго натра въ 1000 кб. снт. дестиллированной воды, получаютъ растворъ вышеуказанной крѣпости, т. е. съ содержаніемъ 1 мгр. азотистаго ангидрида въ 1 кб. снт.

Приготовленный описаннымъ способомъ растворъ азотистокислаго натра въ хорошо закупоренной стклянкѣ и при храненіи въ темномъ мѣстѣ держится весьма долго и потому заготовляется въ запасъ.

Для опредѣленія азотистокислыхъ солей въ питьевой водѣ предыдущій растворъ оказывается слишкомъ крѣпкимъ и его по мѣрѣ надобности

разводятъ въ 100 разъ; для чего точно отмѣриваютъ 10 кб. снт. и разводятъ до 1 литра; при этомъ получаютъ растворъ, содержащій 0,01 мгрм. азотистаго ангидрида въ 1 кб. снт.

При приготовленіи этихъ растворовъ всегда необходимо убѣдиться, что дестиллированная вода не содержитъ азотистокислыхъ соединеній.

2) Іодно-цинковый клейстеръ (см. выше стр. 89).

3) Сѣрная кислота 1:3.

Ходъ опредѣленія. 1) Въ одинъ изъ цилиндровъ простого колориметра наливаютъ 100 кб. снт. профильтрованной изслѣдуемой воды; въ другіе цилиндры наливаютъ цилиндрической пипеткой: въ одинъ—1 кб. снт., въ другой 2 и послѣдній 4 кб. снт. вышеуказаннаго слабаго раствора азотистонатріевой соли и прибавляютъ дестиллированной воды до мѣтки; такимъ образомъ получаютъ шкалу отъ 0,01 до 0,04 мгр. азотистаго ангидрида въ 100 кб. снт. раствора.

Затѣмъ во всѣ цилиндры вливаютъ: по 2 кб. снт. іодцинковаго крахмальнаго клейстера и возможно быстро изъ цилиндрической пипетки по 1 кб. снт. сѣрной кислоты (1:3), затыкаютъ цилиндры стеклянными пробками, взбалтываютъ, даютъ стоять 5 минутъ и затѣмъ сравниваютъ окраску изслѣдуемой воды съ окраской шаблоновъ; изъ послѣднихъ отмѣчаютъ тотъ, который вполнѣ соотвѣтствуетъ по интенсивности окраски изслѣдуемой воды.

Примѣръ. Окраска изслѣдуемой воды соотвѣтствуетъ тому цилиндру шаблона, въ который было прилито 2 кб. снт. раствора азотистонатровой соли, содержащаго въ 1 кб. снт. 0,01 мгр. азотистаго ангидрида. Слѣдовательно въ 100 кб. снт. изслѣдуемой воды содержится $0,01 \times 2 = 0,02$ мгр. азотистаго ангидрида, а въ 1000 кб. снт.—0,2 миллиграмма.

Если ни одинъ изъ шаблоновъ не подойдетъ къ окраскѣ, получившейся въ цилиндрѣ съ изслѣдуемой водой, опредѣленіе повторяютъ съ новой порціи воды, измѣняя соотвѣтственнымъ образомъ крѣпость шаблонныхъ растворовъ. Необходимо хорошо вымыть цилиндры колориметра.

Опредѣленіе въ колориметрѣ Вольфа. Въ одинъ изъ двухъ геннеровскихъ цилиндровъ колориметра (рис. 34) наливаютъ до мѣтки 100 кб. снт. изслѣдуемой воды; во второй наливаютъ раствора азотистонатровой соли, содержащей 0,01 мгр. азотистаго ангидрида въ 1 кб. снт., съ такимъ расчетомъ, чтобы онъ, при разведеніи дестиллированной водой также до объема 100 кб. снт. и послѣ прибавленія въ оба цилиндра іодноцинковаго клейстера и сѣрной кислоты, окрасился сильнѣе воды.

Прибавивъ въ оба цилиндра по 2 кб. снт. іодно-крахмальнаго клейстера и одновременно по 1 кб. снт. сѣрной кислоты, ждутъ 5 минутъ и затѣмъ выравниваютъ окраску, выпуская шаблонный растворъ по каплямъ изъ нижняго носика цилиндра въ поставленный подъ него стаканчикъ, пока окраска обоихъ цилиндровъ совершенно не выравняется.

Примѣръ. Изъ цилиндра съ шаблоннымъ растворомъ, въ которой было налито 3 кб. снт. раствора азотистокислаго натра, содержащаго 0,01 мгр. N_2O_3 въ 1 кб. снт., пришлось спустить половину жидкости и тогда окраска въ обоихъ цилиндрахъ выравнялась. Это значитъ что въ 100 кб. снт. изслѣдуемой воды содержится ангидрида азотистой кислоты столько же, сколько его содержится въ 50 кб. с. шаблоннаго раствора.

Въ 100 кб. снт. шаблоннаго раствора содержалось 3 кб. с. раствора азотистокислаго натра, что соотвѣтствуетъ 0,03 мгр. азотистаго ангидрида; а поэтому 50 кб. снт. этого раствора содержатъ 0,015 мгр. азотистаго ангидрида; слѣдовательно столько же азотистаго ангидрида находится и въ 100 кб. с. изслѣдуемой воды; въ литрѣ изслѣдованной воды т. о. находилось 0,15 мгр. N_2O_3.

Способъ Тимана и Прейсе съ метафенилендіаминомъ.

Способъ примѣняется въ тѣхъ случаяхъ, гдѣ непримѣнимъ способъ съ іодно-цинковымъ клейстеромъ, т. е. когда въ изслѣдуемой водѣ содержится много органическихъ веществъ, солей желѣза, хромовой, хлорноватой кислотъ, озонъ, перекись водорода и друг. соединенія выдѣляющія изъ іодистыхъ солей свободный іодъ, какъ и азотистая кислота, или, наоборотъ, переводящія выдѣленный послѣднею іодъ обратно въ іодистоводородную кислоту.

Реактивы. 1) Растворъ азотистонатровой соли, содержащій 0,01 мгр. азотистаго ангидрида въ 1 кб. с., тотъ же, что въ предыдущемъ способѣ.

2) Водный растворъ метафенилендіамина 1% крѣпости; приготовленіе его было описано выше при качественномъ открытіи азотной кислоты (стр. 90).

3) Сѣрная кислота 1:3.

Ходъ опредѣленія. Наливаютъ въ одинъ изъ цилиндровъ колориметровъ 100 кб. снт. изслѣдуемой воды и въ другіе цилиндры въ одинъ—1 кб. снт.; въ другой 2 кб. снт. и т. д. до 4 кб. снт. шаблоннаго раствора азотистокислаго натра, разбавляютъ до мѣтки, взбалтываютъ и прибавляютъ 1 кб. снт. раствора метафенилендіамина и затѣмъ 1 кб. с. сѣрной кислоты; по истеченіи 1—5 минутъ сравниваютъ желто-бурую окраску и вычисляютъ результаты такъ же, какъ и въ способѣ Тромсдорфа.

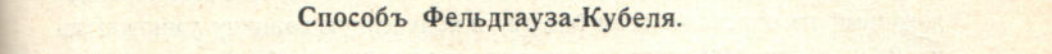
Способъ съ метафенилендіаминомъ не примѣнимъ къ водамъ, имѣющимъ желтый цвѣтъ, безъ предварительнаго ихъ обезцвѣчиванія.

Аналогичнымъ образомъ опредѣляется количественно азотистая кислота въ питьевыхъ водахъ и реактивомъ Грисса, который даетъ возможность опредѣлить еще меньшія количества этой послѣдней, чѣмъ описанными реактивами.

Способъ Фельдгауза-Кубеля.

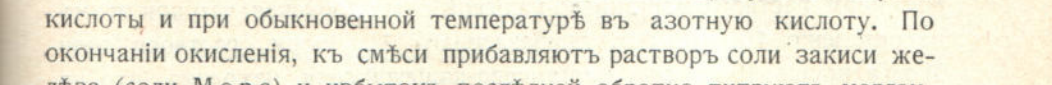
Принципъ. Способъ основанъ на окисленіи избыткомъ раствора марганцево-каліевой солью азотистой кислоты въ присутствіи сѣрной кислоты и при обыкновенной температурѣ въ азотную кислоту. По окончаніи окисленія, къ смѣси прибавляютъ растворъ соли закиси желѣза (соли Мора) и избытокъ послѣдней обратно титруютъ марганцево-каліевой солью до появленія слабо розоваго окрашиванія. Способъ примѣнимъ только при значительныхъ количествахъ азотистокислыхъ соединеній въ водѣ.

Реакція идетъ по равенству:



$$5\,HNO_2 + 2\,KMnO_4 + 3\,H_2SO_4 = 5\,HNO_3 + 2\,MnSO_4 + K_2SO_4 + 3\,H_2O.$$

Принявъ во вниманіе, что одна молекула азотистаго ангидрида эквивалентна 2 молекуламъ азотистой кислоты, и, вставивъ молекулярные вѣса въ предыдущее равенство, получимъ:



$$\begin{array}{ccc} 5\,HNO_2 & = {}^5/_2\,N_2O_3 & = 2\,KMnO_4 \\ 235 & 190 & 316 \\ (5 \times 47) & ({}^5/_2 \times 76) & (2 \times 158) \end{array}$$

Реактивы. 1) $^1/_{100}$ норм. растворъ марганцево-каліевой соли; 1 кб. снт. этого раствора содержитъ 0,316 мгр. $KMnO_4$ и окисляетъ 0,19 мгр. N_2O_3. Растворяютъ 0,32—0,34 грм. $KMnO_4$ въ 1000 кб. снт. дестиллированной воды.

2) $^1/_{100}$ норм. растворъ щавелевой кислоты. Растворяютъ 0,63 грм. перекристаллизованной кислоты ($C_2H_2O_4 + 2H_2O$) въ 1000 кб. снт. воды; по этому раствору устанавливается растворъ марганцево-каліевой соли.

3) $^1/_{100}$ норм. растворъ соли Мора. Растворяютъ 3,92 грм. свѣже-перекристаллизованной, высушенной между фильтровальной бумагой соль $Fe(NH_4)_2(SO_4)_2 + 6\,H_2O$ въ 1000 кб. снт. воды и устанавливаютъ ея титръ по $^1/_{100}$ нормальному раствору марганцево-каліевой соли, титруя 10 кб. снт. раствора соли Мора съ прибавленіемъ 2 кб. снт. сѣрной кислоты (1 : 3) при комнатной температурѣ до появленія слаборозового окрашиванія.

4) Сѣрная кислота 25% (1 : 3).

Ходъ опредѣленія. Отмѣриваютъ въ колбу 100 кб. снт. изслѣдуемой воды, прибавляютъ 5 кб. снт. сѣрной кислоты и марганцово-каліевой соли до появленія неисчезающаго слаборозового цвѣта. Затѣмъ прибавляютъ такое количество раствора соли Мора, чтобы жидкость обезцвѣтилась и соль находилась въ нѣкоторомъ избыткѣ; послѣдній уничтожается затѣмъ титрованіемъ марганцево-каліевой солью до появленія слабо-розовой окраски. Температура воды и растворовъ во время титрованія не должны выходить изъ предѣловъ 15—25° Ц.

Изъ общаго объема марганцево-каліевой соли, потраченнаго на

титрованіе и выраженныя въ кб. снт., вычитаютъ объемъ его, израсходованный на окисленіе соли Мора, и полученную разницу умножаютъ на 0,19, а для перечисленія на литръ воды еще на 10.

Примѣръ. На 100 кб. снт. изслѣдуемой воды пошло 13,6 кб. снт. $^1/_{100}$ норм. раствора марганцево-каліевой соли; допуская, что при этомъ на окисленіе 10 кб. снт. прибавленнаго $^1/_{100}$ норм. раствора соли Мора пошло 10 кб. снт. марганцево-каліевой соли, находимъ, что на окисленіе азотистаго ангидрида пошло $13,6 - 10 = 3,6$ кб. снт. марганцевокаліевой соли, что̀ соотвѣтствуетъ $3,6 \times 0,19 \times 10 = 68,4$ мгр. азотистаго ангидрида въ литрѣ воды.

Амміакъ.

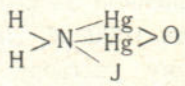
Принципъ. Амміакъ и его соли открываются реактивомъ Неслера, который состоитъ изъ двойной соли іодистой ртути и іодистаго калія ($HgJ_2 . 2\,KJ$), растворенныхъ въ ѣдкомъ кали.

Амміакъ съ реактивомъ Неслера даетъ соединеніе іодистый меркураммоній, которое при малыхъ количествахъ амміака окрашиваетъ воду въ желтый цвѣтъ, при значительныхъ—въ красно-желтый, а при большихъ—образуетъ красно-бурый осадокъ.

Ходъ реакціи:

$$NH_3 + \underbrace{HgJ_2 . 2\,KJ + 3\,KOH}_{\text{Реактивъ Неслера.}} = \underset{\text{Іодистый меркураммоніи.}}{NH_2Hg_2JO} + 7\,KJ + 2\,H_2O$$

Іодистый меркураммоній представляетъ собой іодистый аммоній (NH_4J), въ которомъ 2 H замѣщены молекулой закиси ртути (Hg_2O); согласно чему, структура этого соединенія такова:



Присутствіе солей извести, магнезіи, а также значительныхъ количествъ солей глинозема, желѣза и марганца, которыя отъ ѣдкаго кали, содержащагося въ реактивѣ Неслера, образуютъ осадки (частью окисей, частью среднихъ и основныхъ солей), маскируетъ реакцію на амміакъ и мѣшаетъ его количественному опредѣленію

По этой причинѣ необходимо указанныя соединенія предварительно удалить осажденіемъ растворами крѣпкаго ѣдкаго натра и углекислаго натра, или прибавленіемъ сегнетовой соли (виннокислаго кали-натра) сдѣлать ихъ неосаждаемыми неслеровскимъ реактивомъ.

Реактивы. 1) Реактивъ Неслера. Неслеровскій реактивъ приготовляется по одному изъ слѣдующихъ двухъ способовъ:

а) 10 грм. іодистаго калія растворяютъ въ 10 кб. снт. воды, прибавля-

ютъ малыми порціями около 17 грм. іодистой ртути, пока послѣдняя перестанетъ растворяться; кипятятъ; къ полученной смѣси прибавляютъ растворъ 75 грм. ѣдкаго кали въ 450 кб. снт. воды, даютъ осѣсть осадку іодистой ртути, и фильтруютъ черезъ прокаленный азбестъ.

б) берутъ 50 грм. іодистаго калія и растворяютъ въ 50 кб. снт. дестиллированной воды; затѣмъ растворяютъ въ горячей водѣ 30—35 грм. сулемы и прибавляютъ этотъ растворъ постепенно къ раствору іодистаго калія до тѣхъ поръ, пока яркокрасный осадокъ іодистой ртути перестанетъ растворяться въ іодистомъ каліи. Полученную смѣсь фильтруютъ въ цилиндръ черезъ прокаленный азбестъ, прибавляютъ растворъ 150 грм. ѣдкаго кали въ 300 кб. снт. воды, доводятъ до объема 1 литра, прибавляютъ еще 5 кб. снт. насыщеннаго раствора сулемы и даютъ отстояться въ темномъ мѣстѣ.

Приготовленный т. о. реактивъ сифономъ переливается въ темныя стклянки и затыкается не стеклянными (заѣдаются!), а каучуковыми пробками; при продолжительномъ стояніи въ реактивѣ можетъ образоваться осадокъ, но пока самъ реактивъ безцвѣтенъ, онъ остается пригоднымъ къ дѣлу.

2) Ѣдкій натръ 1 : 2. Отвѣшиваютъ на простыхъ вѣсахъ 20 грм. ѣдкаго кали (положить на чашку вѣсовъ бумагу!), растворяютъ въ свѣжепрокипяченной и охлажденной дестилированной водѣ, не содержащей амміака, доводятъ до объема въ 10 кб. снт. и фильтруютъ черезъ прокаленный азбестъ. Безцвѣтный растворъ не долженъ желтѣть отъ неслеровскаго реактива и бурѣть отъ прибавленія сѣрнистаго аммонія (отсутствіе желѣза). Рекомендуется при храненіи затыкать каучуковой пробкой.

3) Сода 1 : 2. Отвѣшиваютъ 34 грм. углекислаго натра, полученнаго прокаливаніемъ двууглекислаго натра, растворяютъ въ дестиллированной прокипяченной и охлажденной водѣ, не содержащей амміака, доводятъ до объема 100 кб. снт., и фильтруютъ черезъ прокаленный азбестъ. Разбавленный растворъ соды (1 : 20) не долженъ желтѣть отъ реактива Неслера. Слѣды амміака изъ раствора соды могутъ быть удалены продолжительнымъ кипяченіемъ съ послѣдующимъ доведеніемъ до первоначальнаго объема. Вмѣсто двууглекислаго натра можно приготовить растворъ и изъ чистаго, перекристаллизованнаго углекислаго натра (Na_2CO_3, Natrium carbonic. purissimum).

4) Сегнетовая соль. Отвѣшиваютъ 50 грм. кристаллической сегнетовой соли (виннокислаго кали-натра) и растворяютъ въ теплой дестиллированной водѣ, доводятъ объемъ до 100 кб. снт., фильтруютъ и, прибавивъ 5 кб. снт. реактива Неслера, даютъ отстояться 2—3 дня и затѣмъ употребляютъ. Неслеровскій реактивъ прибавляется для предохраненія раствора отъ плѣсени, а также и для удаленія слѣдовъ амміачныхъ солей, которые съ трудомъ удаляются изъ растворовъ сегнетовой соли продолжительнымъ кипяченіемъ.

Подготовка воды посредствомъ осажденія щелочно-земельныхъ основаній. Отмѣряютъ въ цилиндръ съ притертой пробкой 250 кб. снт. изслѣдуемой воды, прибавляютъ 1 кб. снт. ѣдкаго натра (1 : 2), и 2 кб. снт. углекислаго натра (1 : 2), взбалтываютъ и даютъ отсѣсть образовавшемуся осадку.

Затѣмъ берутъ пипеткой 100 кб. снт. прозрачной жидкости, переливаютъ въ простой колориметръ и прибавляютъ 2 кб. снт. реактива Неслера. Если въ водѣ содержались амміачныя соли, она окрасится, смотря по количеству ихъ, отъ слабо-желтаго до красно-бураго цвѣта, а при большихъ количествахъ образуется красно-бурый осадокъ іодистаго меркураммонія. Для контроля въ нѣсколькихъ пробиркахъ колориметра должна быть налита дестиллированная вода по 100 кб. снт. и къ ней одновременно съ изслѣдуемой водой прилито по 2 кб. снт. реактива Неслера. Контрольныя пробирки должны остаться безцвѣтными.

Этимъ способомъ открываются ничтожныя количества амміачныхъ солей, до нѣсколькихъ сотыхъ миллиграмма въ литрѣ, и потому необходимо обращать самое тщательное вниманіе, чтобы употребляемая посуда, дестиллированная вода и реактивы были свободны отъ амміака, слѣды котораго всегда содержатся въ лабораторномъ воздухѣ, стоялой дестилированной водѣ и приготовленныхъ реактивахъ.

3) Подготовка изслѣдуемой воды сегнетовой солью. Въ простой колориметръ наливаютъ 100 кб. снт. изслѣдуемой воды, 2 кб. снт. раствора сегнетовой соли, взбалтываютъ и, если не образуется мути или осадка, прибавляютъ 2 кб. снт. реактива Неслера и наблюдаютъ окраску по предыдущему.

Если послѣ прибавленія сегнетовой соли вода мутнѣетъ или образуется осадокъ, это указываетъ, что вода очень жесткая и ее необходимо подготовить къ опредѣленію по способу осажденія ѣдкимъ натромъ и содою.

Желтая окраска изслѣдуемой воды мѣшаетъ открытію амміака по описанному способу. Такія воды предварительно перегоняются съ окисью магнія или известковымъ молокомъ и на амміакъ испытывается безцвѣтный перегонъ. (См. Количественное опредѣленіе амміака по способу Фрэнклэнда и Армстронга).

Колориметрическій способъ количественнаго опредѣленія амміака.

Принципъ опредѣленія тотъ же самый, что и при качественномъ открытіи амміака; по интензивности желтой окраски, получаемой съ помощью реактива Неслера, судятъ о количествахъ амміачныхъ солей. Вода подготовляется къ изслѣдованію по одному изъ описанныхъ

способовъ и самое опредѣленіе производится въ совершенно прозрачныхъ жидкостяхъ, т. к. малѣйшая муть дѣлаетъ количественныя опредѣленія колориметрическимъ путемъ не вѣрнымъ. Поэтому, если въ изслѣдуемой водѣ отъ неслеровскаго реактива получится осадокъ іодистаго меркурамонія, такую воду необходимо соотвѣтственно развести дестиллированной водой и цилиндръ колориметра нѣсколько разъ сполоснуть изслѣдуемой водой.

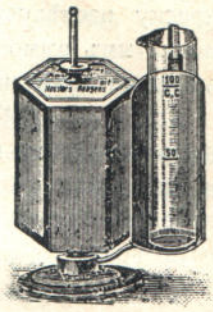


Рис. 41. Приборъ Кенига для опредѣленія амміака.

Шаблономъ служитъ опредѣленный растворъ хлористаго амміака. Предложены также болѣе постоянные шаблоны: шкала изъ бумаги для колориметра Кенига (удобенъ для техническихъ цѣлей, рис. 41); шаблоны изъ хлороплатината калія ($2\,KCl.\,PtCl_4$) съ хлористымъ кобальтомъ ($CoCl_2 + 6\,H_2O$). (Ср. Опредѣленіе окраски воды стр. 69).

Реактивы. Кромѣ реактивовъ, приготовленіе которыхъ указано выше, для количественнаго опредѣленія амміака, необходимо приготовить шаблонный растворъ хлористаго аммонія изъ перекристализованнаго и высушеннаго при 100° Ц. хлористаго аммонія, содержащій въ 1 кб. снт. 1 мгр. NH_3. Навѣска расчитывается изъ соотношеній:

$NH_4\,Cl$	NH_3	$x : 53{,}5 = 1 : 17$
53,5	17	$x = 3{,}147$ грм. на 1000 кб. снт. воды.

Для опредѣленія берутъ 50 кб. снт. вышеприведеннаго раствора и разводятъ до 1000 кб. снт. и т. о. получаютъ растворъ, который содержитъ въ 1 кб. снт. 0,05 мгр. NH_3.

Необходимо обращать вниманіе, чтобы дестиллированная вода не содержала амміака.

Ходъ опредѣленія. Если изслѣдуемая вода безцвѣтна, наливаютъ 250 кб. снт. ея въ цилиндръ съ притертой пробкой и подготовляютъ къ опредѣленію прибавленіемъ ѣдкаго натра съ углекислымъ натромъ, или сегнетовой солью точно такъ, какъ это описано при качественномъ открытіи амміака, и затѣмъ 100 кб. снт. прозрачной воды пипеткой наливаютъ въ пробирку простого колориметра, а въ другія пробирки колориметра наливаютъ шаблоннаго раствора хлористаго аммонія, содержащаго въ 1 кб. снт. 0,05 мгр. амміака:

въ N° 1—0,1 кб. снт.
» N° 2—0,2 » »
» N° 3—0,3 » »
» N° 4—0,4 » »
и т. д.

доливаютъ до 100 кб. снт. (до мѣтки) и, заткнувъ пробкой, хорошо смѣшиваютъ. Затѣмъ одновременно приливаютъ въ пробирку съ изслѣдуемой водой и въ пробирки съ хлористымъ аммоніемъ по 2 кб. снт. раствора Неслера, вторично взбалтываютъ и черезъ 10 минутъ, вынувъ пробки и, освѣтивъ снизу зеркаломъ, смотрятъ сверху, сравниваютъ окраску изслѣдуемой воды съ окраской шаблонныхъ пробирокъ съ хлористымъ аммоніемъ и среди послѣднихъ находятъ вполнѣ подходящую по интензивности къ изслѣдуемой водѣ.

Примѣръ. Окраска 100 кб. снт. изслѣдуемой воды получилась точно такого же цвѣта, какой былъ въ пробиркѣ, содержащей хлористаго аммонія 0,4 кб. снт. (N° 4). Слѣдовательно, въ 100 кб. снт. изслѣдуемой воды содержится $0,05 \times 0,4 = 0,02$ мгр. амміака, а въ литрѣ воды — $0,02 \times 10 = 0,20$ мгр.

Способъ Фрэнклэнда и Амстронга.

Въ водѣ, окрашенной въ желтый цвѣтъ, амміакъ не можетъ быть опредѣленъ количественно колориметрически посредствомъ несслеровскаго реактива. Въ такихъ случаяхъ необходимо предварительно получить амміакъ въ перегонѣ съ соблюденіемъ слѣдующихъ условій.

Въ реторту, емкостью въ 500—700 кб. снт., вливаютъ 200 кб. снт. свѣжей дестиллированной воды; прибавляютъ къ ней нѣсколько кусочковъ прокаленной пемзы и нѣсколько кб. снт. известковой воды, или небольшое количество прокаленной магнезіи, и перегоняютъ черезъ холодильникъ Либиха въ колбу, градуированную на 100 кб. снт. Реторта къ холодильнику и холодильникъ къ аллонжѣ должны быть пришлифованы. Первая порція перегона обыкновенно содержитъ амміакъ, находившійся въ дестиллированной водѣ, поэтому ее выливаютъ. Затѣмъ продолжаютъ перегонять до тѣхъ поръ, пока не получатъ 100 кб. с. перегона, совершенно не дающаго реакціи на амміакъ съ реактивомъ Неслера.

Убѣдившись такимъ образомъ, что оставшаяся въ ретортѣ вода и реактивы совершенно свободны отъ амміака, въ реторту быстро вливаютъ 100 кб. снт. изслѣдуемой воды и отгоняютъ 100 кб. снт. перегона. Въ этомъ перегонѣ опредѣляютъ количество амміака колориметрически.

Ходъ опредѣленія въ колориметрѣ Вольфа. Въ одинъ изъ цилиндровъ колориметра Вольфа наливаютъ 100 кб. снт. подготовленной изслѣдуемой воды, или 100 кб. снт. ея перегона, въ другой вливаютъ 2 кб. снт. шаблоннаго раствора нашатыря и разводятъ свободной отъ амміака дестиллированной воды до мѣтки 100 кб. снт. и хорошо перемѣшиваютъ стекляной палочкой. Затѣмъ одновременно въ оба цилиндра прибавляютъ еще по 2 кб. с. раствора Неслера и снова хорошо перемѣшиваютъ стеклянными па-

лочками; смотря сверху внизъ, выравниваютъ окраску, выпускаютъ изъ шаблоннаго цилиндра въ подставленный стаканчикъ по каплямъ жидкость до тѣхъ поръ, пока интенсивность окраски въ обоихъ цилиндрахъ не будетъ одна и та же. Шаблонъ удобнѣе приготовлять такимъ, чтобы онъ послѣ прибавленія реактива Неслера окрасился интенсивнѣе изслѣдуемой воды. Объемъ жидкости въ каждомъ изъ цилиндровъ равняется 100 кб. снт.

Примѣръ. Окраски цилиндровъ выравнялись тогда, когда въ шаблонномъ цилиндрѣ изъ 102 кб. снт. осталось 25 кб. снт.

Въ 102 кб. снт. шаблона содержалось 2 кб. снт. раствора хлористаго аммонія, что соотвѣтствуетъ $0,05 \times 2 = 0,1$ мгр. NH_3, слѣдовательно въ 25 кб. снт. шаблоннаго раствора содержится $0,1 : 102 \times \times 25 = 0,025$ мгр. NH_3; столько же амміака содержится и въ 100 кб. снт. изслѣдуемой воды, а въ литрѣ ея: $0,025 \times 10 = 0,25$ мгр. NH_3.

Органическій азотъ.

Въ нѣкоторыхъ случаяхъ, чтобы получить болѣе подробное представленіе о природѣ органическихъ веществъ, находящихся въ питьевой водѣ и въ взвѣшенныхъ веществахъ, а вмѣстѣ съ тѣмъ и о характерѣ загрязненія ея, опредѣляютъ количество азота, находящагося въ органическихъ веществахъ, растворенныхъ въ водѣ.

Опредѣленіе по способу Кьельдаля органическаго азота вмѣстѣ съ амміачными солями, но безъ азота азотно-и азотистокислыхъ солей.

Принципъ. Органическія вещества, содержащія азотъ, разрушаются одной крѣпкой сѣрной кислотой, или въ смѣси съ ангидридомъ фосфорной кислоты, феноломъ и др., въ присутствіи металлической ртути, хлорной платины, сѣрнокислой мѣди и нѣк. др. веществъ, способствующихъ скорѣйшему разложенію органическихъ азотистыхъ веществъ и превращенію органическаго азота въ сѣрнокислый аммоній; затѣмъ изъ сѣрнокислаго аммонія амміакъ вытѣсняется ѣдкой щелочью, перегоняется и улавливается въ сѣрную кислоту и опредѣляется титрованіемъ, или колориметрически реактивомъ Неслера.

Изслѣдуемая вода выпаривается до малаго объема съ сѣрной кислотой, поэтому азотъ амміачныхъ солей, если таковыя въ водѣ имѣлись, не улетаетъ и опредѣляется вмѣстѣ съ органическимъ азотомъ.

Что же касается азота азотнокислыхъ и азотистокислыхъ солей, то при концентрированіи изслѣдуемой воды и особенно при послѣдующемъ продолжительномъ кипяченіи сѣрная кислота вытѣсняетъ азотную и азотистую кислоты и большая часть послѣднихъ улетаетъ, а часть превращается въ амміакъ.

Реактивы. 1) Растворъ Кулиша. Отмѣриваютъ 250 кб. снт. чистой концентрированной сѣрной кислоты въ фарфоровую чашку и прибавляютъ небольшими порціями подъ тягой при частомъ помѣшиваніи 50 грм. ангидрида фосфорной кислоты (P_2O_5), причемъ сѣрная кислота сильно нагрѣвается и выдѣляются бѣлые удушливые пары. По охлажденіи прозрачную жидкость осторожно сливаютъ съ осадка или фильтруютъ черезъ азбестъ и сохраняютъ въ стклянкѣ съ притертой пробкой.

2) $^1/_{10}$ норм. сѣрная кислота, титръ которой устанавливается вѣсовымъ путемъ, или по $^1/_{10}$ норм. раствору углекислаго натра.

3) Индикаторы: a) метилоранжъ 1:100 ч. воды; b) $^1/_2$% спиртовый растворъ розоловой кислоты и c) 1% растворъ кошенили.

4) $^1/_{10}$ норм. углекислый натръ для установки титра сѣрной кислоты (см. стр. 53).

5) $^1/_{10}$ норм. ѣдкій натръ; устанавливается по $^1/_{10}$ норм. сѣрной кислотѣ.

6) Концентрированный растворъ ѣдкаго натра 1:2, или ѣдкаго кали 1:1 для нейтрализаціи кислотъ и вытѣсненія амміака при перегонкѣ. Предварительнымъ опытомъ необходимо опредѣлить, осторожнымъ приливаніемъ кислоты къ щелочи (сильное нагрѣваніе), сколько кб. снт. щелочи идетъ на усредненіе 20 кб. снт. смѣси Кулиша до полученія яснощелочной реакціи на лакмусъ. Для этого требуется раствора ѣдкаго натра отъ 60 до 70 кб. снт., а ѣдкаго калія около 100 кб. снт. Примѣненіе ѣдкаго натра значительно дешевле, но перегонка идетъ менѣе спокойно (толчки), чѣмъ при ѣдкомъ кали; значительный избытокъ ѣдкихъ щелочей служитъ самой частой причиной сильныхъ толчковъ во время перегонки и неудачъ опредѣленія.

7) Насыщенный растворъ сѣрнистаго калія. Растворяютъ 1 ч. продажнаго сѣрнистаго калія (K_2S) въ $1^1/_2$ ч. дестиллированной воды, даютъ отстояться въ теченіе 3 часовъ, фильтруютъ и получаютъ желтый прозрачный растворъ.

8) Параффинъ въ формѣ стружекъ или только въ порошкѣ для устраненія толчковъ при перегонкѣ.

9) Металлическая ртуть, которую отмѣряютъ узкой цилиндрической пипеткой 1 грм.

Ходъ опредѣленія. Берутъ литръ изслѣдуемой воды, подкисляютъ сѣрной кислотой, концентрируютъ до малаго объема и пробуютъ на нитриты и нитраты; если послѣднихъ значительное количество, возстановляютъ сѣрнистой кислотой нитраты въ нитриты, а послѣдніе удаляютъ прибавленіемъ хлорной закиси желѣза ($FeCl_2$) въ видѣ окиси азота (NO). Затѣмъ переливаютъ содержимое изъ чашки въ окислительную колбу Кьельдаля, вливаютъ 20 кб. снт. смѣси Кулиша,

и для ускоренія окисленія нѣсколько капель маталлической ртути. Колбочка съ содержимымъ ставится на сѣтку или въ чашку съ пескомъ, нагрѣвается бунзеновской горѣлкой до кипѣнія, которое поддерживается до полнаго разрушенія органическихъ веществъ (рис. 42); полное обезцвѣчиваніе жидкости въ колбѣ указываетъ на конецъ реакціи и на превращеніе азота органическихъ веществъ въ амміачную соль сѣрной кислоты. По окончаніи окисленія колбѣ даютъ вполнѣ остыть, переливаютъ содержимое ея въ большую колбу (800—1000 куб. снт.), нѣсколько разъ споласкивая окислительную колбочку несодержащей

Рис. 42. Штативъ для разрушенія органическихъ веществъ по способу Кьельдаля.

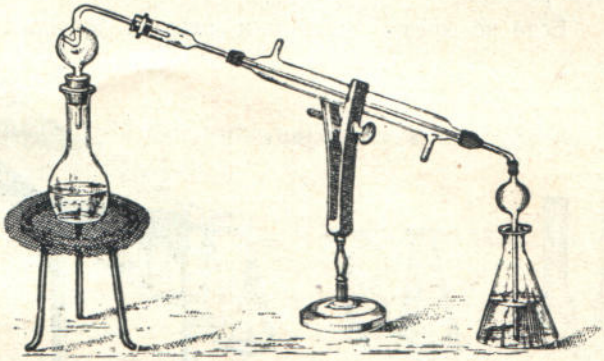


Рис. 43. Приборъ для перегонки амміака при опредѣленіи органическаго азота по Кьельдалю.

амміака дестиллированной водой для удаленія образовавшагося послѣ окисленія осадка, съ разсчетомъ, чтобы всей жидкости въ большой колбѣ не было больше 300—400 кб. снт. Для осажденія ртути и разрушенія ея амидныхъ соединеній, въ кислой смѣси въ большую колбу прибавляютъ 10 кб. снт. насыщеннаго раствора сѣрнистаго калія и, затѣмъ, кипятятъ 15—20 мин., до полнаго исчезновенія запаха сѣроводорода, убѣждаясь въ послѣднемъ обоняніемъ. При этомъ вся ртуть въ видѣ черной сѣрнистой ртути выпадаетъ на дно колбы, весь амидный азотъ остается въ растворѣ. Охладивши жидкость въ колбахъ вполнѣ, соединяютъ ихъ съ холодильникомъ и для устраненія толчковъ прибавляютъ 1 — 2 грамма параффина, или талька; затѣмъ бросивъ передъ самой перегонкой въ колбу красную лакмусовую бумажку, быстро вливаютъ конц. растворъ ѣдкаго кали до ясно щелочной реакціи, вновь затыкаютъ каучукововой пробкой и соединяютъ съ холодильникомъ (рис. 43 и 46). Послѣ всѣхъ описанныхъ манипуляцій содержимое колбы кипятится на сѣткѣ и весь амміакъ, вмѣстѣ съ парами воды, перегоняется въ особые сосуды-пріемники (рис. 44 и 45), или обыкновенныя колбы въ 200 — 300 кб. снт., въ которыя заранѣе налито по 25 кб. снт. $^1/_{10}$ норм. сѣрной кислоты. До начала перегона къ кислотѣ прибавляютъ 10 — 15 капель раствора кошенили, или 5 капель розоловой кислоты. Послѣдній индикаторъ

можно употреблять только тогда, когда соблюдены всѣ описанныя условія и перегонъ совершенно прозраченъ и свободенъ отъ сѣроводорода. Конецъ отводной трубки (аллонжи) долженъ быть погруженъ въ кислоту. Когда дестиллатъ перестанетъ имѣть щелочную реакцію на лакмусовую бумажку, перегонку прекращаютъ, отводную трубочку разъединяютъ съ холодильникомъ и, вынувъ изъ перегона, споласкиваютъ небольшимъ количествомъ дестиллированной воды, которую присоединяютъ къ перегону; сѣрную кислоту въ пріемникѣ для перегона титруютъ $^1/_{10}$ норм. растворомъ ѣдкаго натра до появленія щелочной реакціи.

Если во время перегонки реакція жидкости въ пріемникѣ изъ

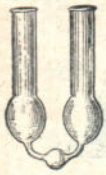


Рис. 44. Фляжка Пелиго.

Рис. 45. Колба для улавливанія амміака.

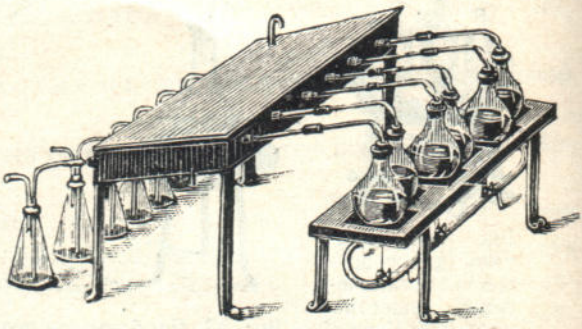


Рис. 46. Приборъ для перегонки амміака при опредѣленнін азота по Кьельдалю.

кислой превратится въ щелочную, опредѣленіе нужно начинать вновь и брать для вторичнаго опредѣленія бóльшій объемъ титрованной сѣрной кислоты.

Примѣръ. Было взято 25 кб. снт. $^1/_{10}$ норм. сѣрной кислоты, что соотвѣтствуетъ 25 кб. снт. $^1/_{10}$ норм. ѣдкаго натра. Послѣ перегона на титрованіе сѣрной кислоты пошло 15 кб. снт. $^1/_{10}$ норм. ѣдкаго натра, слѣдовательно $25 - 15 = 10$ кб. снт. сѣрной кислоты было нейтрализовано амміакомъ, образовавшимся изъ органическихъ веществъ воды и амміачныхъ солей.

1 кб. снт. $^1/_{10}$ норм. сѣрной кислоты соотвѣтствуетъ

$$\frac{NH_3}{10} = \frac{17}{10} = 1{,}7 \text{ мгр. } NH_3, \text{ или } = \frac{N}{10} = \frac{14}{10} = 1{,}4 \text{ мгр. } N$$

Слѣдовательно 10 кб. снт. $^1/_{10}$ норм. кислоты соотвѣтствуютъ $1{,}7 \times 10 = 17$ мгр. NH_3, или 14 мгр. N въ 1 литрѣ.

Если нужно знать отдѣльно органическій азотъ и азотъ амміачныхъ солей, послѣдній опредѣляютъ въ отдѣльной порціи и вычитаютъ изъ общаго количества азота.

Въ виду того, что въ питьевой водѣ обыкновенно содержится мало органическихъ соединеній, трудно поддающихся разрушенію, вмѣсто ртути можно употреблять сѣрнокислую мѣдь (0,1—0,2 грм.) и

меньшія количества смѣси Кулиша. При замѣнѣ ртути сѣрнокислой мѣдью, которая не образуетъ амидныхъ соединеній, отпадаетъ операція прибавленія сѣрнистаго калія съ послѣдующимъ кипяченіемъ и непосредственно послѣ окисленія прибавляется ѣдкая щелочь и начинается перегонка. При большомъ количествѣ опредѣленій необходимы спеціальные приборы для одновременнаго окисленія и перегонки нѣсколькихъ пробъ (рис. 42 и 46).

Въ настоящее время имѣются въ продажѣ окислительныя колбы для способа Кьельдаля такихъ размѣровъ, что послѣ разрушенія органическихъ веществъ не требуется переливать жидкости, а можно вести перегонку амміака въ этихъ окислительныхъ колбахъ.

Колориметрическое опредѣленіе органическаго азота по способу Кьельдаля.

При маломъ содержаніи азотсодержащихъ органическихъ веществъ въ изслѣдуемой водѣ, иногда не удается опредѣлить органическій азотъ объемнымъ способомъ: улавливаніемъ въ титрованную сѣрную кислоту и обратнымъ титрованіемъ ѣдкою щелочью. Въ такихъ случаяхъ американскіе авторы предложили опредѣлять органическій азотъ по Кьельдалю колориметрически.

Разрушивъ органическія вещества по Кьельдалю, переливаютъ содержаніе окислительныхъ колбъ въ измѣрительную колбу въ 100 кб. снт., сполоснувъ нѣсколько разъ окислительную колбу дестиллированной водой, не содержащей амміака, затѣмъ осторожно приливаютъ 25% растворъ соды до прекращенія выдѣленія осадка и до слабо щелочной реакціи; разводятъ до 100, даютъ отстояться и въ прозрачной жидкости опредѣляютъ амміакъ неслеровскимъ реактивомъ съ соблюденіемъ описанныхъ при опредѣленіи амміака условій. Опредѣленіе идетъ не гладко вслѣдствіе образованія мути.

Во избѣжаніе послѣдняго затрудненія, можно опредѣлить органически азотъ въ дестиллятѣ по способу Фрэнклэнда и Амстронга.

Совмѣстное опредѣленіе органическаго и минеральнаго азота по Кьельдалю – Іодлбауэру.

При опредѣленіи органическаго азота вмѣстѣ съ азотомъ амміачныхъ соединеній и солей азотистой и азотной кислоты, для разрушенія азотсодержащихъ соединеній вмѣсто смѣси Кулиша примѣняютъ смѣсь конц. сѣрной кислоты съ феноломъ въ присутствіи цинковой пыли. При этомъ нитриты и нитраты переходятъ въ нитросоединенія (нитрофенолъ), которыя цинковой пылью возстановляются сначала въ амидосоединеніе (амидофенолъ), а этотъ послѣдній кипяченіемъ съ сѣр-

ной кислотой переводится въ амміакъ вмѣстѣ съ азотомъ органическихъ веществъ.

Реактивы. 1) Смѣсь сѣрной кислоты (у. в. 1,84) и фенола (5 частей на 100 ч. кислоты).

2) Цинковая пыль.

3) Сѣрнокислая мѣдь.

Остальные реактивы тѣ же, что и при опредѣленіи азота по Кьельдалю (стр. 102).

Ходъ опредѣленія. Выпариваютъ литръ и болѣе изслѣдуемой воды, подкисливъ сѣрной кислотой, до 30 кб. снт., охладивъ, прибавляютъ 25 кб. снт. феноло-сѣрной смѣси, и прибавляютъ 2,5 грм. цинковой пыли, 0,2 грм. сѣрнокислой мѣди и пензы; смѣсь кипятятъ до появленія слабо зеленой окраски, переливаютъ въ перегонную колбу, прибавляютъ 150—200 кб. снт. воды и послѣ прибавленія конц. раствора ѣдкаго натра, амміакъ перегоняютъ въ титрованную сѣрную кислоту и опредѣляютъ по предыдущему.

Жесткость воды.

При выборѣ воды для питья большая или меньшая ея жесткость играетъ весьма большую роль и, при прочихъ равныхъ условіяхъ, мягкая вода, т. е. содержащая мало солей извести и магнезіи (щелочноземельныхъ металловъ), имѣетъ много практическихъ преимуществъ передъ жесткой, хотя, въ случаѣ необходимости, населеніе можетъ употреблять для питья и очень жесткую воду.

Жесткость воды принято обозначать условными единицами—«градусами жесткости», которые въ различныхъ странахъ неодинаковы.

Градусъ жесткости	нѣмецкій	= 0,01	грм. CaO	въ 1 литрѣ	воды.
» »	французскій	= 0,01	» $CaCO_3$	» »	» »
» »	англійскій	= 0,014	» $CaCO_3$	» »	» »

(1 гранъ на галлонъ воды).

Слѣдовательно:

1° жесткости	нѣмецкій	= 1,79	французскаго	= 1,25	англійскаго
1° »	французскій	= 0,56	нѣмецкаго	= 0,7	англійскаго
1° »	англійскій	= 0,8	нѣмецкаго	= 1,43	французскаго

Содержаніе солей кальція и магнія въ сырой водѣ называется общей жесткостью; содержаніе этихъ солей въ той же водѣ послѣ кипяченія—постоянной жесткостью; разница между постоянной и общей жесткостью называется устранимой, потому что получается вслѣдствіе устраненія кипяченіемъ двууглекислыхъ солей извести и магнезіи въ формѣ нерастворимыхъ углекислыхъ солей.

Дѣленіе питьевой воды по жесткости на категоріи весьма условно;

обыкновенно мягкой называютъ воду, имѣющую общую жесткость менѣе 10° нѣм. жесткости; умѣренно-жесткой—отъ 10 до 20° и очень жесткой—воду болѣе, чѣмъ съ 20° нѣм. градусами.

Для опредѣленія жесткости въ нѣм. град. результаты анализа выражаются въ безводной окиси кальція (CaO); при этомъ, если отдѣльно отъ окиси кальція была опредѣлена магнезія (MgO), то она перечисляется на окись кальція умноженіемъ на коэффиціентъ.

$$\frac{CaO}{MgO} = \frac{56}{40} = 1,4.$$

Способы опредѣленія жесткости спиртовымъ растворомъ мыла («мыльная проба»).

Для опредѣленія солей кальція и магнія посредствомъ титрованія мыльнымъ растворомъ, предложено нѣсколько способовъ съ большимъ количествомъ видоизмѣненій; въ основѣ этихъ способовъ лежитъ одно и то же эмпирическое наблюденіе: растворы мыла съ жесткими водами сначала даютъ муть или хлопчатый осадокъ и не даютъ пѣны; послѣдняя появляется только тогда, когда соли извести и магнезіи будутъ осаждены мыломъ. При изученіи этого явленія выяснилось, что образующійся при указанныхъ условіяхъ въ жесткой водѣ осадокъ состоитъ изъ трудно растворимыхъ въ водѣ олеиновокислыхъ солей извести и магнезіи и происходящая при этомъ реакція можетъ быть выражена схематически слѣдующимъ равенствомъ (олеиновая кислота = $C_{19}H_{34}O_2$; въ формулахъ обозначена для кратности Ol).

$$\underset{\text{Олеиновок. калій.}}{2\,K(Ol)} + CaCl_2 = Ca(Ol)_2 + 2\,KCl$$

Вслѣдствіе того, что реакція идетъ по указанному равенству не при всѣхъ концентраціяхъ, при мыльной пробѣ необходимо соблюдать цѣлый рядъ условій, установленныхъ эмпирически авторами, выработавшими эти способы: Бутрономъ и Буде, Клэркомъ (Clark), а также видоизмѣнившими способъ Клэрка: Файстомъ (Faisst) и Кнаусомъ, Вилсономъ и Винклеромъ.

Способъ Клэрка съ видоизмѣненіями Файста и Кнауса.

Реактивы. 1) Растворъ 20 грм. калійнаго мыла въ 1 литрѣ 56% спирта. Калійное (медицинское) мыло приготовляютъ изъ олеиновокислаго свинца (свинцоваго мыла) и углекислаго калія (поташа); реакція идетъ по слѣдующей схемѣ:

$$Pb(Ol)_2 + K_2CO_3 = \underset{\text{Олеиновок. калій.}}{2\,K(Ol)} + \underset{\text{Углекислый свинецъ.}}{PbCO_3}.$$

Образовавшееся калійное мыло отдѣляютъ отъ углекислаго свинца раствореніемъ въ спиртѣ.

Исходнымъ веществомъ служитъ обыкновенный свинцовый пластырь (Emplastrum lithargiri simplex). На обыкновенныхъ вѣсахъ отвѣшиваютъ 150 грм. свинцоваго пластыря и 40 грм. мелко растертаго углекислаго калія; расплавляютъ пластырь въ фарфоровой ступкѣ, на водяной банѣ и, не снимая съ бани, растираютъ съ пластыремъ прибавляемый малыми порціями углекислый калій, пока не получится густая, совершенно однородная масса (попробовать растереть между пальцами). Затѣмъ массу повторно извлекаютъ 95% спиртомъ, взбалтывая въ цилиндрѣ съ притертой пробкой, янтарный растворъ мыла, послѣ отстаиванія, фильтруютъ и выпариваютъ на водяной банѣ до суха. Отвѣшиваютъ полученнаго т. о. калійнаго мыла 20 грм., растворяютъ въ литровой колбѣ въ 56% по объему спирта (у. в. 0,9226) и доливаютъ этимъ же спиртомъ до мѣтки.

При растираніи въ ступкѣ необходимо защитить руки отъ пара полотенцемъ и полезно, для облегченія растиранія, время отъ времени приливать немного крѣпкаго спирта.

2. Растворъ азотнокислаго барія [$Ba(NO_3)_2$], перекристаллизованнаго и высушеннаго при 100° вещества, отвѣшиваютъ 0,559 грм. и растворяютъ въ литрѣ дестиллированной воды; 100 кб. снт. этого раствора соотвѣтствуютъ 12 нѣм. град. жесткости (CaO). Навѣска высчитывается изъ слѣдующихъ соотношеній:

$Ba(NO_3)_2$	CaO	
261	56	$x : 261 = 0{,}12 : 56$
		$x = \frac{261 \times 0{,}12}{56} = 0{,}559$

Титръ мыла устанавливаютъ т. о., чтобы 45 кб. снт. соотвѣтствовали 100 кб. снт. раствора азотнокислаго барія, что эквивалентно 12 мгр. окиси кальція (CaO) и 12 нѣм. град. жесткости.

Полученные результаты титрованія не слѣдуетъ умножать на 10 (для перечисленія на градусы, т. е. на литръ), т. к. взятые для установки титра и для опредѣленія объемы одинаково уменьшены въ 10 разъ. Т. о. 45 кб. снт. мыльнаго раствора точно соотвѣтствуютъ 12 нѣм. град. жесткости при титрованіи 100 кб. снт. воды, или такого же объема эквивалентнаго раствора азотнокислаго барія.

Установка титра мыльнаго раствора. Въ стклянку съ притертой пробкой въ 250—300 кб. снт. отмѣриваютъ 100 кб. снт. вышеуказаннаго раствора азотнокислаго барія и прибавляютъ изъ бюретки раствора мыла въ началѣ небольшими порціями и въ концѣ по каплямъ, до тѣхъ поръ, пока въ стклянкѣ, положенной на бокъ, не образуется сплошной слой ровной мелкопузырчатой пѣны, не изчезающей при спокойномъ лежаніи стклянки въ теченіи 5 минутъ. Послѣ приливанія каждой порціи мыльнаго раствора, заткнувъ пробкой,

стклянку встряхиваютъ сильными и однообразными взмахами руки снизу вверхъ.

Если мыльнаго раствора для полученія прочной пѣны требуется менѣе 45 кб. снт., то его соотвѣтственно разводятъ спиртомъ (56°). Разведенный мыльный растворъ долженъ быть совершенно прозраченъ и почти безцвѣтенъ.

Примѣръ. На 100 кб. снт. титрованнаго азотнокислаго барія израсходовано 15 кб. снт. концентрированнаго раствора мыла и получилась характерная пѣна. Чтобы получить надлежащее разведеніе необходимо прибавить на каждые 15 кб. снт. мыльнаго раствора 30 кб. снт. спирта или на 100 объемовъ мыла 200 объемовъ спирта. При разведеніи мыльнаго раствора никогда не слѣдуетъ приливать разомъ всего высчитаннаго объема спирта, чтобы не получить его слабѣе, чѣмъ нужно, а процентовъ на 10—15 меньше. Въ нашемъ примѣрѣ берутъ въ измѣрительный цилиндръ съ пробкой 100 кб. снт. концентрированнаго раствора и прибавляютъ не 200, а 185—190 кб. снт. спирта взбалтываютъ, наливаютъ въ бюретку и еще разъ титруютъ 100 кб. снт. раствора азотнокислаго барія, прибавляя въ началѣ сразу по 10 кб. снт., затѣмъ 5, 3, 1 кб. снт. и заканчивая титрованіе по каплямъ до полученія характерной прочной, однородной пѣны, не изсчезающей въ теченіе 5 мин. Послѣ приливанія каждой порціи мыла стклянка встряхивается, кладется на бокъ и т. д. по предыдущему.

Разведеніе мыльнаго раствора и его установка повторяются до тѣхъ поръ, пока не получатъ точнаго соотношенія 45 кб. снт. мыльнаго раствора = 100 кб. снт. азотнокислаго барія = 12 нѣм. градусамъ жесткости.

Ходъ опредѣленія общей жесткости воды. Въ три совершенно одинаковыя стклянки (въ 250—300 кб. снт.) съ притертыми пробками отмѣриваютъ: въ одну—100 кб. снт. изслѣдуемой воды, въ другую—50 кб. снт. изслѣдуемой и 50 дестиллированной (1:1) и въ третью—25 кб. снт. изслѣдуемой воды и 75 дестиллированной (2:3) и титруютъ, начиная съ первой установленнымъ мыльнымъ растворомъ, прибавляя его по каплямъ съ соблюденіемъ остальныхъ условій, указанныхъ при установкѣ титра, до появленія характерной пѣны, неисчезающей въ теченіе 5 минутъ.

Опредѣленіе повторяютъ, приливая найденный объемъ мыла возможно быстро. Для опредѣленія жесткости изслѣдуемая вода неизвѣстнаго состава берется въ нѣсколькихъ разведеніяхъ, вслѣдствіе того, что опредѣленіе жесткости мыльнымъ растворомъ въ жесткихъ водахъ, особенно, если онѣ богаты магнезіальными солями, даетъ результаты значительно ниже истинныхъ (иногда вдвое!). Если разница въ титрованіи двухъ послѣдовательныхъ разведеній воды, напр., 1:1 и 1:3, не превышаетъ 2 нѣм. град. жесткости, то считаютъ опредѣленіе законченнымъ и высчитываютъ изъ нихъ среднюю (Кувал-

динъ). Если разница больше, разводятъ воду еще сильнѣе и продолжаютъ опредѣленіе. Согласно опыту нашей лабораторіи, для устраненія указанныхъ ошибокъ достаточно брать для опредѣленія жесткости первоначальную воду и два разведенія 1 : 1 и 1 : 3. Жесткія воды легко узнаются по образованію кожистой, плотной, долго неисчезающей пѣны уже послѣ приливанія первыхъ порцій мыльнаго раствора и встряхиванія.

При надлежащемъ навыкѣ можно получить по Клэрку жесткость воды, отличающуюся менѣе, чѣмъ на 1° жесткости отъ жесткости, высчитанной на основаніи вѣсового опредѣленія солей кальція и магнія.

Примѣръ. Вслѣдствіе того, что реакція между мыломъ и солями извести и магнезіи нѣсколько уклоняется отъ теоретической, результаты опредѣленія жесткости по Клэрку высчитываютъ по расходу мыльнаго раствора на основаніи таблицы.

Таблица Файста и Кнауфа для пересчета мыльнаго раствора на нѣм. градусы жесткости.

Количества израсходованнаго мыльнаго раствора въ кб. снт.	Соотвѣтствующая жесткость въ нѣм. градусахъ.
3,4	0,5
5,4	1,0
7,4	1,5
9,4	2,0

Разница въ 1 кб. снт. мыльнаго раствора = 0,25 градуса жесткости.

11,3	2,5
13,2	3,0
15,1	3,5
17,0	4.0
18,9	4,5
20,8	5,0

Разница въ 1 кб. снт. мыльнаго раствора = 0,26 градуса жесткости.

22,6	5,5
24,4	6,0
26,2	6,5
28,0	7,0
29,8	7,5
31,6	8,0

Разница въ 1 кб. снт. мыльнаго раствора = 0,277 градуса жесткости.

33,3	8,5
35,0	9,0
36,7	9,5
38,4	10,0
40,1	10,5
41,8	11,0

Разница въ 1 кб. снт. мыльнаго раствора = 0,294 градуса жесткости.

43,4	11,5
45,0	12,0

Разница въ 1 кб. снт. мыльнаго раствора = 0,31 градуса жесткости.

Допустимъ, что у насъ на 100 кб. снт. неразведенной воды до полученія стойкой пѣны израсходовано 28,5 кб. снт. мыльнаго раствора. Отыскиваемъ въ таблицѣ соотвѣтствующую цифру и находимъ въ ней двѣ подходящихъ: одну 28,0, другую 29,8 кб. снт., и два соотвѣтствующіе этимъ цифрамъ градуса жесткости — 7° и 7,5°. Слѣдовательно жесткость нашей воды лежитъ между 7 и 7,5 нѣм. градусами жесткости. Чтобы высчитать жесткость точнѣе, находимъ разницу между объемомъ израсходованнаго мыла и меньшей изъ двухъ цифръ, найденныхъ въ таблицѣ: 28,5 — 28 = 0,5 кб. снт. мыльнаго раствора. Въ таблицѣ, въ столбцѣ, соотвѣтствующемъ расходу мыльнаго раствора отъ 22,6 до 31,6 кб. снт., находимъ, что разница въ 1 кб. снт. мыльнаго раствора соотвѣтствуетъ 0,277 нѣм. градуса жесткости, поэтому найденная нами разница въ 0,5 кб. снт. мыльнаго раствора соотвѣтствуетъ $\frac{0,277}{2} = 0,14$ нѣм. градуса; эту величину слѣдуетъ прибавить къ найденной въ таблицѣ жесткости въ 7°, соотвѣтствующей расходу мыла въ 28 кб. снт. Т. о. жесткость изслѣдуемой воды, соотвѣтствующая израсходованнымъ на опредѣленіе ея 28,5 кб. снт. мыла будетъ равна 7,14 нѣм. градусамъ.

Аналогичнымъ способомъ можно вести расчеты, исходя изъ другой цифры таблицы — 29,5 кб. снт. мыльнаго раствора, соотвѣтствующей 7,5 град. жесткости; 29,5 — 28 = 1,5; 1 кб. снт. мыльнаго раствора = 0,277; $1,5 \times 0,277 = 0,42$; вычитая эту цифру изъ 7,5, получаютъ 7,08 нѣм. град. жесткости. Полученная при двухъ пріемахъ расчета разница въ 0,06 градуса, что соотвѣтствуетъ 0,06 мгр. CaO въ литрѣ воды, падаетъ въ предѣлы точности метода, ею можно пренебречь и, отбросивъ второй десятичный знакъ, принять жесткость изслѣдованной воды = 7,1 нѣм. град. жесткости.

Если изслѣдуемая вода для опредѣленія жесткости была разведена дестиллированной водой, пересчетъ расхода мыла на градусы жесткости дѣлается, какъ описано, по таблицѣ и затѣмъ найденное число градусовъ умножается на коэффиціентъ разведенія. Результаты

вычисленія будутъ неправильны, если помножить на коэффиціентъ разведенія израсходованный объемъ мыльнаго раствора и полученный т. о. объемъ переводить по таблицѣ на градусы жесткости.

Опредѣленіе постоянной жесткости. Отмѣриваютъ 500 кб. снт. изслѣдуемой воды въ колбу, отмѣчаютъ уровень ея стоянія цвѣтнымъ карандашемъ и кипятятъ въ теченіе 1 часа, подливая время отъ времени дестиллированной воды до мѣтки. По окончаніи кипяченія и охлажденія, объемъ воды доводятъ дестиллированной водой точно до мѣтки, фильтруютъ черезъ сухой фильтръ и берутъ для опредѣленія жесткости 100 кб. снт.

Опредѣленіе постоянной жесткости производится точно также, какъ и общей.

Опредѣленіе жесткости воды по Винклеру.

Принципъ. Винклеръ (1901 г.) видоизмѣнилъ опредѣленіе жесткости мыльной пробой и далъ возможность опредѣлять соли извести и магнезіи не только вмѣстѣ, но и каждое изъ основаній этихъ солей въ отдѣльности. Винклеръ титрованіе мыломъ ведетъ въ щелочной средѣ, чтобы уменьшить разложеніе мыла водой (гидролитическую диссоціацію) и сдѣлать реакцію между мыльнымъ растворомъ и солями извести и магнезіи болѣе равномѣрной; этимъ онъ сдѣлалъ ненужнымъ таблицы для вычисленія результатовъ. Въ послѣднемъ отношеніи Винклеръ имѣетъ предшественника— Вилсона (Wilson), который предложилъ прибавлять къ изслѣдуемой водѣ передъ титрованіемъ мыломъ по Клэрку насыщенный растворъ соды (4 кб. снт. на 100 кб. снт. воды) и не употреблялъ таблицы Клэрка для вычисленія результатовъ; для пересчета на градусы жесткости Вильсонъ дѣлилъ израсходованный растворъ мыльнаго раствора на 3. Вмѣсто соды Винклеръ подщелачиваетъ воду ѣдкимъ амміакомъ (въ смѣси съ хлористымъ аммоніемъ) и ѣдкимъ натромъ (въ смѣси съ сегнетовой солью).

Для отдѣленія солей магнезіи отъ солей извести Винклеръ примѣняетъ растворъ сегнетовой соли съ ѣдкимъ кали, который препятствуетъ солямъ магнезіи вступать въ соединеніе съ солью олеиновой кислоты, вслѣдствіе чего расходуемый на титрованіе мыльный растворъ идетъ только на соединеніе съ солями извести. Вычитая результаты опредѣленія солей извести изъ результатовъ опредѣленія суммы солей извести и магнезіи, изъ разности получаютъ количество солей магнезіи.

Реактивы. Для опредѣленія жесткости по Винклеру приготовляютъ слѣдующіе растворы:

1. Растворъ сегнетовой соли съ ѣдкимъ кали. Раство-

ряютъ въ дестиллированной водѣ 6 грм. продажнаго чистаго ѣдкаго кали и 100 грм. сегнетовой соли и по раствореніи добавляютъ воды до 500 кб. снт.

2) Растворъ хлористаго аммонія съ амміакомъ. Растворяютъ 10 грм. хлористаго аммонія въ небольшомъ количествѣ воды, прибавляютъ 100 кб. снт. 10% амміака и добавляютъ водой до 500 кб. снт.

3) Растворъ азотнокислаго барія для установки и провѣрки мыльнаго раствора. Растворяютъ въ литровой колбѣ 4,668 грм. свѣже-перекристаллизованнаго и высушеннаго при 100° Ц. азотнокислаго барія и, по раствореніи, доливаютъ водой до мѣтки. Изъ этого раствора берутъ каждый разъ только 10 кб. снт., такъ какъ растворъ въ 10 разъ крѣпче, чѣмъ нужно.

4) Растворъ мыла, каждый кб. снт. котораго соотвѣтствуетъ 1 нѣмецкому градусу жесткости. Растворяютъ 15 кб. снт. чистой олеиновой кислоты (Acid oleinici puri) въ 600 кб. снт. 90—95° спирта и добавляютъ сюда 400 кб. снт. воды. Къ помутнѣвшей жидкости прибавляютъ 4 грм. чистаго продажнаго ѣдкаго кали и оставляютъ стоять 3—4 дня. Просвѣтлѣвшій растворъ мыла затѣмъ фильтруютъ и провѣряютъ. Если онъ получится немного крѣпче, чѣмъ требуется, его разводятъ 56—58° спиртомъ такъ, чтобы 1 кб. снт. раствора соотвѣтствовалъ точно 1 градусу жесткости. Для этой цѣли въ стклянку въ притертой пробкой, емкостью въ 200 кб. снт., отмѣриваютъ изъ бюретки 10 кб. снт. вышеуказаннаго раствора азотнокислаго барія (3), прибавляютъ 90 кб. снт. дестиллированной воды и 5 кб. снт. смѣси сегнетовой соли съ ѣдкимъ кали (реактивъ № 1). Затѣмъ изъ бюретки приливаютъ понемногу мыльнаго раствора. Послѣ каждаго приливанія мыла стклянку взбалтываютъ десятью сильными взмахами руки снизу вверхъ. При взбалтываніи образуется пѣна. Сначала пѣна не обильна и быстро исчезаетъ. Необходимо прибавлять мыльнаго раствора до тѣхъ поръ, пока не получится стойкая мелкопузырчатая пѣна, покрывающая сплошь поверхность жидкости въ лежачей на боку стклянкѣ и держащаяся не меньше 4 минутъ. На 10 кб. снт. азотнокислаго барія должно пойти 10 куб. сантиметровъ мыла. Если его было истрачено меньше, то мыльный растворъ разводится 56—58° спиртомъ соотвѣтствующимъ образомъ. Напр., если на 10 кб. снт. азотнокислаго барія пошло 8,5 кб. снт. мыльнаго раствора, то нужно на каждые 8,5 кб. снт. его прибавить по 1,5 кб. снт. спирта (недостающихъ до 10 кб. снт.). Послѣ разбавленія растворъ взбалтываютъ, даютъ постоять и еще разъ провѣряютъ титръ. При такой установкѣ каждый кб. снт. раствора мыла будетъ соотвѣтствовать одному нѣмецкому градусу жесткости, т. е. 10 мгр. окиси кальція (CaO), или 7,2 мгр. окиси магнія (MgO).

Ходъ опредѣленія общей жесткости.

Для опредѣленія суммы известковыхъ и магнезіальныхъ солей берутъ 100 кб. снт. испытуемой воды въ стклянку, емкостью въ 400 кб. снт., и приливаютъ еще 100 кб. снт. дестиллированной воды (чтобы реакція шла въ болѣе слабомъ растворѣ), затѣмъ приливаютъ 5 кб. снт. смѣси хлористаго аммонія съ амміакомъ (2).

Соли извести реагируютъ съ мыльнымъ растворомъ быстро, соли магнезіи медленно и потому необходимо выжидать дольше, чѣмъ при опредѣленіи однихъ известковыхъ солей.

Опредѣленіе солей кальція.

Для опредѣленія количества однихъ известковыхъ солей въ водѣ по этому способу берутъ 100 кб. снт. воды, прибавляютъ 5 кб. с. реактива № 1 и титруютъ, какъ указано при установкѣ титра. Сколько будетъ истрачено кб. снт. мыла, столько будетъ и градусовъ жесткости. При этомъ по предыдущему 1 кб. снт. мыла соотвѣтствуетъ 10 мгр. окиси кальція.

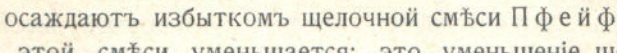
Примѣръ. Положимъ, что при опредѣленіи суммы известковыхъ и магнезіальныхъ солей истрачено 11,2 кб. снт. мыла, а при опредѣленіи только солей извести 8,8 кб. снт. Вычитая изъ перваго числа второе, получимъ число, которое покажетъ степень жесткости, зависящую отъ солей магнезіи: $11,2 - 8,8 = 2,4$ кб. снт. мыльнаго раствора. Вслѣдствіе того, что соли магнезіи требуютъ мыла больше, чѣмъ эквивалентныя имъ количества известковыхъ солей на $^1/_4$ часть, число 2,4 кб. снт. для перечисленія на известковыя соли надо умножить на 0,75. Получается т. о. число $2,4 \times 0,75 = 1,8$ сложенное съ жесткостью отъ солей кальція, даетъ общую жесткость воды. Такимъ образомъ общая жесткость, разсчитанная на окись кальція (CaO), будетъ равняться $8,8^\circ + 1,8^\circ = 10,6^\circ$, т. е. въ литрѣ воды содержится $8,8^\circ \times 10 = 88$ мгр. окиси кальція и $1,8 \times 7,2 = 12,96$ мгр. солей магнезіи, разсчитанныхъ на окись магнія (MgO).

Провѣрка способа Винклера въ нашей лабораторіи (д-ръ Дубянская) показала, что онъ даетъ хорошіе результаты только въ водахъ, имѣющихъ не болѣе 10 нѣм. град. жесткости. Воды болѣе жесткія, какъ и при способѣ Клэрка, необходимо разводить, но не болѣе какъ въ отношеніи 1 : 3. Раздѣленіе солей извести отъ солей магнезіи въ этомъ способѣ не отличается точностью, т. к. при значительномъ содержаніи въ водѣ солей магнезіи, эти послѣднія отчасти также вступаютъ въ реакцію съ мыльнымъ растворомъ. При общихъ со способомъ Клэрка недостаткахъ, способъ Винклера имѣетъ передъ нимъ только одно преимущество: возможность опредѣлять отдѣльно соли извести и магнезіи, хотя и менѣе точно, чѣмъ вѣсовымъ путемъ. Нѣкоторые авторы получали лучшіе результаты (Брусянинъ).

Опредѣленіе жесткости по способу Варта-Пфейфера.

Способъ Варта-Пфейфера (1902 г.) даетъ возможность опредѣлять общую жесткость и отдѣльно жесткость устранимую, т. е. зависящую отъ двууглекислыхъ солей извести и магнезіи.

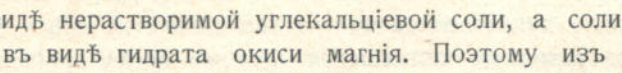
Принципъ. Опредѣленіе двууглекислыхъ солей, т. е. устранимой жесткости, производится прямымъ титрованіемъ воды $^1/_{10}$ норм. растворомъ соляной кислоты съ ализариномъ, который съ бикарбонатами реагируютъ, какъ со щелочами; при этомъ ализаринъ даетъ съ водой красную окраску, превращающуюся отъ прибавленія соляной кислоты въ лимонно-желтую, какъ только ничтожныя количества послѣдней появятся въ титруемой жидкости:



$$Ca(HCO_3)_2 + 2\,HCl = CaCl_2 + 2\,CO_2 + 2\,H_2O.$$

При опредѣленіи общей жесткости соли извести и магнезіи въ сырой водѣ осаждаютъ избыткомъ щелочной смѣси Пфейфера, отъ чего титръ этой смѣси уменьшается; это уменьшеніе щелочности опредѣляется титрованіемъ соляной кислотой не вступившей въ реакцію щелочной смѣси. Отсюда вычисляютъ общую жесткость.

Отъ прибавленія щелочной смѣси растворимыя соли извести выпадаютъ въ видѣ нерастворимой углекальціевой соли, а соли магнезіи выпадаютъ въ видѣ гидрата окиси магнія. Поэтому изъ щелочной смѣси исчезнетъ часть щелочи, соотвѣтствующая содержащемуся въ водѣ количеству щелочныхъ земель.



$$CaCl_2 + Na_2CO_3 = CaCO_3 + 2\,NaCl$$
$$MgCl_2 + 2\,NaOH = Mg(OH)_2 + 2\,NaCl.$$

Реактивы. 1) $2^0/_0$ алкогольный растворъ ализарина;

2) $2{,}15^0/_0$ метилоранжа;

3) щелочная смѣсь Пфейфера, изъ равныхъ частей $^1/_{10}$ норм. ѣдкаго натра (4 грм. NaHO) и $^1/_{10}$ норм. соды (5,3 грам. Na_2CO_3 на литръ);

4) $^1/_{10}$ норм. соляная кислота.

Ходъ опредѣленія. Наполняютъ бюретку $^1/_{10}$ норм. растворомъ соляной кислоты. 100 кб. снт. изслѣдуемой воды наливаютъ въ коническую колбу, прибавляютъ столько капель раствора ализарина, чтобы содержимое колбы окрасилось въ красный цвѣтъ; затѣмъ приливаютъ изъ бюретки соляной кислоты до превращенія краснаго окрашиванія въ лимонно-желтое. Кипятятъ Желтая окраска жидкости при этомъ измѣнится опять въ красноватую. Прибавляютъ еще соляной кислоты, пока при кипяченіи (около 2 мин.) цвѣтъ жидкости перестанетъ измѣняться—останется желтымъ. Отмѣчаютъ количество израсходованной соляной кислоты (число А).

Къ нейтрализованной такимъ образомъ водѣ приливаютъ изъ другой бюретки избытокъ щелочной смѣси, съ такимъ разсчетомъ, чтобы число кб. снт. ея превышало число нѣмецкихъ градусовъ жесткости въ изслѣдуемой водѣ (20 и болѣе кб. снт.), кипятятъ 3 минуты, затѣмъ переливаютъ въ измѣрительную колбу въ 200 кб. снт. и, охладивъ въ струѣ воды до 30° Ц., дополняютъ до мѣтки дестиллированной водой. Тщательно перемѣшавъ жидкость, отфильтровываютъ въ измѣрительную колбу 100 кб. снт., переливаютъ въ коническую колбу, приливаютъ нѣсколько (1—3) капель метилоранжа и титруютъ децинорм. соляной кислотой до появленія краснаго цвѣта. Количество израсходованной соляной кислоты (число В) записываютъ.

Примѣръ. Устранимая кипяченіемъ жесткость воды зависитъ отъ двууглекислыхъ солей извести и магнезіи, которыя реагируютъ на ализаринъ, какъ щелочи, вызывая красное окрашиваніе. Количество соляной кислоты, нужное для нейтрализаціи воды, т. е. для превращенія двууглекислыхъ солей въ хлористыя (которыя реагируютъ нейтрально), соотвѣтствуетъ поэтому устранимой жесткости. При этомъ 1 кб. с. $^1/_{10}$ норм. соляной кислоты нейтрализуетъ 2,8 млгр. окиси кальція. Слѣдовательно, умножая число кб. снт. кислоты, израсходованной на нейтрализацію 100 кб. снт. изслѣдованной воды, на 2,8, получимъ устранимую жесткость въ нѣмецкихъ градусахъ. Обозначимъ первоначально прибавленное количество щелочной смѣси черезъ С.

Для нейтрализаціи оставшейся щелочи послѣ прибавленія ея къ 100 кб. снт. воды пошло В кб. снт. соляной кислоты. На весь объемъ взятой воды — 200 кб. снт., слѣдовательно, пошло 2 В.

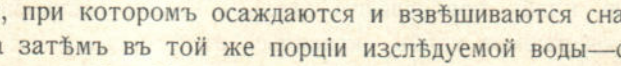
Отсюда С—2В представляетъ количество израсходованной на осажденіе щелочныхъ земель щелочной смѣси. Такъ какъ 1 кб. снт. щелочной смѣси осаждаетъ 2,8 млгр. окиси кальція, то количество израсходованной щелочи, умноженное на 2,8, даетъ общую жесткость въ нѣмецкихъ градусахъ.

$$\left.\begin{array}{l} A \times 2{,}8 = \text{устранимой жесткости} \\ (C - 2B) \times 2{,}8 = \text{общей жесткости} \end{array}\right\} \text{въ нѣмецкихъ градусахъ}$$

Соли кальція и магнія.

Самымъ надежнымъ способомъ опредѣленія жесткости является вѣсовой, при которомъ осаждаются и взвѣшиваются сначала соли извести, а затѣмъ въ той же порціи изслѣдуемой воды—соли магнезіи.

Соли кальція. Принципъ. По удаленіи кремнекислоты, окисей желѣза и глинозема, соли извести осаждаются изъ слабо подкисленнаго соляной кислотой воды щавелевокислымъ аммоніемъ въ видѣ щавелевокислой соли; при этомъ соли магнезіи остаются въ растворѣ.



$$CaCl_2 + (NH_4)_2(COO)_2 = Ca(COO)_2 + 2\,NH_4Cl$$

Ходъ опредѣленія. Отмѣриваютъ отъ 250 до 500 кб. снт. изслѣдуемой воды, слабо подкисляютъ соляной кислотой и выпариваютъ въ стаканѣ на азбестовой пластинкѣ или на водяной банѣ до 150 кб. снт. Затѣмъ къ кипящей жидкости прибавляютъ нѣкоторый избытокъ амміака и, если образуется послѣ этого легкій осадокъ окиси глинозема, желѣза, а также кремнекислоты, его отфильтровываютъ, промываютъ горячей водой до исчезновенія реакціи на хлориды, высушиваютъ, прокаливаютъ и взвѣшиваютъ (если это нужно).

Къ нагрѣтому фильтрату, содержащему соли извести и магнезіи, который долженъ пахнуть амміакомъ, прибавляютъ при помѣшиваніи избытокъ концентрир. раствора щавелевокислаго аммонія до тѣхъ поръ, пока перестанетъ образовываться осадокъ щавелевокислаго кальція. По охлажденіи, доводятъ объемъ жидкости до 250 кб. снт. (доливаютъ дестиллированной водой до мѣтки, предварительно сдѣланной на стаканѣ). Стаканъ закрываютъ стеклянымъ кружкомъ и оставляютъ, по крайней мѣрѣ, на 12 час. Вполнѣ осѣвшій осадокъ щавелевокислаго кальція отфильтровываютъ черезъ фильтръ съ извѣстнымъ вѣсомъ золы, смоченной отстоявшейся жидкостью, и до промыванія осадка берутъ 200 кб. снт. для опредѣленія магнезіальныхъ солей (см. ниже). Послѣ этого осадокъ промываютъ горячей водой сначала декантаціей, а затѣмъ на фильтрѣ до исчезновенія реакціи на хлориды (съ азотнокислымъ серебромъ послѣ подкисленія фильтрата азотной кислотой, т. к. фильтратъ щелочной!!); при промываніи на фильтръ не приливать воды, пока прежняя порція не стечетъ. Несоблюденіе послѣдняго указанія влечетъ за собой прохожденіе осадка черезъ фильтръ. Промытый осадокъ вмѣстѣ съ фильтромъ высушиваютъ, переводятъ въ взвѣшенный платиновый тигель; обмотавъ платиновой проволокой фильтръ, сжигаютъ его до золы и встряхиваютъ золу въ тигель; прокаливаютъ въ открытомъ тиглѣ на паяльной лампѣ 20 мин.; охлаждаютъ въ эксикаторѣ, взвѣшиваютъ и найденный вѣсъ записываютъ. Затѣмъ вновь прокаливаютъ тигель въ теченіе 10 мин. и, по охлажденіи, взвѣшиваютъ вторично. Если второе взвѣшиваніе дастъ тотъ же самый вѣсъ, что и первое, опредѣленіе считается оконченнымъ. Если вѣсъ уменьшился, прокаливаютъ еще до постояннаго вѣса. При описанномъ способѣ прокаливанія щевелевокислый кальцій разлагается: щавелевая кислота и образовавшаяся изъ нея углекислота улетаютъ и въ тиглѣ остается безводная окись кальція (CaO) плюсъ зола фильтра, вѣсъ которой вычитается.

Найденный вѣсъ окиси кальція (CaO) перечисляютъ на литръ воды и записываютъ.

Примѣръ. Изъ 500 кб. снт. воды получено 0,050 грм. CaO; слѣдовательно, въ литрѣ воды содержится 0,1000 грм. окиси кальція.

Соли магнія. Принципъ. Соли магнія опредѣляются въ филь-

тратѣ послѣ осажденія солей кальція осажденіемъ двунатровой солью фосфорной кислоты ($Na_2HPO_4 + 12H_2O$) въ присутствіи амміака и избытка хлористаго аммонія. При этихъ условіяхъ окись магнія выпадаетъ въ осадокъ въ видѣ двойной фосфорно-аммоніево-магнезіальной соли ($MgNH_4PO_4$).

Ходъ опредѣленія. I. Осажденіе изъ холодныхъ растворовъ. Отмѣриваютъ въ стаканъ 200 кб. снт. (изъ 250 кб. снт.) фильтрата послѣ осажденія солей извести; прибавляютъ ѣдкаго амміака, въ избыткѣ (20—25 кб. снт.) насыщеннаго раствора фосфорнокислаго натра и затѣмъ еще приливаютъ избытокъ амміака (40—50 кб. снт.) при постоянномъ помѣшиваніи стекляной палочкой, не касаясь послѣдней стѣнокъ стакана во избѣжаніе приставанія осадка къ стѣнкамъ. Осадку даютъ отсѣсть въ теченіе 12 час., отфильтровываютъ черезъ смоченный фильтръ съ опредѣленнымъ вѣсомъ золы, промываютъ сначала декантаціей, а затѣмъ на фильтрѣ изъ маленькаго шприца амміачной водой (1 ч. амміака у. в. 6,96 на 3 ч. дестиллированной воды) до исчезновенія реакціи на хлориды. Промытый осадокъ высушивается на фильтрѣ при 100° Ц. и по охлажденіи переводится въ тигель; фильтръ сжигается на проволокѣ, зола стряхивается въ тигель и. при закрытой крышкѣ, прокаливается сначала на простой бунзеновской горѣлкѣ, а заканчивается на паяльной лампѣ въ открытомъ тиглѣ до полученія бѣлаго осадка и до постояннаго вѣса. Если осадокъ долго остается грязно-сѣрымъ отъ примѣси угля, охладивъ тигель, смачиваютъ осадокъ 2—3 каплями крѣпкой азотной кислоты, отгоняютъ кислоту осторожнымъ нагрѣваніемъ подъ тягой, осадокъ еще разъ прокаливаютъ до тѣхъ поръ, пока онъ не сдѣлается совершенно бѣлымъ, охлаждаютъ его и взвѣшиваютъ. При этомъ двойная фосфорно-аммонійно-магніевая соль превращается въ огнеупорную пиро-фосфорно-магнезіальную соль ($Mg_2P_2O_7$) по равенству:

$$2\,MgNH_4PO_4 = Mg_2P_2O_7 + 2\,NH_3 + H_2O.$$

Такимъ образомъ за вычетомъ вѣса тигеля и золы фильтра получаемъ вѣсъ магнія въ формѣ пирофосфорно-магнезіальной соли; для пересчета на окись магнія (MgO) полученный вѣсъ осадка умножаютъ на 0,3623 $\left(\frac{2\,MgO}{Mg_2P_2O_7} = \frac{80,72}{222,72}\right)$. Полученный такимъ образомъ вѣсъ окиси магнія соотвѣтствуетъ 200 кб. снт. фильтрата, слѣдовательно для пересчета на весь взятый для изслѣдованія объемъ воды его необходимо помножить на $^5/_4$ $\left(\frac{250}{200}\right)$ и соотвѣтственно пересчитать на литръ.

Примѣръ. Взято 500 кб. снт. воды, что соотвѣтствуетъ 250 кб. снт. фильтрата; изъ 200 кб. снт. фильтрата послѣ отдѣленія солей кальція получено пирофосфорно-магнезіальной соли 0,0785 грм.; умножая

$0{,}0785 \times 0{,}3613 \times {}^5/_4 \times 2$, получаемъ 0,0711 грм. окиси магнія (MgO) въ литрѣ воды.

Чтобы выразить вѣсъ окиси магнія и кальція въ градусахъ жесткости полученный вѣсъ окиси магнія перечисляется на окись кальція умноженіемъ на 1,4 и затѣмъ складывается съ найденнымъ вѣсомъ окиси кальція, т. е.

$$0{,}0711 \times 1{,}4 = 0{,}0995 \text{ грм. CaO}$$

прибавивъ

$$0{,}1000 \text{ грм. CaO}$$

получимъ 0,1995 грм. CaO въ литрѣ, или 19,95 нѣмецк. градуса жесткости.

II. Осажденіе изъ горячихъ растворовъ по Шмицу. Для ускоренія предложено вести осажденіе солей магнія не въ холодномъ, а въ горячемъ растворѣ слѣдующимъ образомъ. Растворъ, содержащій соли магнія вмѣстѣ съ амміачными солями, подкисляютъ соляной кислотой, прибавляютъ въ избыткѣ растворъ фосфорнокислаго натра или аммонія, нагрѣваютъ до кипѣнія и тотчасъ разомъ приливаютъ къ этому горячему раствору $^1/_3$ объема жидкости 10% амміака (1 ч. наш. спирта на 2 ч. воды), по охлажденіи даютъ недолго постоять и отфильтровываютъ двойную фосфорно-аммоній но-магнезіальную соль черезъ уплотненный фильтръ, или простой фильтръ съ платиновымъ конусомъ при отсасываніи, промываютъ $2^1/_2$% амміакомъ до исчезновенія реакціи на хлориды, высушиваютъ, пересыпаютъ осадокъ въ платиновый тигель и туда же стряхиваютъ золу фильтра послѣ обугливанія на платиновой спирали; осадокъ прокаливаютъ сначала слабо, а послѣ улетучиванія амміака сильно на паяльной горѣлкѣ (или лампѣ Теклю) до постояннаго вѣса, охлаждаютъ въ эксикаторѣ и взвѣшиваютъ. Осадокъ долженъ быть совершенно бѣлымъ. Ходъ опредѣленія въ водѣ и расчеты см. стр. 118: Осажденіе изъ холодныхъ растворовъ.

Кремнекислота.

Кремнекислота опредѣляется въ прокаленномъ сухомъ остаткѣ воды попутно при опредѣленіи окисей извести, магнезіи, глинозема, желѣза и марганца. Сухой остатокъ обливаютъ въ чашкѣ слабой соляной кислотой и выпариваютъ до суха на водяной банѣ; вновь прибавляютъ крѣпкой соляной кислоты и горячей воды; кремнекислота остается нерастворенной, отфильтровывается, промывается горячей водой до исчезновенія реакціи на хлориды, сушится, вмѣстѣ съ фильтромъ кладется въ тигель и сначала осторожно сжигается, а затѣмъ прокаливается до постояннаго вѣса. Кремнекислота взвѣшивается въ видѣ SiO_2.

Окиси глинозема и желѣза.

Фильтратъ послѣ опредѣленія кремнекислоты подкисляютъ азотной кислотой (для окисленія закиси желѣза въ окись), сгущаютъ выпариваніемъ; горячій растворъ осаждаютъ хлористымъ аммоніемъ и амміакомъ и нагрѣваютъ до исчезновенія запаха амміака; окись желѣза и глинозема при этомъ осаждаются; ихъ отфильтровываютъ, промываютъ горячей водой, сушатъ, прокаливаютъ и взвѣшиваютъ въ видѣ $Al_2O_3 + Fe_2O_3$.

Такъ какъ вмѣстѣ съ окисями желѣза и глинозема иногда выпадаетъ частью и окись магнія, рекомендуется полученный осадокъ окисей, не отфильтровывая, растворить въ соляной кислотѣ и еще разъ осадить амміакомъ.

Окись глинозема.

Опредѣлять окись глинозема отдѣльно отъ окиси желѣза является въ настоящее время необходимымъ при изслѣдованіи питьевыхъ водъ, обработанныхъ сѣрнокислымъ глиноземомъ, «коагулированныхъ», напр., при контролѣ за американской фильтраціей.

Опредѣленіе глинозема по разности. 1) Прокаленный осадокъ окисей желѣза и глинозема сплавляютъ въ тиглѣ съ кислымъ сѣрнокислымъ каліемъ, растворяютъ въ горячей водѣ, подкисленной сѣрной кислотой, возстановляютъ окись желѣза цинкомъ въ закись и титруютъ морганцевокислымъ каліемъ по Маргериту (см. Соли желѣза). Найденное количество окиси желѣза вычитаютъ изъ вѣса суммы окисей желѣза и глинозема; остатокъ будетъ равняться вѣсу окиси глинозема (Al_2O_3).

2) Для ускоренія до прокаливанія растворяютъ промытый осадокъ окисей желѣза и глинозема въ горячей разбавленной сѣрной кислотѣ, доводятъ водой до объема въ 250 кб. снт. и хорошо взбалтываютъ. Затѣмъ отмѣриваютъ пипеткой двѣ порціи этого раствора по 100 кб. снт. и въ одной осаждаютъ амміакомъ вмѣстѣ окись желѣза и глинозема, а въ другой—возстановляютъ окисную соль желѣза въ закисную и опредѣляютъ только закись желѣза по Маргериту. Послѣдній пріемъ менѣе точенъ (стр. 123).

Фильтратъ послѣ осажденія окисей желѣза и глинозема можетъ служить для опредѣленія солей извести и магнезіи.

Соли желѣза.

Соли желѣза встрѣчаются какъ въ грунтовыхъ, такъ и въ поверхностныхъ водахъ, находясь въ нихъ въ формѣ двууглекислой соли. Иногда прозрачная грунтовая вода при кратковременномъ храненіи, напр., во время пересылки пробы, дѣлается совершенно мутной отъ выдѣлившагося ржаваго осадка окиси желѣза, образовавшейся вслѣд-

ствіе окисленія закисной соли желѣза на счетъ растворенного въ водѣ кислорода по равенству.

$$2\,Fe(HCO_3)_2 + O + H_2O = Fe_2(OH)_6 + 4\,CO_2$$

Двууглекислая закись желѣза. Водная окись желѣза.

Такимъ свойствомъ обладаютъ, напр., грунтовыя воды сѣверной германской равнины (около Берлина) и въ нѣкоторыхъ пунктахъ грунтовыя воды Силлурійскаго плато (около Царскаго села), которыя предполагается использовать для водоснабженія С.-Петербурга. Ничтожныя количества солей желѣза (отъ 1,5 мгрм. на литръ Fe) портитъ вкусъ воды (чернильный вкусъ), вредны для рыбы, такъ какъ осаждаются на ихъ жабрахъ, и вызываютъ закупорку водопроводныхъ трубъ осадками или осадками въ связи съ пышнымъ размноженіемъ желѣзистыхъ и марганцевистыхъ водорослей (Clenotrix, Chlamydothrix, Gollionella). Для красиленъ, бумажныхъ фабрикъ и нѣк. др. непригодна вода, содержащая даже 0,1 мгр. Fe въ литрѣ.

При центральномъ водоснабженіи необходимо устраивать спеціальныя приспособленія для удаленія солей желѣза въ тѣхъ случаяхъ, когда вода содержитъ отъ 0,2—1,5 мгр. Fe; при большемъ содержаніи солей желѣза — отъ 1,5 — 3,0 мгр. Fe въ литрѣ — освобожденіе отъ нихъ воды встрѣчаетъ уже значительныя затрудненія.

Въ виду того, что соли желѣза могутъ выпасть во время пересылки, необходимо въ присланныхъ пробахъ изслѣдовать на желѣзо не только профильтрованную воду, но и осадокъ, остающійся на фильтрѣ. Въ послѣднемъ случаѣ необходимо точно установить, выпалъ ли осадокъ изъ прозрачной воды, или вода содержала нерастворимыя вещества (муть). Въ случаяхъ сомнительныхъ пробы на желѣзо должны быть сдѣланы на мѣстѣ, у источника.

Качественное опредѣленіе желѣза.

I. Реакціи на соли окиси желѣза. Такъ какъ въ водѣ для питья содержатся только соли закиси желѣза, то ихъ предварительно окисляютъ въ окисныя соли прибавленіемъ крѣпкой азотной кислоты (неполное окисленіе), или бертолетовой соли ($KClO_3$) и соляной кислоты (свободной отъ желѣза!), а затѣмъ прибавляютъ нѣсколько капель раствора роданистаго аммонія, или калія. Красная окраска отъ образовавшагося роданистаго желѣза, служитъ самымъ чувствительнымъ реактивомъ на соли окиси желѣза.

$$6\,NH_4CNS + Fe_2Cl_6 = 2\,Fe(CNS)_3 + 6\,NH_4Cl$$

Роданистый аммонія. Роданистое желѣзо.

Самое опредѣленіе дѣлается слѣдующими способами:

1) Окисленіе азотной кислотой. Наливаютъ въ фарфоро-

вую чашку 150 кб. снт. изслѣдуемой воды и, прибавивъ 20 кб. снт. конц. азотной кислоты, выпариваютъ на азбестовой сѣткѣ подъ тягой приблизительно до 100 кб. снт., охлаждаютъ, переливаютъ въ простой колориметръ (или большую пробирку) и прибавляютъ свѣжеприготовленнаго роданистаго аммонія (10%). Рядомъ для контроля берутъ равный объемъ дестиллированной воды, подкисляютъ той же азотной кислотой и прибавляютъ роданистаго аммонія. Красное окрашиваніе укажетъ на присутствіе солей желѣза, а его интенсивность при нѣкоторомъ навыкѣ даетъ извѣстное представленіе и о количествѣ ихъ.

2) Окисленіе бертолетовой солью съ соляной кислотой (хлоромъ). Берутъ 150—250 кб. снт. изслѣдуемой воды, подкисляютъ соляной кислотой, и прибавляютъ нѣсколько кристалловъ бертолетовой соли и выпариваютъ подъ тягой приблизительно до 100 кб. снт. до полнаго исчезновенія запаха хлора. Охлаждаютъ, переливаютъ въ простой колориметръ и прибавляютъ роданистаго аммонія.

Кромѣ роданистаго аммонія можно примѣнить послѣ окисленія солей желѣза хлоромъ также желтую кровяную соль, которая съ солями окиси желѣза даетъ синюю окраску или синій осадокъ отъ образовавшейся берлинской лазури:

$$2Fe_2Cl_6 + \underset{\text{Желтая кровяная соль.}}{3K_4FeC_6N_6} = \underset{\text{Берлинская лазурь.}}{Fe_4(FeC_6N_6)_3} + 12\,KCl$$

Реакція съ желтой солью менѣе чувствительна, чѣмъ съ роданистыми солями; примѣняется для количественнаго опредѣленія солей желѣза колориметрическимъ путемъ.

II. Реакціи на соли закиси желѣза. При испытаніи питьевой воды на содержаніе солей желѣза въ моментъ взятія пробы, т. е. когда еще соли закиси не превратились хотя отчасти въ соли окиси желѣза, примѣняются слѣдующіе способы.

1) Способъ Клута съ сѣрнистымъ натріемъ. Изслѣдуемую воду наливаютъ въ цилиндръ въ 30 снт. высоты и 2—2,5 снт. діаметра и приливаютъ 1 кб. снт. химически чистаго 10% сѣрнистаго натрія ($Na_2S + 9H_2O$). Смотря по количеству солей желѣза, получается не позднѣе, какъ черезъ 2 мин. окраска отъ желтозеленаго до коричнево-чернаго оттѣнка (>0,5 мгр. Fe) вслѣдствіе образованія коллоидальнаго сѣрнистаго желѣза. Предѣлъ чувствительности—0,15 мгр. Fe въ литрѣ. Большая жесткость мѣшаетъ реакціи.

Въ отличіе отъ солей мѣди, свинца и др. тяжелыхъ металловъ, получившаяся окраска исчезаетъ отъ прибавленія слабой соляной кислоты, такъ какъ сѣрнистое желѣзо легко растворимо даже въ слабыхъ минеральныхъ кислотахъ.

2) Взбалтываніе съ воздухомъ. Наполняютъ бутыль въ 1—2 литра на половину изслѣдуемой водой, хорошо взбалтываютъ съ

воздухомъ, повторяя эту операцію нѣсколько разъ, и оставляютъ въ покоѣ. Черезъ 12—24 часа вода мутнѣетъ отъ ржаваго цвѣта осадка окиси желѣза, который отфильтровываютъ, растворяютъ въ соляной кислотѣ и изслѣдуютъ вышеуказаными реактивами.

Количественное опредѣленіе желѣза.

Окисленіе марганцево-каліевой солью по Маргериту.

Принципъ. Соли закиси желѣза въ кисломъ растворѣ на холоду окисляются марганцево-каліевой солью.

$$10\,FeSO_4 + 2\,KMnO_4 + 8\,H_2O = 5\,F_2(SO_4)_3 + K_2SO_4 + 2\,MnSO_4 + 8\,H_2O$$

Сѣрнокислая закись желѣза. Сѣрнокислая окись желѣза.

Отсюда:

$$H = O/2 = Fe = 56$$

Неисчезающее красное окрашиваніе отъ нѣкотораго избытка марганцево-каліевой соли укажетъ на конецъ реакціи.

Реактивы. 1) $^1/_{100}$ норм. растворъ марганцево-каліевой соли. Отвѣшиваютъ 0,32 и растворяютъ въ 1 литрѣ воды. 1 кб снт. раствора будетъ соотвѣтствовать $\frac{Fe}{100} = 0{,}56$ мгр. Fe.

2) $^1/_{100}$ норм. растворъ щавелевой кислоты для установки титра марганцево-каліевой соли. Отвѣшиваютъ точно 0,63 грм. перекристилизованной кислоты ($C_2H_2O_4 + 2H_2O$) и приготовляютъ 1 литръ раствора.

Подробности см. Опредѣленіе окисляемости воды (стр. 77).

3) Сѣрная кислота 25%.

Установка титра. Въ коническую колбу наливаютъ точно изъ бюретки 25 кб. снт. $^1/_{100}$ норм. щавелевой кислоты, 5 кб. снт. сѣрной кислоты (25%) и, нагрѣвъ до 60—70° Ц., титруютъ $^1/_{100}$ норм. марганцевокислымъ каліемъ до появленія неисчезающаго розового окрашиванія. Положимъ, что на титрованіе пошло ровно 25 кб. снт. марганцево-каліевой соли. Реакція идетъ по равенству:

$$2\,KMnO_4 + 5(C_2H_2O_4 + 2H_2O) + 3\,H_2SO_4 = 2\,MnSO_4 + K_2SO_4 + 10\,CO_2 + 18H_2O$$

Отсюда:

$$2\,KMnO_4 = 5\,(C_2H_2O_4 + 2H_2O) = 5\,O = 10\,Fe = 10\,H$$

$$\text{т. е. } H = O/2 = \frac{C_2H_2O_4 + 2H_2O}{2} = Fe$$

а слѣдовательно 1 кб. снт. $^1/_{100}$ норм. марганцево-каліевой соли и щавелевой кислоты соотвѣтствуютъ $\frac{Fe}{100} = 0{,}56$ мгр. металлическаго желѣза (Fe).

Ходъ опредѣленія. Прокаленный сухой остатокъ воды растворяютъ въ сѣрной кислотѣ (1 : 1) при нагрѣваніи; по раствореніи переливаютъ въ колбу, затыкаютъ каучуковой пробкой съ трубкой, на которую насажена каучуковая трубка, прорѣзанная вдоль въ одномъ мѣстѣ и заткнутая на верхнемъ концѣ стеклянной палочкой (клапанъ Бунзена). Для возстановленія окисныхъ солей желѣза въ закисныя, ототкнувъ, въ колбу бросаютъ химически чистаго цинка около 2 грм. (Zinc. metall. puriss. granulatum) и, вновь заткнувъ, слегка нагрѣваютъ до тѣхъ поръ, пока прекратится выдѣленіе водорода. Для точнаго опредѣленія конца возстановленія берутъ каплю содержимаго колбы на фарфоровую или стеклянную пластинку и прибавляютъ каплю роданистаго аммонія. Если соли окиси желѣза возстановились вполнѣ, розоваго окрашиванія не появится. Полученную жидкость, по охлажденіи, титруютъ марганцево-каліевой солью. Особымъ опытомъ убѣждаются, сколько требуется раствора марганцево-каліевой соли для окисленія взятаго вѣса цинка.

Примѣръ. Допустимъ, что сухой остатокъ былъ полученъ изъ литра изслѣдуемой воды и на титрованіе содержавшагося въ немъ желѣза пошло 18,5 кб. снт. $^1/_{100}$ норм. раствора марганцевокаліевой соли. 1 кб. снт. $^1/_{100}$ норм. $KMnO_4 = 0,56$ мгр. Fe, слѣдовательно 18,5 кб. снт. этого раствора соотвѣтствуетъ $18,5 \times 0,56 = 10,3$ мгр. Fe въ литрѣ воды. Для пересчета на закись желѣза (FeO) умножаютъ вѣсъ металлическаго желѣза (Fe) на 1,2865, а при пересчетѣ на окись желѣза (F_2O_3) — на 1,4297.

Соли марганца.

На присутствіе солей марганца въ грунтовой питьевой водѣ впервые было указано въ 1891 (Проскауэръ), но вниманіе гигіенистовъ и санитарныхъ техниковъ было обращено на нихъ только въ 1904 г., когда значительныя количества солей марганца были найдены въ водѣ бреславльскаго водопровода. Марганецъ по химическимъ свойствамъ близко стоитъ къ желѣзу и часто сопровождаетъ и замѣняетъ его. Не обладая вредными свойствами, соединенія марганца представляютъ тѣ же неудобства для центральнаго водоснабженія, какъ и соли желѣза. Освобожденіе питьевыхъ водъ отъ марганцевыхъ соединеній нѣсколько труднѣе, т. к. окисленіемъ и фильтраціей они выдѣляются медленнѣе, чѣмъ соли желѣза. Въ питьевой водѣ марганецъ содержится въ видѣ закисныхъ солей угольной и сѣрной кислотъ, а также въ соединеніи съ гуминовыми кислотами. Прибавленіемъ ѣдкой извести можно удалять изъ воды марганецъ даже изъ прочныхъ его соединеній, напр. изъ сѣрнокислыхъ

$$\underset{\text{Сѣрнокисл. марганецъ}}{MnSO_4} + CaO + H_2O = \underset{\text{Закись марганца}}{Mn(OH)^2} + CaSO_4$$

Бѣлая, студенистая закись марганца быстро окисляется на счетъ растворенного въ водѣ кислорода, бурѣетъ и выпадаетъ въ формѣ коричневой окиси марганца. (Ср. Опредѣленіе кислорода, стр. 135)

Качественное опредѣленіе марганца.

Розовый цвѣтъ сухого остатка воды послѣ прокаливанія заставляетъ подозрѣвать присутствіе въ водѣ соединеній марганца.

Способъ Фольгарда. Къ 25 кб. сант. воды, только что взятой изъ источника, прибавляютъ 10 кб. снт. конц. азотной кислоты, нагрѣваютъ до кипѣнія и, удаливъ пламя, прибавляютъ съ кончика ножа 0,5 грм. перекиси свинца (PbO_2) и вновь нагрѣваютъ до кипѣнія. Давъ жидкости отстояться, смотрятъ на бѣломъ фонѣ, не приняла ли она фіолетово-красную окраску отъ солей марганцевой кислоты. Способъ даетъ возможность открыть 0,05 мгрл. металлическаго марганца въ литрѣ водѣ. Ходъ реакцій распадается на двѣ фазы:

$$1)\ 2\,Mn(HCO_3)_2 + 4\,HNO_3 = 2\,Mn(NO_3)_2 + 4\,CO_2 + 4\,H_2O$$

$$2)\ \underset{\text{Азотнокислая закись марганца}}{2\,Mn(NO_3)_2} + \underset{\text{Перекись свинца}}{3\,PbO_2} + 6\,HNO_3 = \underset{\text{Марганцевая кислота}}{2\,HMnO_4} + \underset{\text{Азотнокислый свинецъ.}}{5\,Pb(NO_3)_2} + H_2O$$

Окисленіе дитіоновой кислотой. Соли закиси марганца при кипяченіи съ дитіоновокислымъ аммоніемъ ($(NH_4)_2\,S_2O_8$) окисляются въ перекись марганца, которая и осаждается въ видѣ чернаго порошка.

$$1)\ MnSO_4 + (NH_4)_2S_2O_8 = MnS_2O_8 + (NH_4)_2\,SO_4$$

$$2)\ \underset{\text{Дитіоновокислая закись марганца}}{MnS_2O_8} + 3\,H_2O = \underset{\text{Перекись марганца}}{MnO_2} + H_2O + 2\,H_2SO_4$$

Видоизмѣненіе Маршаля. Принципъ. Если къ слабымъ растворамъ марганцевыхъ солей прибавить азотнокислаго серебра и подкисленнаго азотной кислотой дитіоновокислаго натра, то при нагрѣваніи соли марганца окисляются въ марганцевую кислоту и окрашиваютъ изслѣдуемую воду въ розовокрасный цвѣтъ; выдѣленіе перекиси марганца при этомъ не происходитъ.

Производство изслѣдованія. Отмѣриваютъ въ кипяченую колбу 100 кб. снт. изслѣдуемой воды, прибавляютъ 10 кб. снт. 10% раствора дитіоновокислаго аммонія, 1—2 кб. снт. разбавленой азотной кислоты и нѣсколько капель азотнокислаго серебра и медленно нагрѣваютъ. Въ присутствіи значительныхъ количествъ органическихъ веществъ, а также солей желѣза, реакція не удается. Чувствительность—доли миллиграмма въ литрѣ.

При санитарномъ анализѣ опредѣлять соли марганца количественно почти приходится, поэтому мы количественныхъ способовъ не описываемъ, а отсылаемъ къ руководствамъ по аналитической химіи. Весьма пригоденъ для данной цѣли способъ Кнорре, основанный на окисленіи солей марганца въ перекись марганца дитіоновой кислотой.

Соли натрія и калія.

Соли щелочныхъ металловъ находятся во всѣхъ питьевыхъ водахъ, поэтому качественныя реакціи на нихъ не примѣняются. Что же касается количественнаго опредѣленія этихъ основаній, то при обыкновенномъ санитарномъ анализѣ таковое не производится. Только при полномъ анализѣ приходится затратить время на опредѣленіе этихъ соединеній, т. к. на это требуется достаточно много времени.

Принципъ. Всѣ растворенныя въ водѣ неорганическія соединенія переводятся въ осадки и удаляются; подкисленіемъ соляной кислоты соли натрія и калія переводятся въ хлористыя и послѣ слабаго прокаливанія взвѣшиваются. Затѣмъ ихъ растворяютъ въ водѣ и осаждаютъ хлорной платиной въ формѣ двойныхъ платиновыхъ солей и отдѣляютъ соли натрія отъ солей калія раствореніемъ осадка въ крѣпкомъ спиртѣ.

Нерастворимый въ спиртѣ хлороплатинатъ калія промывается, высушивается и взвѣшивается. Количество солей натрія вычисляется изъ разницы

Ходъ опредѣленія. Литръ воды въ платиновой чашкѣ выпариваютъ до 150 кб. снт., затѣмъ 1) прибавляютъ 20 кб. снт. насыщеннаго раствора ѣдкаго барита и недолго нагрѣваютъ. Въ осадокъ выпадаютъ соединенія глинозема, желѣза, кальція, магнія, марганца въ видѣ окисловъ, сѣрная и фосфорная кислоты въ видѣ баритовыхъ солей. Затѣмъ жидкость вмѣстѣ съ осадкомъ переливаютъ въ колбу въ 250 кб. снт., по охлажденіи доливаютъ до мѣтки и фильтруютъ въ сухой стаканъ. 2) Для удаленія избытка ѣдкаго барита берутъ изъ 250 кб. снт. фильтрата 200 кб. снт. въ платиновую чашку, прибавляютъ по каплямъ углекислаго аммонія при нагрѣваніи, пока перестанетъ выдѣляться осадокъ углекислаго барита, фильтруютъ черезъ сухой фильтръ въ колбу въ 250 кб. снт., споласкиваютъ осадокъ дестиллированной водой и по охлажденіи фильтратъ доводятъ до мѣтки дестиллированной водой. 3) Для удаленія слѣдовъ солей кальція и барія 200 кб. снт. фильтрата (2) въ платиновой чашкѣ осаждаютъ нѣсколькими каплями раствора щавелевокислаго аммонія, выпариваютъ, высушиваютъ при 110° и, закрывъ часовымъ стекломъ, осторожно прокаливаютъ до полнаго удаленія амміачныхъ солей, образующихъ при улетучиваніи бѣлые пары. Остатокъ растворяютъ въ маломъ объемѣ горячей дестиллированной воды и фильтруютъ. На фильтрѣ остаются соли кальція, барія и частички угля; ихъ промываютъ горячей водой, фильтратъ высушиваютъ въ платиновой чашкѣ, прибавляютъ нѣсколько капель соляной кислоты для превращенія углекислыхъ соединеній въ хлористые натрій и калій, осторожно вновь выпариваютъ до суха, прокаливаютъ до начала плавленія, охлаждаютъ въ эксикаторѣ и взвѣ-

шиваютъ. За вычетомъ вѣса платиновой чашки, получаютъ вѣсъ суммы хлористыхъ солей натрія и калія. Умноживъ найденный вѣсъ на $^{25}/_{16}$ ($^{5}/_{4} \times {}^{5}/_{4}$), получимъ количество этихъ солей во взятомъ для изслѣдованія объемѣ воды, т. е. въ 1 литрѣ.

Отдѣленія солей калія отъ солей натрія.

Взвѣшенные хлористый натрій и хлористый калій растворяютъ въ маломъ объемѣ воды и приливаютъ въ избыткѣ хлорной платины ($PtCl_4$, 1 : 10); натрій выпадаетъ въ видѣ желтаго хлороплатината натрія ($Na_2PtCl_6 + 6\,H_2O$), калій въ видѣ желтаго хлороплатината калія ($K_2\,PtCl_6$). Затѣмъ содержимое чашки выпариваютъ на водяной банѣ до густоты сиропа, пока по охлажденіи осадокъ дѣлается сухимъ, тогда для растворенія хлороплатината натрія при ливаютъ въ чашку 95% спирта. Нерастворившійся хлороплатинатъ калія отфильтровываютъ черезъ предварительно высушенный и взвѣшанный въ бюксѣ фильтръ, промываютъ спиртомъ, пока спирту не будетъ стекать прозрачнымъ, сушатъ сначала на фильтрѣ, а затѣмъ вмѣстѣ съ фильтромъ при 110° въ бюксѣ до постояннаго вѣса. Вычитая вѣсъ фильтра съ бюксой, получаютъ вѣсъ хлороплатината калія (K_2PtCl_6); умноживъ на 0,3071 $\left(\frac{KCl}{K_2PtCl_6}\right)$, находятъ вѣсъ хлористаго калія и для пересчета на взятый объемъ воды также множатъ на $^{25}/_{16}$.

Наконецъ, вычитая вѣсъ хлористаго калія изъ найденнаго вѣса суммы солей—хлористаго натрія и хлористаго калія, находятъ вѣсъ хлористаго натрія.

Соли олова, свинца, мѣди и цинка.

Соли олова, свинца, мѣди и цинка при нѣкоторыхъ условіяхъ переходятъ въ питьевую воду изъ водопроводныхъ трубъ и изъ сосудовъ и приборовъ, назначенныхъ для храненія воды. Въ литературѣ имѣется довольно много случаевъ смертельныхъ отравленій свинцомъ, содержащимся въ водопроводной водѣ, особенно въ англійскихъ городахъ.

Качественное изслѣдованіе.

Принципъ. Сгущаютъ 1 — 5 литровъ изслѣдуемой воды, подкисливъ ее соляной кислотой, до 100—150 кб. снт.; если есть осадокъ, фильтруютъ и фильтратъ обрабатываютъ токомъ сѣроводорода при подогрѣваніи. Олово, свинецъ и мѣдь при этомъ выпадутъ въ осадокъ въ видѣ буроватыхъ или черныхъ сѣрнистыхъ соединеній; цинкъ останется въ растворѣ. Сѣрнистые металлы отфильтровываютъ, промываютъ сѣроводородной водой и растворяютъ въ горячей азотной кислотѣ. При этомъ сѣрнистые свинецъ и мѣдь растворяются, а сѣрни-

стое олово окисляется и остается въ осадкѣ въ видѣ метаоловянной кислоты. Азотнокислыя соли свинца и мѣди для удаленія азотной кислоты выпариваютъ до суха въ фарфоровой чашкѣ и растворяютъ остатокъ въ маломъ количествѣ горячей воды; фильтруютъ, дѣлятъ на 2 порціи: въ одной—дѣлаютъ реакціи на свинцевыя соли, а въ другой порціи на соли мѣди.

Реакціи на свинцовыя соединенія. 1) Прибавляютъ спирта и сѣрной кислоты; получается бѣлый осадокъ сѣрнокислаго свинца ($PbSO_4$), въ видѣ котораго опредѣляется свинецъ и количественно.

2) Подкисляютъ уксусной кислотой и прибавляютъ іодистаго калія; образуется кристаллическій желтый осадокъ іодистаго свинца (PbJ_2), который легко растворяется при нагрѣваніи и вновь выпадаетъ при охлажденіи красивыми блёстками на стѣнки сосуда.

Реакціи на соли мѣди. 1) Подкисляютъ уксусной кислотой и прибавляютъ желтой кровяной соли; соли мѣди даютъ бурокрасный осадокъ желѣзоціанистой мѣди [$Cu_2(FeCN)_6$].

2) Въ фильтратъ послѣ осажденія свинца въ видѣ сѣрнокислой соли прибавляютъ амміака, получается голубой осадокъ окиси мѣди, который растворяется въ избыткѣ амміака и даетъ голубой растворъ.

Реакціи на цинкъ. 1) Цинкъ открывается въ фильтратѣ послѣ осажденія тяжелыхъ металловъ сѣроводородомъ въ присутствіи минеральной кислоты (соляной), которая мѣшаетъ образованію сѣрнистаго свинца. Наоборотъ, въ присутствіи уксусной кислоты цинковыя соединенія выпадаютъ въ видѣ бѣлаго осадка сѣрнистаго цинка (ZnS). По этой причинѣ къ фильтрату прибавляютъ уксуснокислаго натра, изъ котораго соляная кислота вытѣсняетъ уксусную, образуя хлористый натръ, и затѣмъ обрабатываютъ сѣроводородомъ или насыщенной этимъ газомъ сѣроводородной водой. Въ присутствіи цинковыхъ солей образуется бѣлый осадокъ сѣрнистаго свинца.

2) Фильтратъ нагрѣваютъ, избытокъ кислоты насыщаютъ амміакомъ и прибавляютъ большой избытокъ фосфорнокислаго аммонія. Получается бѣлый, сначала аморфный, а затѣмъ быстро кристаллизующійся осадокъ фосфорнокислаго цинкъ-аммонія ($ZnNH_4PO_4$). Реакція примѣнима и для количественнаго опредѣленія цинка.

Количественное опредѣленіе свинца.

Колориметрическій способъ. Принципъ. Приготовляютъ шаблонный растворъ соли свинца, обрабатываютъ его и изслѣдуемую воду сѣроводородной водой въ присутствіи свободной уксусной кислоты и сравниваютъ окраски. Способъ примѣнимъ только въ отсутствіи солей мѣди.

Реактивы. 1) Растворъ азотнокислаго свинца 0,16 грм. въ литрѣ; 1 кб. снт. такого раствора содержитъ 0,1 мгр. Pb.

2) Прозрачная сѣроводородная вода.

3) 30% уксусная кислота.

Ходъ опредѣленія. 1 литръ и болѣе изслѣдуемой воды, подкисливъ соляной кислотой, выпариваютъ до объема 50 кб. снт.; для перемѣны кислоты прибавляютъ уксуснонатровой соли, переливаютъ въ геннеровскій цилиндръ, подкисляютъ 30% уксусной кислотой, приливаютъ 10 кб. снт. прозрачной сѣроводородной воды и разводятъ до 100 кб. снт.

Въ другой цилиндръ Геннера вливаютъ 70 кб. снт., дестиллированной воды, 1—5 кб. снт. шаблоннаго раствора азотнокислаго свинца, 3 кб. снт. 30% уксусной кислоты, 10 кб. снт. прозрачной сѣроводородной воды и доводятъ до 100 кб. снт.

Выпуская шаблонный растворъ, выравниваютъ бурую окраску въ обоихъ цилиндрахъ.

Примѣръ. Допустимъ, что въ одномъ цилиндрѣ содержалось въ 100 кб. снт. 6 кб. снт. шаблоннаго раствора, что соотвѣтствуетъ 0,6 мгр. Pb. Окраска выравнялась при 50 кб. снт. шаблоннаго раствора; слѣдовательно во взятомъ литрѣ изслѣдуемой воды содержится 0,3 мгр. металлическаго свинца.

Вѣсовой способъ. Принципъ. Въ присутствіи солей мѣди и другихъ тяжелыхъ металловъ, свинецъ опредѣляется въ видѣ сѣрнокислаго свинца, въ который описаннымъ выше способомъ превращается сѣрнистый свинецъ (стр. 127).

Ходъ опредѣленія. 3—5 литровъ изслѣдуемой воды подкисляютъ соляной кислотой, концентрируютъ и осаждаютъ сѣроводородомъ. Сѣрнистый свинецъ и мѣдь (если она была) обрабатываютъ при нагрѣваніи азотной кислотой, выпариваютъ до суха и растворяютъ въ горячей водѣ; въ ту же чашку прибавляютъ затѣмъ избытокъ слабой сѣрной кислоты и выпариваютъ снова до тѣхъ поръ, пока не будутъ выдѣляться бѣлые пары сѣрной кислоты; прибавляютъ воды и даютъ осѣсть осадку сѣрнокислаго свинца. Фильтруютъ, промываютъ осадокъ спиртомъ, высушиваютъ, слабо прокаливаютъ въ фарфоровомъ тиглѣ до постояннаго вѣса и взвѣшиваютъ. Фильтръ сжигается отдѣльно отъ осадка, но зола его прокаливается вмѣстѣ съ осадкомъ. Такъ какъ при этомъ нѣкоторая часть сѣрнокислаго свинца возстановляется, прокаленный осадокъ смачиваютъ 1—2 каплями азотной кислоты, выпариваютъ на водяной банѣ, смачиваютъ сѣрной кислотой, вновь слабо прокаливаютъ до полнаго удаленіи паровъ сѣрной кислоты и взвѣшиваютъ.

Хлористоводородная кислота.

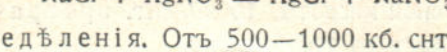
(Опредѣленіе связаннаго хлора).

Хлориды въ питьевой водѣ состоятъ преимущественно изъ поваренной соли, а также изъ хлористыхъ солей другихъ основаній; опре-

дѣляются объемнымъ и вѣсовымъ путемъ, причемъ послѣдній способъ значительно точнѣе и долженъ примѣняться во всѣхъ случаяхъ, когда изслѣдуемая вода содержитъ менѣе 36 мгр. Cl въ литрѣ.

Вѣсовой способъ.

Принципъ. Хлориды осаждаются азотнокислымъ серебромъ изъ среднихъ и кислыхъ растворовъ съ образованіемъ бѣлаго осадка хлористаго серебра, нерастворимаго въ азотной кислотѣ и растворимаго въ амміакѣ и друг. ѣдкихъ щелочахъ.



$$NaCl + AgNO_3 = AgCl + NaNO_3.$$

Ходъ опредѣленія. Отъ 500—1000 кб. снт. изслѣдуемой воды, подкисливъ азотной кислотой, несодержащей хлора, выпариваютъ до объема 100 кб. снт.; къ нагрѣтому раствору при энергичномъ помѣшиваніи стекляной палочкой приливаютъ растворъ азотнокислаго серебра въ небольшомъ избыткѣ. Даютъ бѣлому хлопчатому осадку хлористаго серебра осѣсть, берутъ каплю отстоявшейся жидкости на стекло и прибавленіемъ капли азотнокислаго серебра убѣждаются въ томъ, что хлориды всѣ осаждены и въ жидкости есть нѣкоторый избытокъ серебра. Закрывъ часовымъ стекломъ, даютъ осадку вполнѣ осѣсть, поставивъ осажденную смѣсь спокойно стоять въ темномъ и тепломъ мѣстѣ на нѣсколько часовъ. Затѣмъ осадокъ отфильтровываютъ черезъ смоченный фильтръ съ извѣстнымъ содержаніемъ золы, быстро промываютъ горячей водой до полной потери реакціи на хлориды въ фильтратѣ, высушиваютъ въ шкафу, переводятъ во взвѣшанный фарфоровый (не платиновый) тигель, фильтръ сжигаютъ отдѣльно и золу фильтра смачиваютъ каплей азотной, и затѣмъ 2 каплями соляной кислоты, высушиваютъ на водяной банѣ и прокаливаютъ въ тиглѣ вмѣстѣ съ осадкомъ до начала сплавленія послѣдняго; охлаждаютъ въ эксикаторѣ и взвѣшиваютъ. Полученный вѣсъ осадка хлористаго серебра за вычетомъ вѣса золы фильтра и тигля для пересчета на свободный хлоръ умножается на 0,2474 $\left(\frac{Cl}{AgCl}\right)$.

Объемный способъ Мора.

Способъ даетъ хорошіе результаты только въ водахъ, содержащихъ въ литрѣ болѣе 36 мгр. хлора и примѣнимъ при нейтральной реакціи титруемой жидкости.

Принципъ. Азотнокислое серебро изъ нейтральнаго воднаго раствора, содержащаго смѣсь хлористыхъ и хромовокислыхъ солей, сначала нацѣло осаждаетъ хлориды съ образованіемъ хлористаго серебра, а затѣмъ образуетъ краснаго цвѣта хромовокислое серебро, легко растворимое въ амміакѣ и друг. щелочахъ и въ азотной кислотѣ. Реакція протекаетъ такимъ образомъ:

$$1)\ NaCl + AgNO_3 = AgCl + NaNO_3$$
$$\text{и } 2)\ AgNO_3 + K_2CrO_4 = Ag_2CrO_4 + 2\,KNO_3.$$

Появленіе красной окраски титруемой жидкости служитъ индикаторомъ конца опредѣленія хлоридовъ.

Реактивы. 1) Титрованный растворъ азотнокислаго серебра такой крѣпости, чтобы каждый кб. снт. раствора соотвѣтствовалъ 1 мгр. хлора (Cl). Соотвѣтствующую навѣску азотнокислаго серебра вычисляютъ изъ слѣдующихъ соотношеній:

$AgNO_3$	соотвѣтствуетъ	Cl
169,9	»	35,5
x		1

$$x : 169{,}9 = 1 : 35{,}5$$

Отсюда $x = \frac{169{,}9}{35{,}5} = 4{,}79$ грм. $AgNO_3$ въ 1 литрѣ.

Отвѣшиваютъ 4,8 грм. азотнокислаго серебра, растворяютъ въ литровой колбѣ, доводятъ объемъ до мѣтки и хранятъ въ темномъ мѣстѣ въ стклянкѣ, обернутой черной бумагой.

2) Титрованный растворъ хлористаго натрія. Для точной установки раствора серебра приготовляютъ растворъ изъ химически чистаго хлористаго натрія, содержащій въ 1 кб. снт. точно 1 мгрм. хлора. Навѣска поваренной соли опредѣляется изъ отношенія:

NaCl	соотвѣтствуетъ	Cl
58,5	»	35,5

Отсюда $x = \frac{58{,}5}{35{,}5} = 1{,}649$ грм. NaCl въ литрѣ.

Химически чистый хлористый натрій осторожно накаливаютъ въ закрытомъ фарфоровомъ тиглѣ до тѣхъ поръ, пока при помѣшиваніи стекляной палочкой соль перестанетъ трещать; охлаждаютъ въ эксикаторѣ (15—20 мин.), отвѣшиваютъ точно 1,649 грм., пересыпаютъ въ литровую колбу и доливаютъ воды ровно до мѣтки.

3) 10% нейтральный растворъ желтой хромокаліевой соли (K_2CrO_4), несодержащей хлоридовъ.

Установка титра. Въ стаканчикъ изъ бюретки со стеклянымъ краномъ точно отмѣриваютъ 10 кб. снт. титрованнаго раствора хлористаго натрія, прибавляютъ 40 кб. снт. свободной отъ хлора дестиллированной воды и 2 капли раствора хромокаліевой соли. Изъ другой бюретки по каплямъ, при энергичномъ помѣшиваніи стекляной палочкой, прибавляютъ растворъ азотнокислаго серебра до тѣхъ поръ, пока желтый цвѣтъ титруемой жидкости не перейдетъ въ красноватый. Операцію установки необходимо повторять, пока получатся при одной и той же степени красноватаго оттѣнка тождественные результаты.

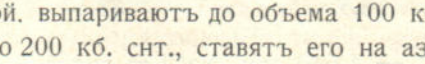
Если на 10 кб. снт. раствора хлористаго натрія пойдетъ серебрянаго раствора меньше 10 кб. снт., послѣдній по расчету разводятъ такимъ образомъ, чтобы растворы соотвѣтствовали одинъ другому объемъ за объемъ.

Ходъ опредѣленія. Въ стаканчикъ отмѣриваютъ пипеткой 50 кб. снт изслѣдуемой воды, прибавляютъ 2 капли раствора хромокаліевой соли и титруютъ азотнокислымъ серебромъ до появленія красноватаго оттѣнка. Опредѣленіе повторяется до постоянныхъ результатовъ.

Примѣръ. На 50 кб. снт. воды пошло 5 кб. снт. раствора азотнокислаго серебра, слѣдовательно на 1000 кб. снт. пойдетъ $5 \times 20 = 100$ кб. снт. азотнокислаго серебра, что соотвѣтствуетъ 100 мгр. хлора, если 1 кб. снт. серебра точно соотвѣтствовалъ 1 мгр. хлора.

Сѣрная кислота.

Опредѣленіе сѣрной кислоты въ водѣ производится осажденіемъ сѣрнокислыхъ солей нагрѣтымъ, слабымъ (1%) растворомъ хлористаго барія при нагрѣваніи; при этомъ сѣрная кислота выпадаетъ въ осадокъ въ видѣ сѣрнокислаго барита, нерастворимаго въ соляной и сѣрной кислотахъ.



$$Na_2SO_4 + BaCl_2 = BaSO_4 + 2\,NaCl$$

Ходъ опредѣленія. 250—1000 кб. снт. воды, слабо подкисленной соляной кислотой, выпариваютъ до объема 100 кб. снт., переливаютъ въ стаканъ около 200 кб. снт., ставятъ его на азбестовую сѣтку (или пластинку), положенную на треножникъ, и слабо подогрѣваютъ, не доводя до кипѣнія.

Растворъ хлористаго барія наливаютъ въ бюретку со стеклянымъ краномъ и устанавливаютъ ее такимъ образомъ, чтобы хлористый барій могъ непрерывно по каплямъ вливаться въ стаканъ съ изслѣдуемой водой. Отъ приливанія хлористаго барія жидкость мутится вслѣдствіе образованія бѣлаго осадка сѣрнокислаго барита и къ концу осажденія постепенно сверху просвѣтляется, а осадокъ осѣдаетъ на дно. Для того, чтобы убѣдиться, вся ли сѣрная кислота осаждена хлористымъ баріемъ, дѣлаютъ реакціи на полноту осажденія: берутъ стекляной палочкой нѣсколько капель отстоявшейся прозрачной жидкости на часовое стекло и прибавляютъ къ нимъ каплю слабой сѣрной кислоты; если въ жидкости былъ нѣкоторый избытокъ хлористаго барія, получается бѣлесоватая муть сѣрнокислаго барита. Въ случаѣ, если мути не получается, продолжаютъ титрованіе дальнѣйшимъ прибавленіемъ хлористаго барія, повторяя контроль. Необходимо избѣгать избытка хлористаго барія для того, чтобы осадокъ сѣрнокислаго барита не проходилъ черезъ фильтръ. Давъ осадку осѣсть,

жидкость отфильтровываютъ черезъ смоченный горячей водой фильтръ для удержанія очень мелкихъ осадковъ, съ извѣстнымъ вѣсомъ золы, осадокъ сѣрнокислаго барита промываютъ горячей водой сначала декантаціей, а затѣмъ на фильтрѣ изъ промывалки до исчезновенія реакціи на хлориды; высушиваютъ, переводятъ во взвѣшанный платиновый тигль, фильтръ сжигаютъ отдѣльно и золу его въ тиглѣ смачиваютъ сѣрной кислотой, отгоняютъ послѣднюю и, накрывши, прокаливаютъ тигель съ осадкомъ на обыкновенной бунзеновской горѣлкѣ до постояннаго вѣса. Перевести осадокъ на фильтръ необходимо тщательно съ помошью стекляной палочки, снабженной кусочкомъ резиновой трубки.

Расчетъ. Изъ 250 кб. снт. воды получилось сѣрнокислаго барита, за вычетомъ вѣса золы фильтра и вѣса тигля, 0,1240 грм.; въ литрѣ: $0{,}1240 \times 4 = 0{,}4960$ грм. $BaSO_4$. Для перечисленія на ангидридъ сѣрной кислоты (SO_3) необходимо вѣсъ сѣрнокислаго барита умножить на 0,3434 $\left(\frac{SO_3}{BaSO_4}\right)$; слѣдовательно $0{,}4960 \times 0{,}3434 = 0{,}1703$ грм. сѣрнаго ангидрида содержится въ литрѣ изслѣдуемой воды.

Растворенные въ водѣ газы.

Въ питьевой водѣ всегда содержатся въ растворѣ нѣкоторыя количества газовъ, напр., кислородъ и углекислота, которые придаютъ водѣ пріятныя вкусовыя свойства, поддерживаютъ жизнь водной флоры и фауны, а въ нѣкоторыхъ случаяхъ играютъ значительную роль въ техникѣ водоснабженія и канализаціи, т. к. дѣйствуютъ разрушительно на водопроводные трубы и коллекторы, растворяя цементъ и металлическія части, напр., свинцовыя, и другія.

Растворенный въ водѣ кислородъ.

Вода, насыщаемая воздухомъ, растворяетъ относительно больше кислорода, чѣмъ азота, поэтому, составъ растворенного въ водѣ воздуха нѣсколько иной, чѣмъ атмосфернаго: въ немъ кислорода содержится не 21%, а 33,6—34,9% въ зависимости отъ температуры воды. Кислородъ, находящійся въ водѣ, поглощается водной флорой, фауной и загрязняющими воду органическими веществами. Дестиллированная вода, насыщенная воздухомъ, освобожденнымъ отъ амміака и углекислоты, можетъ при 0° и 760 миллим. давленія растворять слѣдующія количества кислорода (Винклеръ):

Температура воды по Ц.	Растворенного въ водѣ кислорода въ кб. снт. въ литрѣ	въ миллигр. въ литрѣ
0	10,19	14,56
1	9,91	14,16

Температура воды по Ц.	Растворенного въ водѣ кислорода въ кб. снт. въ литрѣ	въ миллигр. въ литрѣ
2	9,64	13,78
3	9,39	13,42
4	9,14	13,06
5	8,91	12,73
6	8,68	12,41
7	8,47	12,11
8	8,26	11,81
9	8,06	11,52
10	7,87	11,25
11	7,69	11,90
12	7,52	10,75
13	7,35	10,50
14	7,19	10,28
15	7,04	10,06
16	6,89	9,85
17	6,75	9,65
18	6,61	9,45
19	6,48	9,26
20	6,36	9,09
21	6,23	8,90
22	6,11	8,73
23	6,00	8,58
24	5,89	8,42
25	5,78	8,26
26	5,67	8,11
27	5,56	7,95
28	5,46	7,81
29	5,36	7,67
30	5,26	7,52

Въ водѣ, содержащей менѣе 1 кб. снт. растворенного кислорода въ 1 литрѣ, не могутъ жить рыбы (Хлопинъ и Никитинъ, Купцисъ).

Способъ Л. В. Винклера.

Въ 1888/9 г. Л. В. Винклеръ предложилъ весьма точный, изящный и простой способъ опредѣленія растворенного въ водѣ кислорода, который въ санитарной практикѣ быстро вытѣснилъ прежніе болѣе сложные и не всегда достаточно точные способы (Мора, Мора-Леви, Шютценбергера, Тимана и Прейссе и др.).

Принципъ способа. Водная закись марганца ($Mn(OH)_2$) въ присутствіи свободной ѣдкой щелочи окисляется на счетъ растворен-

наго въ водѣ кислорода въ водную окись марганца ($Mn(OH)_3$); послѣдняя послѣ растворенія въ соляной кислотѣ образуетъ непрочный хлорный марганецъ ($MnCl_3$), который сейчасъ же распадается съ выдѣленіемъ свободнаго хлора (Cl); въ присутствіи іодистаго калія этотъ хлоръ выдѣляетъ изъ него эквивалентное количество іода, который и опредѣляется по правиламъ іодометріи сѣрноватисто-натровой солью (см. стр. 57).

При этомъ ходъ реакціи распадается на слѣдующія фазы:

1) Выдѣленіе водной закиси марганца изъ хлористаго марганца:

$$2\ MnCl_2 + 4\ NaHO = 2\ Mn(OH)_2 + 4\ NaCl.$$

2) Окисленіе растворенным кислородомъ закиси марганца въ окись:

$$2\ Mn(OH)_2 + O + H_2O = 2\ Mn(OH)_3$$

3) Образованіе хлорнаго марганца:

$$2\ Mn(OH)_3 + 6\ Hl = 2\ MnCl_3 + 6H_2O.$$

4) Распаденіе хлорнаго марганца съ выдѣленіемъ свободнаго хлора:

$$2\ MnCl_3 + HCl = Cl_2 + 2\ MnCl_2 + HCl.$$

5) Выдѣленіе изъ іодистаго калія свободнаго іода:

$$2\ KJ + Cl_2 = 2\ J + 2\ KCl.$$

Слѣдовательно 2 J эквивалентны одному атому O.

Отсюда 1 вѣс. ч. іода $= \frac{16}{253,8} = 0,063$ ч. кислорода.

Реактивы и посуда. 1) Растворъ хлористаго марганца ($MnCl_2 + 4\ H_2O$), содержащій 80 грм. соли въ 100 кб. снт. воды. Хлористый марганецъ не долженъ содержать желѣза и при подкисленіи изъ іодистаго калія не долженъ выдѣлять іода.

2) Смѣсь изъ ѣдкаго натра и іодистаго калія. 32 грм. ѣдкаго натра и 10 грм. іодистаго калія растворяютъ въ 100 кб. снт. воды. Такъ какъ продажный ѣдкій натръ не рѣдко содержитъ азотистокислый натръ, который изъ іодистаго калія также выдѣляетъ іодъ, то для указаннаго раствора слѣдуетъ брать химически чистый ѣдкій натръ, или приготовить его лично изъ кристаллизованнаго углекислаго натра и ѣдкой извести въ серебрянной посудѣ. Растворъ, подкисленный сѣрной кислотой, не долженъ съ крахмаломъ давать синей окраски.

3) Чистая конц. соляная кислота у. в. 1,19.

4) $^1/_{100}$ норм. растворъ сѣрноватистокислаго натра, т.-е. содержащій 2,48 грм. этой соли въ литрѣ; 1 кб. снт. такого раствора будетъ соотвѣтствовать 0,08 мгр. и 0,055825 кб. снт. кислорода при 0° и 760 м.м. давленія.

5) $^1/_{100}$ норм. растворъ іода: 1,269 грм. въ литрѣ для установки раствора сѣрноватистокислаго натра. (Приготовленіе см. стр. 57 и слѣд.).

6) $^1/_{10}$ норм. растворъ двухромокаліевой соли ($K_2Cr_2O_7$); отвѣшиваютъ перекристаллизованной и высушенной до постояннаго вѣса при 120°—130° Ц. (вмѣсто высушиваніа можно нагрѣвать до сплавленія), точно 4,9083 грм., растворяютъ въ водѣ и доводятъ до объема 1 литра. 1 кб. снт. раствора содержитъ 4,9083 мгр. $K_2Cr_2O_7$, что́ соотвѣтствуетъ 12,69 мгр. іода и 0,8 мгр. кислорода; эта навѣска опредѣляется изъ равенства:

$$K_2Cr_2O_7 + 6\ KJ + 14\ HCl = 6\ J + 8\ KCl + 2\ CrCl_3 + 7\ H_2O.$$

Отсюда: 1 молекула $K_2Cr_2O_7$ соотвѣтствуетъ 6 атомамъ J и H, поэтому норм. растворъ двухромокаліевой соли долженъ содержать:

$$H = \frac{K_2Cr_2O_7}{6}$$

49,083 грм., а $^1/_{10}$ норм.—4,9083 грм. $K_2Cr_2O_7$ въ литрѣ воды.

7) 10% іодистый калій, всегда свѣже-приготовленный.

8) 1% крахмальный клейстеръ.

9) Калиброванныя стклянки съ притертыми пробками въ 200—300 кб. снт. Сухая стклянка съ пробкой взвѣшивается на вѣсахъ, позволяющихъ отвѣшивать съ точностью до $^1/_{10}$ грм., и вѣсъ ея записывается; затѣмъ ту же стклянку наливаютъ совершенно полно дестиллированной водой, затыкаютъ пробкой (при чемъ избытокъ воды изъ горлышка вытѣсняется пробкой); сухо обтираютъ снаружи и на тѣхъ же вѣсахъ взвѣшиваютъ вторично. Разница въ вѣсѣ между стклянкой съ водой и пустой даетъ вѣсъ налитой въ нее воды въ граммахъ, а вмѣстѣ съ тѣмъ и емкость стклянки въ кб. сантиметрахъ, т. к. 1 грм. воды занимаетъ объемъ въ 1 сантиметръ. Необходимо имѣть нѣсколько калиброванныхъ т. о. стклянокъ и на ихъ стѣнкахъ написать емкость алмазомъ.

10) Особыя пипетки для вливанія реактивовъ съ оттянутыми длинными и тонкими концами въ 1, 2 и 3 кб. снт.

Установка титра $^1/_{100}$ норм. сѣрноватистокислаго натра. Установка титра можетъ быть сдѣлана двояко: по титрованному раствору іода, или по титрованному раствору двухромокаліевой соли.

1) По $^1/_{100}$ норм. раствору іода (см. стр. 57).

2) По двухромокаліевой соли по Фольгардту-Криссмеру. Въ стклянку съ притертой пробкой изъ узкой бюретки точно вливаютъ 4 кб. снт. $^1/_{10}$ норм. раствора двухромокаліевой соли, 2 кб. снт. 10% раствора іодистаго калія, 50 кб. снт. дестиллированной воды и 1 кб. снт. дымящейся соляной кислоты; при этомъ выдѣляется 0,05076 грм. свободнаго іода. Прибавивъ 1 кб. снт. крах-

мальнаго клейстера, титруютъ сѣрноватисто-натровой солью до тѣхъ поръ, пока синій цвѣтъ жидкости не перейдетъ въ блѣднозеленый.

Требуется нѣкоторый навыкъ, чтобы уловить этотъ не особенно рѣзкій переходъ цвѣтовъ, поэтому рекомендуется устанавливать титръ при дневномъ освѣщеніи.

Для установки $^1/_{10}$ норм. и болѣе крѣпкихъ растворовъ сѣрноватистокислаго натра берутъ 20 кб. снт. $^1/_{10}$ норм. раствора двухромокаліевой соли, 10 кб. снт. іодистаго калія, 50 кб. снт. дестиллированной воды и 5 кб. снт. крѣпкой соляной кислоты; при этомъ выдѣляется 0,254 грм. іода. Этотъ способъ установки титра значительно удобнѣе и точнѣе, чѣмъ по іоду (Хлопинъ, Яковкинъ). Титръ необходимо провѣрять каждый разъ передъ началомъ новаго ряда опредѣленій.

Ходъ опредѣленія. Кислородъ всегда опредѣляется тотчасъ по взятіи пробы на мѣстѣ; при этомъ отмѣчаютъ температуру воды и давленіе барометра. Винклеръ рекомендуетъ два пріема опредѣленія: одинъ для водъ, не содержащихъ азотистыхъ солей и другой для водъ загрязненныхъ, которыя содержатъ азотистокислыя соли въ значительномъ количествѣ.

I. Ходъ опредѣленія кислорода въ водахъ, не содержащихъ азотистокислыхъ солей. Въ калиброванную стклянку съ хорошо притертой стеклянной пробкой, емкостью около 300 кб. снт., осторожно наливаютъ изслѣдуемую воду на столько полно, чтобы послѣ затыканія подъ пробкой не было ни одного пузырька воздуха; ототкнувъ пробку, изъ пипетокъ съ длинными носиками, погружая концы ихъ почти до дна стклянки, вливаютъ 1 кб. снт. смѣси ѣдкаго натра съ іодистымъ каліемъ и затѣмъ 1 кб. снт. раствора хлористаго марганца; вновь затыкаютъ стклянку, взбалтываютъ и оставляютъ въ покоѣ, пока образовавшійся осадокъ окиси и закиси марганца осядетъ на дно и жидкость надъ осадкомъ просвѣтлится; послѣ этого приливаютъ 3 кб. снт. крѣпкой соляной кислоты и, заткнувъ стклянку, взбалтываютъ, пока осадокъ совершенно растворится; послѣ прибавленія соляной кислоты пробу перевозятъ въ лабораторію. гдѣ и оканчиваютъ опредѣленіе: переливаютъ жидкость въ колбу и, прибавивъ крахмальнаго клейстера, титруютъ іодъ сѣрноватисто-кислымъ натромъ. По количеству израсходованнаго сѣрноватисто-кислаго натра вычисляютъ соотвѣтствующее количество кислорода.

Въ водахъ жесткихъ, съ значительнымъ содержаніемъ углекислоты слѣдуетъ увеличить количество реактивовъ и брать 3 кб. снт. ѣдкаго натра съ іодистымъ каліемъ, 3 кб. снт. хлористаго марганца и 3—5 кб. снт. соляной кислоты. Образующійся при этомъ углекислый марганецъ реакціи не мѣшаетъ. Ошибка, происходящая отъ присутствія раство-

реннаго въ реактивахъ кислорода, такъ мала, что ею можно пренебречь (Хлопинъ).

II. Ходъ опредѣленія кислорода въ загрязненныхъ водахъ. Присутствіе въ водѣ азотистой кислоты мѣшаетъ опредѣленію кислорода по способу Винклера, т. к. она выдѣляетъ свободный іодъ. Чтобы устранить вредное вліяніе азотистокислыхъ солей, необходимо предварительно окислить азотистокислыя соли въ азотнокислыя. Это достигается измѣненіемъ въ порядкѣ приливанія реактивовъ къ изслѣдуемой водѣ, а именно: прежде всего приливаютъ 1 кб. снт. ѣдкаго натра безъ іодистаго калія, затѣмъ 1 кб. снт. хлористаго марганца и 6 кб. снт. соляной кислоты и, по раствореніи осадка, 1 кб. снт. 10% раствора іодистаго калія. При этомъ азотистая кислота превращается въ азотную на счетъ растворенного въ водѣ кислорода и кислорода получится меньше истиннаго. Сверхъ сего часть кислорода также пойдетъ и на окисленіе органическихъ веществъ.

Для опредѣленія этого недочета кислорода, Винклеръ предложилъ въ особой порціи прибавлять къ извѣстному объему изслѣдуемой воды въ избыткѣ раствора хлорнаго марганца и опредѣлять, спустя нѣкоторое время, то количество дѣятельнаго хлора, которое уйдетъ на окисленіе вышеуказанныхъ примѣсей.

Необходимый для поправки растворъ хлорнаго марганца ($MnCl_3$) приготовляется такимъ образомъ: къ 50 кб. снт. дестиллированной воды приливаютъ около 1 кб. снт. раствора ѣдкаго натра (32 гр. NaHO въ 100 кб. снт.), затѣмъ 5—10 капель раствора хлористаго марганца (40 гр. въ 100 кб. снт. воды), часто взбалтываютъ, прибавляютъ столько крѣпкой соляной кислоты, сколько нужно для растворенія получившагося осадка окиси и закиси марганца и разводятъ до 500 кб. снт. Для поправки отмѣриваютъ раствора хлорнаго марганца по 100 кб. снт. въ двѣ стклянки; къ одной порціи прибавляютъ 100 кб. снт. дестиллированной, а къ другой—100 кб. снт. изслѣдуемой воды; спустя 2—3 минуты, прибавляютъ къ обѣимъ порціямъ нѣкоторое количество іодистаго калія и титруютъ выдѣлившійся іодъ $^1/_{100}$ норм. растворомъ сѣрноватисто-натровой соли. По указаннымъ выше причинамъ, въ порціи съ изслѣдуемой водой іода выдѣлится меньше, чѣмъ въ первой порціи съ дестиллированной водой, и разница въ объемахъ сѣрноватисто-натровой соли, потраченной на титрованіе выдѣлившагося іода въ обѣихъ порціяхъ, укажетъ величину поправки на 100 кб. снт. воды; перечисливъ эту поправку на объемъ взятой для изслѣдованія воды, прибавляютъ ее къ объему сѣрноватисто-натровой соли, израсходованной при опредѣленіи кислорода до поправки. Указанная поправка вводится только въ тѣхъ случаяхъ, если въ 1000 кб. снт. изслѣдуемой воды содержится болѣе 0,1 мгр. азотистой кислоты.

Въ очень загрязненныхъ питьевыхъ и сточныхъ водахъ, содержащихъ соли азотистой кислоты, а также другіе соединенія, способныя

выдѣлять или связывать іодъ, опредѣленіе растворенного кислорода по Винклеру дѣлается неудобнымъ и неточнымъ (Хлопинъ).

Вычисленіе результатовъ опредѣленія. Для вычисленія количества кислорода, содержащагося въ литрѣ изслѣдуемой воды, въ кб. снт., пользуются слѣдующей формулой:

$$(1)\ A = \frac{0{,}055825 \times n \times 1000}{V - V_1}$$

Въ приведенной формулѣ A означаетъ искомый объемъ кислорода, n — количество $^1/_{100}$ норм. раствора сѣрноватисто-натровой соли въ кб. снт.; 0,055825 — то количество кб. снт. кислорода, которому соотвѣтствуетъ 1 кб. снт. $^1/_{100}$ норм, раствора сѣрноватисто-натровой соли; V—объемъ взятой для изслѣдованія воды; V_1—объемъ влитыхъ реактивовъ.

Примѣръ. Температура воды 20° Ц.; давленіе 760 миллим. ртути. V = 300 кб. снт.; V_1 = 5 кб. снт.; n = 30 кб. снт. $^1/_{100}$ норм. сѣрноватисто-натровой соли. Подставляя эти числа въ формулу (1), получимъ:

$$A = \frac{0{,}055825 \times 30 \times 1000}{300 - 5} = \frac{0{,}055825 \times 30 \times 1000}{295} = 5{,}68 \text{ кб. снт.}$$

кислорода въ литрѣ.

$$\begin{array}{lr} \lg 0{,}055825 & = \bar{2}.7468 \\ + \lg 30 & = 1.4771 \\ \lg 1000 & = 3.0000 \\ \hline & 3.2239 \end{array} \qquad \begin{array}{lr} & 3.2239 \\ \lg 295 & = 2.4698 \\ \hline \lg & 0.7541 = 5{,}68 \end{array}$$

кб. снт. кислорода въ литрѣ.

Для вычисленія количествъ кислорода на литръ воды въ вѣсовыхъ единицахъ вышепреведенная формула (1) приметъ слѣдующій видъ:

$$(2)\ A = \frac{0{,}08 \times n \times 1000.}{V - V_1.}$$

Здѣсь цифра 0,08 означаетъ миллиграммы кислорода, которымъ соотвѣтствуетъ 1 кб. снт. $^1/_{100}$ норм. раствора сѣрноватисто-натровой соли.

Вставляя числа въ формулу (2), получимъ:

$$A = \frac{0{,}08 \times 30 \times 1000}{300 - 5} = 8{,}13 \text{ мгр. кислорода въ литрѣ.}$$

$$\begin{array}{lr} \lg 0{,}08 & = \bar{2}.9031 \\ + \lg 30 & = 1.4771 \\ \lg 1000 & = 3.0000 \\ \hline & 3.3802 \end{array} \qquad \begin{array}{lr} & 3.3802 \\ \lg 295 & = 2.4698 \\ \hline & 0.9104 = 8{,}13 \text{ мгр. O} \end{array}$$

Въ тѣхъ случаяхъ, когда крѣпость раствора сѣрноватистокислаго

натра уклоняется отъ $^1/_{100}$ нормальной, можно высчитать, какому количеству кб. снт. кислорода соотвѣтствуетъ 1 кб. снт. такого раствора сѣрноватистокислаго натра, изъ слѣдующихъ соотношеній:

$$1 \text{ кб. снт. } Na_2S_2O_3 = \frac{0{,}05076 \times 16 \times 699}{253{,}8 \times n} = 0{,}05590 \text{ кб. снт. O}$$

Здѣсь: 0,05076 обозначаетъ въ граммахъ вѣсъ іода, который былъ взятъ для установки сѣрноватистокислаго натра; 16 = атомному вѣсу кислорода; 699 = объему въ кб. снт., который занимаетъ 1 грм. кислорода при 0° и при 760 миллим. давленія; 253,8 = двойному атомному вѣсу іода, такъ какъ 2 атома іода эквивалентны 1 атому кислорода; n = объему въ кб. снт. раствора сѣрноватисто-натровой соли, который при титрованіи нейтрализовалъ 0,05076 грм. іода. При n = 40 кб. снт., получимъ:

$$\begin{array}{lll} & \lg\ 0{,}05076 & = \bar{2}.7055 \\ + & \lg\ 16 & = 1.2041 \\ & \lg\ 699 & = 2.8445 \\ \hline & & \ 2.7541 \\ & - & \ 4.0066 \\ \hline & & \ \bar{2}.7475 = 0{,}05590 \text{ кб. снт. O} = 1 \text{ кб. снт. } Na_2S_2O_3. \end{array}$$

$$\begin{array}{lll} + & \lg.\ 253{,}8 & = 2.4045 \\ & \lg.\ 40 & = 1.6021 \\ \hline & & \ 4.0066 \end{array}$$

Всегда полезно полученные результаты свѣрить съ таблицей Винклера (стр. 132). Въ нашемъ случаѣ, при 20° Ц. и 760 миллим. давленія, вода могла бы содержать растворѳннаго кислорода при полномъ насыщеніи ея воздухомъ не болѣе 6,36 кб. снт., или не болѣе 9,1 мгр. кислорода въ литрѣ.

Наши цифры меньше этихъ предѣльныхъ цифръ и потому не внушаютъ подозрѣній, если опредѣленіе было сдѣлано правильно. Наоборотъ, если бы были получены результаты больше 6,36 кб. снт., или больше 9,1 мгр. кислорода въ литрѣ въ водѣ, имѣющей температуру 20° Ц., и при нормальномъ давленіи, такой результатъ въ большинствѣ случаевъ противорѣчилъ бы дѣйствительности и закону растворимости газовъ.

Въ нѣкоторыхъ исключительныхъ случаяхъ, однако, могутъ получиться количества растворѳннаго въ водѣ кислорода большія, чѣмъ это указано въ таблицѣ, вода является имъ пересыщенной: напр., иногда въ водѣ, взятой изъ водопроводнаго крана, такъ какъ въ сѣти давленіе выше атмосфернаго, и крайне рѣдко въ водѣ открытыхъ водоемовъ.

Видоизмѣненіе Ридеаля и Стюарта способа опредѣленія кислорода по Винклеру.

Принципъ. Ридеаль и Стюартъ (Rideal and Stewart, 1901 г.) видоизмѣнили способъ Винклера и сдѣлали его удобнымъ

для опредѣленія растворенного кислорода въ водахъ, содержащихъ азотистокислыя соли и много органическихъ веществъ. Принципъ способа остался неизмѣненнымъ, но поправку на азотистокислыя соединенія, предложенную Винклеромъ, Ридеаль и Стюартъ замѣнили окисленіемъ нитритовъ растворомъ марганцево-каліевой соли въ кислой средѣ, которое предшествуетъ опредѣленію кислорода.

Реактивы. 1) Конц. сѣрная кислота.

2) $^1/_{10}$ норм. растворъ марганцево-каліевой соли.

3) 3% растворъ щавелевокислаго кали.

4) 33% растворъ хлористаго марганца ($MnCl_2 + 4H_2O$).

5) Растворъ, содержащій 50% ѣдкаго натра и 10% іодистаго калія.

6) Конц. соляная кислота, не содержащая свободнаго хлора.

7) $^1/_{20}$ норм. растворъ сѣрноватисто-натровой соли.

8) $^1/_{10}$ норм. растворъ двухромокаліевой соли для установки титра раствора сѣрноватисто-натровой соли (см. стр. 136 и слѣд,).

Ходъ опредѣленія. Къ взятой съ указанными предосторожностями пробѣ изслѣдуемой воды въ стклянки 250—300 кб. снт., хорошо закрывающіяся притертыми пробками, прибавляютъ 1 кб. снт. конц. сѣрной кислоты и 20—50 кб. снт. $^1/_{10}$ норм. раствора марганцево-каліевой соли, плотно закрываютъ пробкой, хорошо взбалтываютъ и оставляютъ въ покоѣ на 10 минутъ. Затѣмъ избытокъ хамелеона разрушаютъ прибавленіемъ 0,5—0,1 кб. снт. раствора щавелевокислаго кали (реакт. 3), быстро открывъ и закрывъ стклянку; содержимое стклянки послѣ этого вновь дѣлается безцвѣтнымъ.

Дальнѣйшее опредѣленіе кислорода производится, какъ описано при способѣ Винклера, а именно: прибавляютъ изъ пипетокъ 1 кб. снт. раствора хлористаго марганца (реакт. 4) и сейчасъ же вслѣдъ 3 кб. снт. щелочной смѣси съ іодистымъ каліемъ (реакт. 5), хорошо взбалтываютъ, даютъ осадку осѣсть и растворяютъ его въ 5 кб. снт. конц. соляной кислоты при частомъ встряхиваніи.

Прозрачную, желтую отъ выдѣлившагося іода жидкость переливаютъ въ коническую колбу и титруютъ сѣрноватисто-кислымъ натромъ съ крахмальнымъ клейстеромъ до изчезновенія синей окраски.

Въ виду того, что необходимо избѣгать избытка марганцево-каліевой соли, рекомендуется опредѣлить необходимый объемъ хамелеона предварительнымъ опытомъ; самое лучшее, если этотъ избытокъ не превышаетъ 0,1 кб. снт. $^1/_{10}$ норм. раствора.

Расчеты. При вычисленіи результатовъ опредѣленія необходимо изъ объема воды исключить объемъ прибавленныхъ реактивовъ; въ остальномъ расчеты дѣлаются такъ же, какъ указано выше при способѣ Винклера (стр. 139), принявъ во вниманіе, что въ данномъ случаѣ титрованный растворъ сѣрноватисто-натровой соли въ 5 разъ крѣпче, чѣмъ тотъ, который употребляется при оригинальномъ спо-

обѣ Винклера. По этой же причинѣ и для установки титра сѣрноватисто-натровой соли рекомендуется брать соотвѣтственно большіе объемы раствора двухромокаліевой соли и другихъ реактивовъ.

Провѣрка видоизмѣненія способа Винклера, предложеннаго Ридеалемъ и Стюартомъ, въ нашей лабораторіи (д-ръ Васильева 1912 г.) показала, что это видоизмѣненіе даетъ хорошіе результаты при опредѣленіи растворенного кислорода въ очень загрязненныхъ питьевыхъ и сточныхъ водахъ и безусловно удобнѣе поправки на нитриты, предложенной Винклеромъ.

Показатель измѣняемости кислорода.

Способъ Леви (1885 г.). Принципъ. Чѣмъ вода даннаго водоема богаче органическими веществами, загрязненнѣе, тѣмъ, при прочихъ равныхъ условіяхъ, въ ней меньше кислорода; напр., въ рѣкѣ выше загрязняющаго ее города кислорода, растворенного въ водѣ, содержится больше, чѣмъ въ то же время ниже города, такъ какъ часть кислорода въ городской чертѣ поглощается нечистотами, спускаемыми въ рѣку. Далѣе, чѣмъ подозрительнѣе въ санитарномъ отношеніи органическія вещества, имѣющіяся въ водѣ, тѣмъ они быстрѣе поглощаютъ кислородъ, особенно, если изслѣдуемую воду держать нѣкоторое время въ закрытомъ сосудѣ при температурѣ между 33—40° Ц. Въ поглощеніи растворенного въ водѣ кислорода принимаютъ участіе какъ бактеріи, такъ и мертвыя органическія вещества (Хлопинъ).

Ходъ опредѣленія. Вода у источника наливается одновременно дополна въ двѣ хорошо закрывающіяся стклянки съ притертыми пробками; въ одной изъ этихъ пробъ опредѣляется кислородъ немедленно, другая—безъ прибавленія реактивовъ, ставится на 48 часовъ въ термостатъ при 33° Ц. и послѣ этого времени въ ней также опредѣляется кислородъ; полученная между двумя опредѣленіями кислорода разница относится къ первоначальному количеству кислорода, найденному въ данной водѣ и названа Леви «показателемъ измѣняемости кислорода», который вычисляется по формулѣ:

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

Въ этой формулѣ m обозначаетъ количество кислорода, содержащееся въ литрѣ воды до термостата, а n — количество его послѣ пребыванія воды въ термостатѣ, въ теченіе 48 часовъ при 33° Ц.

Опредѣленіе кислорода рекомендуется дѣлать по способу Винклера, а не по способу Мора, видоизмѣненному Леви, такъ какъ послѣдній способъ не отличается точностью (Хлопинъ).

Способъ Спитты (1900 г.). Принципъ тотъ же, что и у Леви. Одна изъ двухъ изслѣдуемыхъ пробъ воды ставится на 48—72 часа

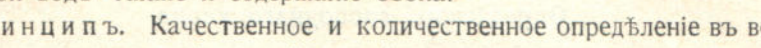
въ закрытой стклянкѣ при обыкновенной комнатной температурѣ, лучше при 20—22° Ц., въ обѣихъ пробахъ опредѣляется кислородъ и разница между количествомъ кислорода, найденномъ въ водѣ сейчасъ по взятіи пробы и тѣмъ, которое найдено черезъ 48 час., называется Спиттой «поглощеніе кислорода воды въ 48 час.» («Sauerstoffzehrung»). Расчетъ результатовъ дѣлается на 1 часъ времени стоянія воды въ закрытой стклянкѣ.

Болѣе низкая температура храненія воды дѣлаетъ способъ менѣе чувствительнымъ, чѣмъ способъ Леви, и требуетъ удлиненія времени опыта, но за то приближаетъ его къ американскимъ пробамъ на «загниваемость», примѣняемымъ при анализѣ сточныхъ водъ.

Опредѣленіе озона.

Для улучшенія и обезвреживанія питьевыхъ водъ въ послѣднее время примѣняется озонъ, который при правильномъ озонированіи содержится въ небольшихъ количествахъ (въ миллигр. на литръ) въ водѣ по выходѣ ея изъ озонирующихъ приборовъ (Добровольскій и Хлопинъ), но не долженъ содержаться въ водѣ при поступленіи ея въ водопроводную сѣть, потому что портитъ трубы. По этой причинѣ при контролѣ за работой установокъ для озонированія воды необходимо кромѣ обычныхъ составныхъ частей опредѣлять въ питьевой водѣ также и содержаніе озона.

Принципъ. Качественное и количественное опредѣленіе въ водѣ озона основано на слѣдующей реакціи:



$$O_3 + 2\,KJ + H_2O = O_2 + 2\,KOH + 2\,J$$

Свободный іодъ съ крахмальнымъ клейстеромъ даетъ синюю окраску. Эта реакція доказательна только при отсутствіи въ водѣ другихъ соединеній, выдѣляющихъ изъ іодистаго калія свободный іодъ, какъ то: хлоръ, азотистая кислота, перекись водорода и др.

Качественное опредѣленіе озона.

Растворенный въ водѣ озонъ открывается прибавленіемъ къ озонированной водѣ раствора іодистаго калія, подкисленнаго слабой сѣрной кислотой, и небольшого количества крахмальнаго клейстера. Выдѣленный озономъ свободный іодъ съ крахмаломъ даетъ синее окрашиваніе.

Количественное опредѣленіе озона.

Цѣль опредѣленія. Задача изслѣдованія состоитъ въ томъ, чтобы опредѣлить количество озона тотчасъ, въ моментъ взятія пробы, такъ какъ озонъ очень быстро исчезаетъ изъ воды, и въ водѣ, простоявшей нѣсколько минутъ, его можно уже не найти.

Реактивы. 1) $^1/_{100}$ норм. растворъ сѣрноватисто-натровой соли; 1 кб. снт. его $= \frac{O_3}{200} = \frac{48}{200} = 0{,}24$ миллигр. озона.

2) Растворъ двухромокаліевой соли $^1/_{10}$ норм. 4,9083 грм. $K_2Cr_2O_7$ въ литрѣ, или $^1/_{100}$ норм. растворъ химически чистаго іода.

3) 10% іодистый калій.

4) 1% крахмальнаго клейстера.

Приготовленіе реактивовъ см. Іодометрія (стр. 57) и Опредѣленіе кислорода (стр. 135 и слѣд.).

Установка титра сѣрноватисто-натровой соли. См. Опредѣленіе кислорода.

Ходъ опредѣленія. Въ калиброваную стклянку съ притертой пробкой въ 400 кб. снт. предварительно вливаютъ 10 кб. снт. раствора іодистаго калія (30 грм. въ 1 литрѣ) и 10 кб. снт. 2% сѣрной кислоты; затѣмъ въ стклянку наливаютъ изслѣдуемую на озонъ воду съ тѣми же предосторожностями, какъ и при опредѣленіи кислорода. Выдѣлившійся при этомъ свободный іодъ титруютъ, какъ при опредѣленіи кислорода по Винклеру $^1/_{100}$ норм. сѣрноватисто-натровой солью въ присутствіи крахмальнаго клейстера. Разсчеты производятся такъ же, какъ при опредѣленіи кислорода; 1 кб. снт. $^1/_{100}$ норм. $Na_2S_2O_3 = 0{,}24$ мгр. O_3, причемъ изъ емкости стклянокъ вычитается объемъ прибавленныхъ реактивовъ.

Опредѣленіе свободнаго хлора.

Вмѣсто озона въ послѣдніе годы начали примѣнять болѣе дешевый способъ обезвреживанія питьевой воды прибавленіемъ къ ней бѣлильной извести ($CaCl_2O$), или свободнаго хлора.

Въ санитарномъ отношеніи этотъ способъ обработки питьевой воды нѣсколько уступаетъ обработкѣ ея озономъ, т. к. въ обработанной водѣ можетъ оставаться нѣкоторый избытокъ хлора, вещества портящаго вкусъ воды и небезразличнаго для здоровья.

Принципъ. Свободный хлоръ выдѣляетъ изъ іодистаго калія эквивалентное количество іода, который и опредѣляется обычнымъ путемъ.

$$2\,KJ + 2\,Cl = 2\,J + 2\,KCl$$
$$2 \times 35{,}5 = 2 \times 126{,}9.$$

Реактивы. Тѣ же, что при опредѣленіи кислорода и озона.

Качественное опредѣленіе.

Наливаютъ 100 кб. снт. изслѣдуемой воды въ простой колориметръ, прибавляютъ іодистаго калія, подкисляютъ слабой соляной, или уксусной кислотой и приливаютъ крахмальнаго клейстера. Синяя окраска укажетъ на присутствіе въ водѣ хлора, если въ водѣ не было дру-

гихъ соединеній, выдѣляющихъ іодъ изъ іодистаго калія, напр., азотистокислыхъ солей, озона и др., или поглощающихъ іодъ, напр., непредѣльные углеводородовъ, органическихъ кислотъ и др.

Количественное опредѣленіе.

Принципъ тотъ же самый, что и при качественномъ опредѣленіи: причемъ 1 кб. снт. $^1/_{100}$ норм. $Na_2S_2O_3 = 0{,}0355$ мгр. Cl.

Ходъ опредѣленія. Къ 100 кб. снт. изслѣдуемой воды прибавляютъ 5 кб. снт. 5% іодистаго калія и 2 кб. снт. 50% уксусной кислоты; выдѣлившійся іодъ титруется $^1/_{100}$ норм. растворовъ сѣрноватисто-натровой соли съ крахмальнымъ клейстеромъ; допустимъ, что было истрачено на титрованіе 5 кб. снт. $Na_2S_2O_3$.

Расчеты. 1 кб. снт. $^1/_{100}$ норм. $Na_2S_2O_3 = 0{,}0355$ мгр. Cl, слѣдовательно 5 кб. снт. $^1/_{100}$ норм. $Na_2S_2O_3$ будетъ равняться $0{,}0355 \times 5 = 0{,}1775$ мгр. Cl въ 100 кб. снт. изслѣдуемой воды и 1,775 мгр. въ литрѣ.

Опредѣленіе дѣйствующаго хлора въ продажной бѣлильной извести.

Берутъ пробу металлической ложкой изъ глубокихъ частей бочки, быстро ссыпаютъ въ стеклянную банку съ притертой пробкой и закупориваютъ, т. к. бѣлильная известь весьма гигроскопична; отвѣшиваютъ ея 3,55 грм., растираютъ въ фарфоровой ступкѣ съ водой въ тѣсто и, продолжая растирать, приливаютъ воды до образованія молока, сливаютъ въ литровую колбу и разводятъ до мѣтки. Берутъ 10 кб. снт. этого раствора, прибавляютъ къ нему 50 кб. снт. $^1/_{100}$ ($^1/_{50}$) норм. раств. $Na_2S_2O_3$, 5 капель соляной кислоты и крахмальнаго клейстера; выдѣлившійся іодъ опредѣляютъ выше описаннымъ способомъ. При указанной навѣскѣ извести количество кб. снт. $^1/_{100}$ норм. $Na_2S_2O_3$, истраченное на титрованіе, выражаетъ содержаніе дѣйствующаго хлора въ процентахъ.

Расчеты. Взято для титрованія 0,0355 грм. бѣлильной извести; пошло на титрованіе 33,8 кб. снт. $^1/_{100}$ норм. $Na_2S_2O_3$, слѣдовательно изслѣдованная соль содержитъ 33,8% дѣйствующаго хлора.

При этомъ реакція идетъ по равенству

$$CaCl_2O + 2KJ + 2HCl = 2J + CaCl_2 + H_2O$$

Отсюда:

$$\underset{127}{CaCl_2O} = \underset{71}{2Cl} = \underset{253{,}8}{2J};$$

Химически чистая бѣлильная известь должна содержать $\frac{71}{127} = 55{,}0\%$ дѣятельнаго хлора, но продажная не содержитъ болѣе 40%.

Опредѣленіе углекислоты.

Углекислота въ питьевыхъ водахъ находится преимущественно въ соединеніи съ щелочно-земельными основаніями, съ которыми образуетъ сравнительно растворимыя кислыя углекислыя (дву-углекислыя, бикарбонаты) соли: $Ca < \begin{matrix} HCO_3 \\ HCO_3 \end{matrix}$, $Mg < \begin{matrix} HCO_3 \\ HCO_3 \end{matrix}$, и только небольшая часть ея соединена также съ щелочными основаніями.

При кипяченіи дву-углекислыя соли извести и магнезіи выдѣляютъ часть углекислоты и выпадаютъ въ осадокъ въ видѣ трудно растворимыхъ среднихъ углекислыхъ солей (монокарбонаты): $CaCO_3$, $MgCO_3$. Частичное осажденіе этихъ солей происходитъ въ жесткихъ водахъ при стояніи даже при комнатной температурѣ. (Ср. Жесткость воды).

Наконецъ, небольшое количество углекислоты въ водѣ не соединено съ основаніями, а находится въ растворѣ, въ свободномъ состояніи.

Въ виду этого принято различать при опредѣленіяхъ:

1) Общее количество углекислоты, понимая подъ этимъ опредѣленіе углекислоты, которая входитъ въ составъ кислыхъ (бикарбонатовъ), среднихъ (карбонатовъ) углекислыхъ солей и углекислоту свободную.

2) Количество прочно-связанной углекислоты, которое входитъ въ составъ среднихъ углекислыхъ солей (монокарбонатовъ).

3) Количество полусвязанной углекислоты, которое входитъ въ составъ дву-углекислыхъ солей (бикарбонатовъ).

4) Количество свободной углекислоты (CO_2).

Въ дѣйствительности, вслѣдствіе весьма малой концентраціи солей въ питьевой водѣ, соли угольной кислоты находятся въ состояніи диссоціаціи на іоны, что́ не вполнѣ совпадаетъ съ вышеуказаннымъ практическимъ дѣленіемъ углекислоты.

Качественное опредѣленіе.

При прибавленіи ѣдкаго барита или известковой воды получается муть или осадокъ углекислаго барита или извести, которые можно собрать на фильтръ и растворить въ соляной кислотѣ (шипѣніе отъ выдѣленія углекислоты).

Свободную углекислоту открываютъ, прибавляя розоловую кислоту, которая остается желтой въ присутствіи свободной углекислоты и реагируетъ щелочно, т. е. даетъ розовую окраску съ бикарбонатами (Петтенкоферъ). Основанный на этомъ принципѣ способъ Триллиха для количественнаго опредѣленія свободной углекислоты не отличается точностью, такъ какъ значительное количество бикарбонатовъ маскируютъ присутствіе свободной углекислоты (Нолль).

Количественное опредѣленіе.

Опредѣленіе общаго количества углекислоты вѣсомъ.

Принципъ. Прибавленіемъ избытка ѣдкаго барита (или ѣдкаго кальція) всю углекислоту осаждаютъ въ видѣ нерастворимаго средняго углекислаго барита ($BaCO_3$), осадокъ отфильтровываютъ и разлагаютъ кислотой; освободившаяся углекислота улавливается въ приборахъ для вѣсового опредѣленія углекислоты. Въ виду того, что углекислота, связанная съ щелочными основаніями (Na, K), однимъ ѣдкимъ баритомъ (или ѣдкимъ кальціемъ) не осаждается, къ раствору ѣдкаго барита необходимо прибавлять нѣкоторое количество хлористаго барія (хлористаго кальція); тогда реакція идетъ до конца по равенству

$$Na_2(CO_3)_2 + BaCl_2 = BaCO_3 + 2NaCl$$

Приборы. 1) Приборъ Фрезеніуса и Классена для опредѣленія углекислоты вѣсовымъ способомъ (рис. 47); приборъ имѣется

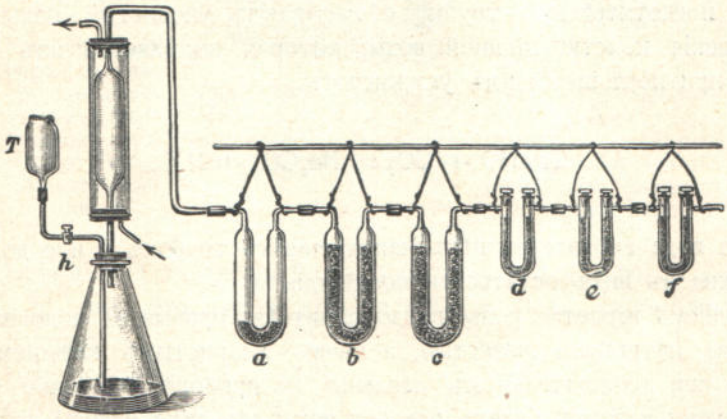
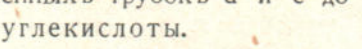


Рис. 47.—Приборъ Фрезеніуса-Классена для вѣсового опредѣленія углекислоты.

въ продажѣ, но можетъ быть сдѣланъ и своими средствами. Собранный приборъ необходимо испытать на герметичность соединеній, испытать, «держитъ ли приборъ». Каучуковые стыки должны быть возможно короткими, стеклянныя трубки, соединяемыя ими, должны касаться другъ друга; концы каучуковъ, туго перевязываютъ тонкими шнурками и, гдѣ это возможно, замазываютъ замазкой изъ смѣси воска и канифоли. Включая у-образныя трубки по очереди, не трудно убѣдиться, въ какомъ мѣстѣ находится соединеніе, пропускающее воздухъ. При испытаніи правый отростокъ трубки f соединяютъ съ аспираторомъ или водянымъ насосомъ при закрытомъ кранѣ h.

Сосудъ Т служитъ для приливанія кислоты въ коническую колбу, куда помѣщается осадокъ углекислаго барита вмѣстѣ съ фильтромъ; вытѣсненная углекислота съ парами воды прежде всего поступаетъ въ вертикальную, расширенную трубку, вставленную въ болѣе широкій цилиндръ съ текущей черезъ него водой (холодильникъ Классена) и вслѣдствіе охлажденія освобождается отъ части водяныхъ паровъ; затѣмъ углекислота поступаетъ въ сушильныя трубки: а—наполненную перлами или пемзой, смоченными крѣпкой сѣрной кислотой; трубку а можно также наполнить пемзой, прокипяченной въ крѣпкомъ растворѣ сѣрнокислой мѣди, затѣмъ высушенной и прокаленной до превращенія зеленаго цвѣта въ бѣлый, и b и с, наполненныя почти до верха мелкозернистымъ хлористымъ кальціемъ и здѣсь вполнѣ высушивается; въ трубкахъ со стеклянными кранами—d, которая наполнена мелкозернистой натронной известью и е—у которой лѣвое колѣно также наполнено натронной известью, а правое—хлористымъ кальціемъ, сухая углекислота нацѣло поглощается; по окончаніи опыта трубки d и е взвѣшиваются; вычитая изъ этого вѣса вѣсъ наполненныхъ трубокъ d и е до опыта, находятъ вѣсъ опредѣляемой углекислоты.

Въ поглотительную трубку е насыпаютъ хлористый кальцій для поглощенія конституціонной воды, которая выдѣляется изъ ѣдкаго натра при поглощеніи имъ углекислоты:



$$2NaHO + CO_2 = Na_2CO_3 + H_2O.$$

Эта вода входила въ вѣсъ наполненныхъ трубокъ d и е до опыта и должна въ нихъ остаться и послѣ опыта.

Трубка f играетъ роль предохранителя: правыя ея половины наполнены натронной известью, а лѣвая - хлористымъ кальціемъ, поэтому при отрицательномъ давленіи въ приборѣ, входящій черезъ эту трубку воздухъ будетъ освобожденъ отъ углекислоты и паровъ воды и не повредитъ опыту.

Вмѣсто трубокъ d и е, наполненныхъ натронной известью, употребляютъ также кали-аппаратъ, наполненный концетрированвымъ ѣдкимъ кали.

Описанный приборъ пригоденъ для вѣсового опредѣленія углекислоты не только въ водѣ, но и въ цѣломъ рядѣ твердыхъ углекислыхъ соединеній.

2) Нѣсколько запасныхъ коническихъ колбъ для прибора Фрезеніуса-Классена; онѣ же служатъ и для взятія пробъ изслѣдуемой воды.

3) Аспираторъ—бутыль съ водой, или водоструйный насосъ для просасыванія газовъ черезъ черезъ приборъ Фрезеніуса Классена.

4) Приборы для высушиванія воздуха и для поглощенія углекислоты трубки и башня (рис. 48) съ натронной известью и хлористымъ кальціемъ.

5) Кипповскій приборъ для развитія углекислоты (рис. 49) съ принадлежностями (рис. 50).

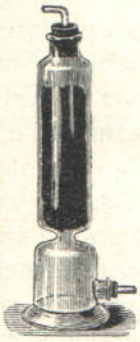


Рис. 48. Приборъ съ натронной известью для освобожденія воздуха отъ углекислоты (башня).

Рис. 49. — Приборъ Киппа для полученія углекислоты, водорода и другихъ газовъ.

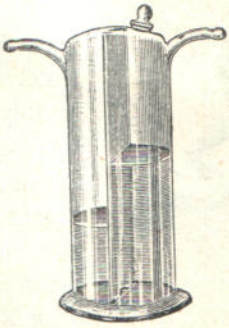


Рис. 50. Приборъ проф. Тищенко для промыванія газовъ съ съ вертикальной перегородкой, имѣющей отверстія внизу.

Реактивы: 1) Растворъ ѣдкаго барита съ хлористымъ баріемъ: 20 грм. $Ba(OH)_2 + 8H_2O$ и 0,2 грм. $BaCl_2$ растворяютъ въ 1 литрѣ воды.

2) 10% хлористый барій.

3) Соляная кислота 1 : 3.

4) Конц. сѣрная кислота для высушиванія углекислоты; ею смачиваютъ стеклянные перлы или пемзу, которыми наполняется трубка a (рис. 47).

5) Хлористый кальцій для высушиванія углекислоты; насыпается въ у—образныя трубки въ 200—400 кб. снт. (рис. 47, b и c); такъ какъ продажный хлористый кальцій всегда содержитъ свободную окись кальція, которая можетъ связать часть опредѣляемой углекислоты, его необходимо насытить сухой углекислотой, пропустивъ послѣднюю изъ кипповскаго прибора черезъ хлоркальціевыя трубки 1 — 2 мин. передъ началомъ опредѣленія, и удаливъ затѣмъ изъ хлоркальціевыхъ трубокъ углекислоту просасываніемъ въ теченіе 20 мин. воздуха, лишеннаго углекислоты.

6) Натронная известь для поглощенія углекислоты насыпается полно въ 2 у-образныя трубки со стеклянными кранами (d и e, рис. 47).

Ходъ опредѣленія. На мѣстѣ наполняютъ изъ источника водой бутыль въ нѣсколько литровъ, плотно затыкаютъ и охлаждаютъ до 4—5° Ц.; изъ этой бутыли переливаютъ сифономъ въ коническую колбу (отъ прибора Фрезеніуса Классена), предварительно взвѣшенную вмѣстѣ съ пробкой, около 250 кб. снт. изслѣдуемой воды, затыкаютъ и взвѣшиваютъ вторично. Такимъ образомъ опредѣляется точно вѣсъ, а слѣдовательно и объемъ взятой для изслѣдованія воды. Затѣмъ вливаютъ пипеткой (рис. 51) 50 кб. снт. ѣдкаго барита (реактивъ 1), 1 кб. снт. хлористаго барія (реактивъ 2) и, плотно заткнувъ пробкой, оставляютъ въ покоѣ на 12 часовъ. Осадокъ углекислаго барита осѣдаетъ вполнѣ на дно; прозрачную жидкость, не взмучивая осадка, быстро сливаютъ черезъ маленькій фильтръ, который, не промывая, кидаютъ въ колбу съ осадкомъ; колбу ставятъ на треножникъ съ азбестовой сѣткой, и соединивъ съ другими частями прибора, приступаютъ къ опредѣленію углекислоты поглощеніемъ натронной известью.

Рис. 51.—Правильное держаніе пипетки.

Убѣдившись, что приборъ «держитъ», наполнивъ воронку T соляной кислотой (реактивъ 3), медленно вливаютъ ее въ колбу съ осадкомъ углекислаго барита съ такимъ расчетомъ, чтобы черезъ трубку a проходило не болѣе 3—4 пузырьковъ въ секунду. Не выпуская всей кислоты изъ воронки, убираютъ ее, закрываютъ кранъ h и, пропуская токъ холодной воды черезъ холодильникъ, постепенно нагрѣваютъ до слабаго кипѣнія содержимое колбы.

Въ концѣ нагрѣванія для удаленія послѣднихъ слѣдовъ углекислоты, открывъ кранъ h и, соединивъ противоположный конецъ прибора (правое колѣно f) съ аспираторомъ, просасываютъ медленно черезъ приборъ воздухъ (3—4 пузырька въ секунду).

Почти вся углекислота поглощается въ трубкѣ d, отчего она на ощупь нагрѣвается, трубка e обыкновенно остается холодной. Прекративъ нагрѣваніе колбы и просасываніе воздуха, даютъ прибору остыть и затѣмъ вновь въ теченіи 20 мин. просасываютъ воздухъ; затѣмъ закрываютъ краны у трубокъ d и e и каждую отдѣльно взвѣшиваютъ на точныхъ вѣсахъ, давъ имъ передъ взвѣшиваніемъ въ теченіи 20 мин. пробы на чашкѣ вѣсовъ и принять температуру окружающаго воздуха.

Чтобы избѣжать переливанія изслѣдуемой воды изъ одного сосуда

въ другой и возможныхъ при этомъ потерь углекислоты, поступаютъ такимъ образомъ: берутъ нѣсколько колбъ съ одинаковыми горлышками емкостью въ 250—300 кб. снт., подходящихъ къ прибору Фрезеніуса—Классена, съ каучуковыми пробками съ двумя отверстіями (рис. 52); въ одно изъ отверстій вставлена трубка, доходящая почти до дна (a), въ другое—трубка (d) оканчивающаяся внутри подъ нижнимъ краемъ пробки, но съ болѣе длиннымъ, чѣмъ у первой, наружнымъ концемъ; на наружные концы трубокъ надѣты каучуковыя трубки длиной около 5 снт. съ зажимами Мора.

Рис. 52.—Колба для взятія воды.

Заткнувъ колбы пробками и прососавъ черезъ нихъ воздухъ, освобожденный отъ углекислоты, въ направленіи отъ длинной трубки, а къ короткой, вливаютъ въ каждую колбу черезъ длинную трубку изъ папетки по 50 кб. снт. ѣдкаго барита, пріоткрывъ оба зажима; затѣмъ колбы взвѣшиваютъ, вѣсъ записываютъ и на мѣстѣ непосредственно изъ источника наливаютъ черезъ длинную трубку а воды около 200—250 кб. снт. и, по возвращеніи въ лабораторію, взвѣшиваютъ, чтобы точно опредѣлить вѣсъ и объемъ воды, взятой для изслѣдованія. Изъ открытаго водоема требуемое количество воды можно взять, погрузивъ колбы такимъ образомъ, чтобы верхній, болѣе короткій конецъ трубки (a) безъ каучука погрузился подъ воду, а болѣе длинный наружный конецъ второй трубки съ каучукомъ и зажимомъ оставался надъ поверхностью; открывая зажимъ, пополняютъ колбы водой до желаемаго объема.

Описанный пріемъ дѣлается много удобнѣе, если вмѣсто раствора ѣдкаго барита брать прокаленную ѣдкую известь (CaO, 3—4 грм.) и кристаллическій хлористый кальцій ($CaCl_2$, 3—4 грм.); при этомъ необходимо ввести поправку, такъ какъ известь содержитъ небольшія количества углекислой извести.

Опредѣленіе общаго количества углекислоты титрованіемъ.

Принципъ. Принципъ способа тотъ же самый, что въ вѣсовомъ способѣ, но вмѣсто того, чтобы въ приборѣ Фрезеніуса—Классена поглощать углекислоту натронной известью, или ѣдкимъ кали и ее взвѣшивать, углекислоту пропускаютъ черезъ титрованный баритовый растворъ, которымъ она и поглощается; растворъ ѣдкаго барита наливается въ двѣ длинныя трубки, употребляемыя для той же цѣли при опредѣленіи углекислоты въ воздухѣ по способу Петтенкофера; вторую трубку соединяютъ съ аспираторомъ.

Реактивы: 1) Титрованный растворъ ѣдкаго барита, установленный по щавелевой кислотѣ. Отвѣшиваютъ около 5,9 грм.

ѣдкаго барита ($Ba(OH)_2+8H_2O$) и 0,5 грм. хлористаго барія ($BaCl_2$), всыпаютъ въ бутыль и вливаютъ 3 литра дестиллированной воды. Бутыль имѣетъ пробку съ двумя отверстіями; въ одно изъ этихъ отверстій вставлена почти до дна трубка, наружный конецъ которой изогнутъ внизъ, на конецъ его надѣтъ каучукъ съ зажимомъ; эта трубка можетъ служить сифономъ; въ другое отверстіе вставлена трубка, оканчивающаяся подъ пробкой; наружный конецъ второй трубки коротокъ и на него насажена трубка, наполненная натронной известью. Когда мутная жидкость совершенно отстоится, ее переливаютъ сифономъ въ другую стклянку съ такой же пробкой, но поставленную ниже первой, соединивъ длинную трубку-сифонъ верхней бутыли съ такой же трубкой нижней бутыли.

2) Титрованный растворъ щавелевой кислоты такой крѣпости, чтобы каждый кб. снт. ея соотвѣтствовалъ 1 миллигр. углекислоты (CO_2), т. е. $\frac{C_2H_2O_4+2H_2O}{CO_2}=\frac{126}{44}=2{,}865$ грм. перекристаллизованной и высушенной между бумагой щавелевой кислоты въ литрѣ воды (стр.). 1 мгр. CO_2 при 0° и 760 мгр. давленія занимаетъ объемъ въ 0,506 кб. снт., поэтому, умножая вѣсъ CO_2, выраженный въ мгр., на 0,506, получаемъ объемъ CO_2 въ кб. снт. Для обратнаго пересчета необходимо знать, что 1 кб. снт. CO_2 при 0° и 760 мм. давленія вѣситъ 1,977 мгр.

3) Индикаторъ фенолфталеинъ.

Установка титра. Въ колбу около 100 кб. снт. пипеткой вливаютъ изъ бутылки 25 кб. снт. ѣдкаго барита (не выдувать послѣднюю каплю!) прибавляютъ 3 капли фенолфталеина и быстро титруютъ фіолетово-красную жидкость щавелевой кислотой до полнаго обезцвѣчиванія содержимаго колбы. При стояніи иногда вновь появляется фіолетово-красная окраска вслѣдствіе обратной реакціи, на нее не обращаютъ вниманія. Положимъ, что на 25 кб. снт. барита пошло 20 кб. снт. щавелевой кислоты; слѣдовательно 25 кб. снт. ѣдкаго барита соотвѣтствуютъ 20 мгр. CO_2, т. к. 1 кб. снт. щавелевой кислоты соотвѣтствуетъ 1 мгр. углекислоты. Титрованіе дѣлается быстро, колбочка затыкается пальцемъ и взбалтывается круговыми движеніями, чтобы свести поглощеніе углекислоты изъ воздуха до минимума.

Ходъ опредѣленія. Воды было взято для изслѣдованія 250 кб. снт., ѣдкаго барита было налито изъ пипетки въ каждую изъ двухъ трубокъ по 100 кб. снт.; CO_2 пропускаютъ по направленію къ концамъ трубокъ, имѣющимъ шарики. По окончаніи поглощенія углекислоты ѣдкій баритъ изъ каждой трубки отдѣльно переливаютъ на открытомъ воздухѣ черезъ узкій конецъ въ 2 стклянки съ притертой пробкой въ 120—150 кб. снт., даютъ осадку углекислаго барита вполнѣ осѣсть и, не взмучивая осадка, берутъ въ колбу пипеткой 25 кб. снт. прозрачнаго ѣдкаго барита и титруютъ съ фенолфталеиномъ до обезцвѣчиванія. Операцію титрованія повторяютъ два и даже три

раза съ новыми порціями ѣдкаго барита. Чтобы не взмутить осадка, на верхній конецъ пипетки, которой берется баритъ, надѣваютъ каучуковую трубку съ моровскимъ зажимомъ а нижній конецъ пипетки опускаютъ въ баритъ на извѣстную глубину, на которой и фиксируютъ его лѣвой рукой прижиманіемъ къ горлу стклянки (рис. 53).

Сдѣлавъ выдыхъ и слегка пріоткрывъ моровскій зажимъ, плавно насасываютъ баритъ въ пипетку нѣсколько выше мѣтки и, закрывъ зажимъ, осторожно вынимаютъ пипетку изъ стклянки и вновь затыкаютъ стклянку пробкой; избытокъ барита изъ пипетки спускаютъ до черты и, погрузивъ конецъ пипетки до дна, вливаютъ баритъ въ колбочку для титрованія. При такомъ пріемѣ можно взять три раза по 25 кб. снт. ѣдкаго барита и не взмутить осадка.

Рис. 53.—Насасываніе жидкостей безъ взмучиванія осадка.

Расчетъ. Послѣ опыта на титрованіе 25 кб. снт. барита пошло 9,7 кб. снт. щавелевой кислоты; до опыта на 25 кб. снт. того же самаго раствора барита шло 20 кб. снт. щавелевой кислоты; слѣдовательно на $20 - 9,7 = 10,3$ кб. снт. щавелевой кислоты каждые 25 кб. снт. раствора барита сдѣлались слабѣе вслѣдствіе нейтрализаціи части его углекислотой. Въ первой трубкѣ было налито 100 кб. снт. ѣдкаго барита, слѣдовательно для пересчета на этотъ объемъ необходимо разницу въ 10,3 кб. снт., щавелевой кислоты умножить на $4 : 10,3 \times 4 = 41,2$ кб. снт., или 41,2 мгр. углекислоты; это количество содержалось во взятыхъ для изслѣдованія 250 кб. снт. воды; поэтому въ 1000 кб. снт. изслѣдуемой воды содержится $41,2 \times 4 = 164,8$ мгр. углекислоты. Для пересчета на кб. снт. 164,8 умножаютъ на 0,506 и получаютъ 83,4 кб. снт.

При правильномъ веденіи анализа ѣдкій баритъ во второй трубкѣ остается прозрачнымъ и титръ его неизмѣненнымъ, поэтому титровать его излишне. Если же и во второй трубкѣ во время опредѣленія появилась муть, баритъ титруютъ и результаты опредѣленія углекислоты суммируютъ съ предыдущими.

Опредѣленіе свободной и полусвязанной углекислоты по Петтенкоферу.

Принципъ. Если въ водѣ имѣются кислыя углекислыя соли (бикарбонаты) и свободная углекислота, титрованный растворъ ба-

рита, будучи прибавленъ къ водѣ въ избытокѣ, частью нейтрализуется свободной и полусвязанной углекислотой (но не прочносвязанной) и по уменьшенію титра барита могутъ быть опредѣлены количества той и другой углекислоты. Реакціи идутъ слѣдующимъ образомъ:

$$1)\ Ca < \begin{matrix}(HO)CO_2\\(HO)CO_2\end{matrix} + Ba(OH)_2 = BaCO_3 + CaCO_3 + 2\,H_2O$$

Кислый углекислый кальцій.

$$2)\ CO_2 + Ba(OH)_2 = BaCO_3 + H_2O.$$

Такимъ образомъ каждая молекула ѣдкаго барита осаждаетъ по одной молекулѣ свободной и полусвязанной углекислоты (CO_2). Аналогично идетъ реакція, хотя и менѣе правильно, съ кислымъ углекислымъ магніемъ

$$Mg < \begin{matrix}(HO)CO_2\\(HO)CO_2\end{matrix} + Ba(OH)_2 = BaCO_3 + MgCO_3 + 2\,H_2O$$

Что же касается углекислыхъ, сѣрнокислыхъ, фосфорнокислыхъ и другихъ солей щелочныхъ основаній, то при дѣйствіи на нихъ ѣдкаго барита выдѣляется свободный ѣдкій натръ и ѣдкій кали. Напр.:

$$Na_2CO_3 + Ba(HO)_2 = BaCO_3 + 2\,NaHO.$$

Для уничтоженія этой вредной реакціи вмѣстѣ съ ѣдкимъ баритомъ прибавляется еще нейтральный растворъ хлористаго барія, который разлагаетъ всѣ соли щелочныхъ основаній съ образованіемъ соли барія соотвѣтственной кислоты и хлористаго натрія. Напр.:

$$Na_2SO_4 + BaCl_2 = BaSO_4 + 2\,NaCl$$

$$2\,Na_3PO_4 + 3\ BaCl_2 = Ba_3(PO_4)_2 + 6\,NaCl \text{ и т. д.}$$

Реактивы. Тѣ же, что и при опредѣленіи общаго количества CO_2 титрованіемъ: 1) Растворъ ѣдкаго барита: 9 грм. $Ba(OH)_2\,8\,H_2O$ + + 0,5 грм. $BaCl_2$ въ литрѣ (см. стр. 149).

2) Растворъ щавелевой кислоты ($C_2H_2O_4 + 2H_2O$) 2,865 грм. въ литрѣ. 1 кб. снт. соотвѣтствуетъ 1 мгр., или 0,506 кб. снт. углекислоты.

3) 10% хлористый барій.

4) Индикаторъ фенолфталеинъ.

Приборы. Нѣсколько колбъ въ 200 кб. снт. съ каучуковыми пробками, какъ для взятія пробъ воды при опредѣленіи общаго количества углекислоты (рис. 51).

Ходъ опредѣнія. Въ коническую колбу въ 200 кб. снт., освобожденную отъ углекислоты просасываніемъ воздуха, освобожденнаго отъ углекислоты, черезъ трубку *a* въ лабораторіи вливаютъ спеціальной пипеткой 45 кб. снт. ѣдкаго барита и 5 кб. снт. нейтраль-

наго 10% хлористаго барія; на мѣстѣ изъ источника такимъ же способомъ вливаютъ 100 кб. снт. изслѣдуемой воды, хорошо взбалтываютъ и оставляютъ въ покоѣ на 12 час.; затѣмъ берутъ пипеткой, не взмучивая осадка, 25 кб. снт. прозрачной жидкости и титруютъ по предыдущему съ фенолфталеиномъ. Титрованіе повторяютъ съ новыми порціями въ 25 кб. снт. ѣдкаго барита еще 1—2 раза и для расчетовъ берутъ среднюю изъ послѣднихъ титрованій.

Расчетъ. Такъ какъ для титрованія была взята только $^1/_6$ $\left(\frac{25}{150}\right)$ всей жидкости, то полученный результатъ, выраженный въ мгр. CO_2, необходимо умножить на 6 и тогда опредѣлится количество углекислоты во взятомъ для изслѣдованія объемѣ воды, т. е. въ 100 кб. снт.; умноживъ еще на 10, получимъ количество свободной и полусвязанной углекислоты въ литрѣ изслѣдуемой воды; допустимъ, что получилось 100,3 мгр. CO_2 въ 1 литрѣ.

Опредѣливъ общее количество углекислоты въ 164,8 мгр. въ литрѣ и количество свободной и полусвязанной вмѣстѣ въ 100,3 мгр. въ литрѣ, вычисляемъ:

1) Количество прочно-связанной углекислоты, вычитая изъ общаго количества сумму свободной и полусвязанной CO_2:

$$164{,}8 - 100{,}3 = 64{,}5 \text{ мгр. } CO_2$$

2) Количество полусвязанной — оно всегда равно количеству прочносвязанной, т. е. равно также 64,5 мгрм.

3) Количество свободной CO_2, вычитая прочно-связанную и полусвязанную (64,5 + 64,5 = 129 мгр.) изъ общаго количества углекислоты:

$$164{,}8 - 129 = 35{,}8 \text{ мгр. } CO_2$$

Опредѣленіе прочно-связанной углекислоты по способу Лунге.

Принципъ. При титрованіи углекислыхъ и кислыхъ углекислыхъ солей сѣрной кислоты съ индикаторомъ метилоранжемъ сѣрная кислота замѣщаетъ углекислоту углекислыхъ солей (т. е. прочно связанную) молекула за молекулу и появленіе красной окраски укажетъ тотъ моментъ, когда углекислыя и двууглекислыя соли превратятся въ сѣрнокислыя по равенствамъ:

$$1)\ BaCO_3 + H_2SO_4 = CaSO_4 + CO_2 + H_2O$$

$$2)\ Ca < \begin{matrix}(HO)CO_2\\(HO)CO_2\end{matrix} + H_2SO_4 = CaCO_4 + 2\,CO_2 + 2\,H_2O.$$

Въ обоихъ случаяхъ 1 молек. H_2SO_4 соотвѣтствуетъ 1 молек. прочно-связанной CO_2, (Ср. Опредѣленіе щелочности и кислотности воды, стр. 74 и 75).

Реактивы. 1) Титрованный растворъ сѣрной кислоты; 1 кб. снт. его соотвѣтствуетъ 1 мгр. CO_2 (т. е. соотвѣтствующій раствору щавелевой кислоты 2,865 грм. въ 1 литрѣ). Навѣска высчитывается изъ отношенія: $\frac{H_2SO_4}{CO_2} = \frac{98}{44}$

3) Индикаторъ метилоранжъ.

Установка титра сѣрной кислоты. Установка можетъ быть сдѣлана по одному изъ способовъ, описанныхъ выше (стр. 52 и 102), а также по раствору ѣдкаго барита, установленному по щавелевой кислотѣ.

Ходъ опредѣленія. Въ стаканъ точно отмѣриваютъ 200 кб. снт. изслѣдуемой воды и, прибавивъ нѣсколько капель метилоранжа, титруютъ желтую жидкость сѣрной кислотой до появленія красной окраски.

Расчетъ. Если 1 кб. снт. сѣрной кислоты точно соотвѣтствовалъ 1 мгр. углекислоты, то число кб. снт. сѣрной кислоты, израсходованное на титрованіе, даетъ въ миллиграммахъ количество прочно-связанной углекислоты въ 200 кб. снт. воды, взятыхъ для изслѣдованія; умножая результатъ на 5, найдемъ содержаніе прочно-связанной углекислоты въ литрѣ воды.

Опредѣливъ общее количество углекислоты и прочно-связанную, по предыдущему, легко вычислить количество полусвязанной и свободной углекислоты, не прибѣгая къ опредѣленію послѣднихъ по способу Петтенкофера.

Способы опредѣленія связи подземныхъ источниковъ между собой и съ поверхностными водами.

Въ нѣкоторыхъ случаяхъ для санитарной экспертизы необходимо рѣшить вопросъ, не загрязняются ли грунтовыя воды водами поверхностными. Особенное вниманіе на возможность загрязненія грунтовыхъ водъ возбудили взрывы эпидемій брюшного тифа въ Парижѣ, который снабжается водой изъ подземныхъ ключей. Тщательное обслѣдованіе района ключей показало, что вода ихъ загрязнялась и заражалась нечистотами съ поверхности земли черезъ трещины, образовавшіяся въ известковыхъ водоносныхъ пластахъ. Аналогичный вопросъ стоитъ въ настоящее время на очереди въ Петербургѣ по отношенію къ грунтовымъ водамъ силлурійскаго плато (районъ Царскаго Села и Петергофа); грунтовыя воды этого плато такъ же, какъ и парижскія, залегаютъ въ известнякахъ и имѣютъ сообщеніе съ поверхностью черезъ воронки, по которымъ стекаютъ подъ землю весеннія талыя воды (по изслѣдованіямъ Центр. Геологическаго Комитета, произведеннымъ Н. Ф. Погребовымъ). Подозрительное сообщеніе грунтовыхъ водъ съ поверхностными можетъ быть открыто съ помощью систематическихъ санитар-

ныхъ изслѣдованій грунтовой воды въ теченіе круглаго года. При этомъ во время таянія снѣга и въ періоды дождей химическимъ анализомъ обнаруживается измѣненіе въ количествѣ растворенныхъ въ водѣ веществъ: сухого остатка воды, жесткости и т. п. Въ то же время бактеріологическій анализъ обнаруживаетъ значительное увеличеніе числа бактерій, а въ нѣкоторыхъ случаяхъ и появленіе среди бактерій микробовъ, указывающихъ на зараженіе грунтовыхъ водъ изверженіями съ поверхности, напр., микроорганизмами, живущими въ кишечникѣ людей (кишечная палочка).

Слѣдующіе пріемы даютъ возможность доказать связь поверхностныхъ водъ съ грунтовыми болѣе простыми и наглядными способами.

Способъ съ флуоресцеиномъ. Изъ многихъ красокъ, испытанныхъ для указанной цѣли, наилучшіе результаты даетъ флуоресцеинъ въ видѣ его растворимой въ водѣ натровой соли слѣдующаго состава:

$$C(C_6H_3)_2(C_6H_4)CONa_2O_3.$$

Флуоресцеинъ получается нагрѣваніемъ 2 молекулъ резорцина и 1 молекулы фталеваго ангидрида при 190—200° Ц. и служитъ исходнымъ веществомъ для полученія большинства кислыхъ фталевыхъ красокъ, къ которымъ принадлежатъ, напр., эозины и друг. Натровая соль флуоресцеина (коричнево-красный порошокъ) даетъ водный растворъ краснаго цвѣта съ красивой зеленой флуоресценціей при отраженномъ свѣтѣ. Эта флуоресценція замѣтна простымъ глазомъ при разведеніи 1 ч. краски въ 500.000 ч. воды, а съ помощью спеціальнаго колориметра - флуорескопа даже въ разведеніи 1 ч. на милліардъ частей воды (рис. 54); послѣднее разведеніе соотвѣтствуетъ 1 грм. краски на 2000 кб. метрахъ воды.

Для опыта приготовляютъ 2% растворъ флуоресцеина и этотъ растворъ вливаютъ въ буровую скважину или въ воронку, черезъ которую стекаютъ въ почву поверхностныя воды. Затѣмъ, въ источникѣ, въ которомъ ожидаютъ появленія краски, берутъ для изслѣдованія воду черезъ каждый часъ въ теченіи 10—12 дней. Если вода источника мутна, передъ изслѣдованіемъ ее фильтруютъ.

Смотря по разстоянію, которое должна пройти краска подъ землей, количество ея колеблется въ широкихъ предѣлахъ—отъ 100 до 800 грм. Въ большинствѣ случаевъ бываетъ достаточно 100—300 грм., если разстояніе не превышаетъ 5 верстъ.

Чтобы увеличить чувствительность реакціи, Трійлья предложилъ разсматривать изслѣдуемую воду въ трубкѣ длиною въ 120 снт. съ діаметромъ въ 2 снт.; нижній конецъ трубки заткнутъ черной пробкой; для контроля такой же длины и діаметра трубка наполняется

водой, не содержащей флуоресцеина. Марбутенъ видоизмѣнилъ флуороскопъ Трійлья, уменьшивъ длину трубокъ до 95 снт. и увеличивъ число ихъ до 12; при этомъ онъ трубки вставилъ въ деревянный штативъ; нижніе концы трубокъ въ флуороскопѣ Марбутена также заткнутыя зачерненными каучуковыми пробками. Въ трубки смотрятъ сверху внизъ; блестящій флуоресцирующій конусъ на днѣ трубокъ вблизи черной поверхности пробокъ служитъ характернымъ указателемъ присутствія краски въ изслѣдуемой водѣ (рис. 54).

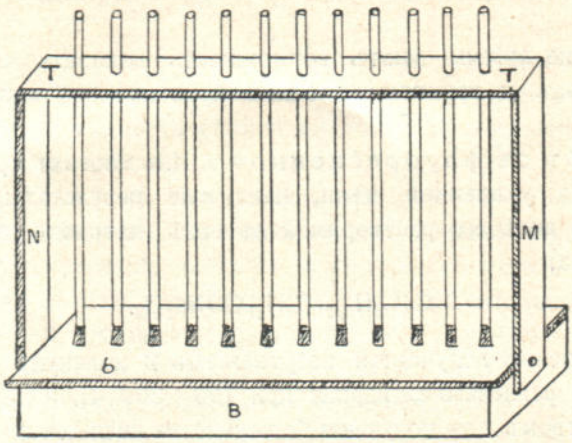


Рис. 54.—Флуороскопъ Марбутена.

Съ помощью флуоресцеина удавалось установить связь между источниками, находящимися другъ отъ друга въ разстояніи до 19 верстъ; при чемъ скорость движенія краски подъ землей равнялась отъ 100 до 320 метровъ въ часъ.

Пріемъ Ольмюллера и Майгофера. При отсутствіи флуороскопа, или при посторонней окраскѣ воды, Ольмюллеръ предложилъ брать 400 кб. снт. изслѣдуемой воды, подкисливъ ее уксусной кислотой, концентрировать до 50 кб. снт. и взболтать съ подкисленнымъ соляной кислотой эфиромъ. Послѣ этого эфиръ сливаютъ и взбалтываютъ съ подщелоченной водой, въ которой флуоресцеинъ и растворяется. Изслѣдуя этотъ растворъ въ темной камерѣ черезъ двояковыпуклое стекло въ пучкѣ сходящихся лучей, открываютъ присутствіе флуоресцеина по красивой игрѣ оттѣнковъ.

Майгоферъ выдѣляетъ флуоресцеинъ изъ воды животнымъ углемъ. Для этого берутъ 2—4 литра изслѣдуемой воды и взбалтываютъ 15 минутъ съ небольшимъ количествомъ животнаго угля (прибавляютъ 1—2 раза съ кончика ножа), даютъ углю отсѣсть, сливаютъ воду, собираютъ уголь на фильтрѣ, высушиваютъ его при 100° Ц. и обрабатываютъ 10 кб. снт. спирта, подщелоченнаго амміакомъ. Краска переходитъ въ спиртъ и открывается изслѣдованіемъ въ сходящемся

свѣтѣ. Оба послѣднихъ пріема позволяютъ открыть 1 ч. флуоресцеина въ 4 милліардахъ ч. воды.

Способъ съ бактеріями. Вмѣсто красокъ примѣняютъ также цвѣтныя безвредныя бактеріи, напримѣръ, чудесную палочку (Bacillus prodigiosus), вырабатывающую красный пигментъ, и нѣкоторые другіе пигментные микроорганизмы. Какъ было упомянуто (стр. 26), чудесная палочка была съ успѣхомъ примѣнена при изслѣдованіяхъ подземныхъ грунтовыхъ водъ на берлинскомъ водопроводѣ.

Способъ съ дрожжами. Микель предложилъ пользоваться дрожжами и при изслѣдованіи на загрязненіе парижскихъ ключей вливалъ въ воронки и трещины почвы въ области ключей Ивръ и Ванны отъ 1 до 20 килограммовъ пивныхъ дрожжей, разболтанныхъ въ водѣ. Изслѣдуемая вода бралась порціями въ 50 кб. снт., смѣшивалась съ 100 кб. снт. пептонной воды съ сахаромъ и ставилась въ термостатъ. Присутствіе дрожжей узнавалось по спиртовому броженію. Понятно, что необходимо предварительно убѣдиться, что вода не содержала дрожжевыхъ грибковъ до опыта. Способъ Микеля менѣе чувствителенъ, чѣмъ съ бактеріями, вслѣдствіе большихъ размѣровъ дрожжей сравнительно съ бактеріями.

IV.

Указанія для изслѣдованія сточныхъ водъ.

При изслѣдованіи сточныхъ водъ необходимо обращать особое вниманіе на взятіе пробъ для изслѣдованія вслѣдствіе измѣнчивости состава этихъ водъ въ теченіе даже однихъ сутокъ и трудности взять дѣйствительно «среднюю» пробу, характеризующую средній составъ сточныхъ водъ данной фабрики или завода. Для того, чтобы цѣлесообразно направить анализъ, необходимо быть хорошо освѣдомленнымъ относительно техники производства и примѣняемыхъ въ производствѣ веществъ, подозрительныхъ въ санитарномъ отношеніи (таковыми являются соли тяжелыхъ металловъ, хромъ, мышьякъ, краски и т. д.), а также съ типами сточныхъ водъ различныхъ отдѣловъ фабрикъ.

При контролѣ за очистительными сооруженіями необходимо брать пробы сточной воды одновременно до очистки и послѣ выхода изъ очистительныхъ сооруженій и результаты изслѣдованія сравнить съ тѣми санитарными требованіями, которымъ должны удовлетворять очищенныя сточныя воды.

Вопросъ о необходимости у насъ въ Россіи издать распоряженія, которыя бы положили начало фактической охранѣ питьевыхъ водъ отъ загрязненія и контролю за надлежащей очисткой сточныхъ водъ,

спускаемыхъ въ водоемы общаго пользованія, служащими для населенія источниками питьевой воды, былъ поднятъ нами въ 1902 г. [1]), затѣмъ въ 1906 г. въ докладѣ Медицинскому Совѣту о загрязненіи сточными водами р. Перетны съ писчебужныхъ фабрикъ т-ва Пабсбургъ. Для предварительнаго разсмотрѣнія этого дѣла Медицинскій Совѣтъ образовалъ комиссію въ составѣ своихъ членовъ Л. Б. Бертенсона, А. А. Веденяпина, В. В. Подвысоцкаго и Г. В. Хлопина (предсѣдатель комиссіи).

Въ особой запискѣ, внесенной нами въ эту комиссію, были приведены слѣдующія соображенія по возбужденному вопросу.

Давая заключенія Медицинскому Совѣту по нѣкоторымъ дѣламъ, касающіяся вопросовъ, связанныхъ съ загрязненіями питьевыхъ водъ селеніями, фабриками и заводами, мы встрѣчали въ большое затрудненіе высказаться по нѣкоторымъ изъ этихъ дѣлъ вслѣдствіе отсутствія какихъ-либо установленныхъ закономъ или практикою Медицинскаго Совѣта опредѣленныхъ критеріевъ для сужденія о степени очистки сточныхъ водъ.

Вмѣстѣ съ этимъ наше вниманіе обратило на себя еще и то обстоятельство, что представляемый на заключеніе Медицинскаго Совѣта матеріалъ чрезвычайно разнороденъ и нерѣдко не содержитъ въ себѣ даже самыхъ необходимыхъ для рѣшенія вопроса свѣдѣній.

Такъ, въ нѣкоторыхъ случаяхъ представляются въ Медицинскій Совѣтъ для изслѣдованія только пробы воды, взятыя изъ загрязняемаго источника, обыкновенно выше и ниже спуска сточныхъ водъ; въ другихъ случаяхъ, посылаются для экспертизы только пробы сточныхъ водъ, поступающихъ въ загрязняемый водоемъ и не присылаются пробы воды изъ самого водоема выше и ниже спуска въ нихъ сточныхъ водъ; наконецъ, встрѣчаются случаи, когда для экспертизы берутся и сточныя воды и пробы воды изъ загрязняемаго водоема. Столь же разнообразны и методы, примѣняемые для выемки и анализа пробъ.

Очевидно, для надлежащей экспертизы необходимо установить опредѣленный и однообразный способъ забиранія пробъ для представленія ихъ на экспертизу, ихъ изслѣдованія и доставленіе всѣхъ другихъ, необходимыхъ для заключенія свѣдѣній по извѣстной программѣ.

Занявшись подготовленіемъ матеріала для занятій образованной Медицинскимъ Совѣтомъ комиссіи о выработкѣ нормъ для очистки сточныхъ водъ, нами были изучены всѣ дѣла о загрязненіи водъ, бывшія на разсмотрѣніи Медицинскаго Совѣта за послѣднія шесть лѣтъ (съ 1900 г.). Изученіе этихъ дѣлъ подтвердило справедливость вышеука-

---

[1]) Г. В. Хлопинъ. Загрязненіе проточныхъ водъ фабриками и заводами и т. д. Юрьевъ, 1902 г., 2-ое изданіе.

занныхъ замѣчаній и кромѣ того поставило еще нѣсколько новыхъ вопросовъ.

Изъ разсмотрѣнія экспертизъ, сдѣланныхъ на мѣстахъ, можно было вывести заключеніе, что эксперты не руководствуются никакими принципами при оцѣнкѣ дѣйствія приборовъ, очищающихъ сточныя воды, такъ какъ, напр., въ нѣкоторыхъ случаяхъ сточную воду, издающую фекальный запахъ, признавали достаточно очищенной и разрѣшали къ спуску въ водоемъ, служащій источникомъ питьевой воды для ниже лежащихъ по теченію селеній. Это обстоятельство можно объяснить только отсутствіемъ, хотя бы самыхъ общихъ указаній мѣстнымъ органамъ санитарнаго надзора по данному вопросу, что ставитъ ихъ въ чрезвычайно затруднительное положеніе при предъявленіи требованій, касающихся степени очистки сточныхъ фабричныхъ водъ и въ то же время возбуждаетъ нареканія владѣльцевъ промышленныхъ заведеній и жалобы на произвольность предъявляемыхъ имъ требованій.

По этой причинѣ является весьма понятнымъ ходатайство фабрикантовъ передъ правительствомъ о выработкѣ какихъ-либо нормъ очистки отработанныхъ фабричныхъ водъ «подобно существующимъ въ европейскихъ государствахъ»; съ какимъ ходатайствомъ, напримѣръ, въ 1906 году обратилась комиссія представителей фабрикъ Вичугскаго уѣзда Костромской губерніи черезъ костромского губернатора въ управленіе главнаго медицинскаго инспектора, а послѣдній внесъ эту просьбу въ Медицинскій Совѣтъ. Здѣсь же фабриканты подняли крайне серьезный вопросъ о принудительномъ отчужденіи земель для устройства очистительныхъ сооруженій для сточныхъ водъ.

Къ сожалѣнію, Европейскія государства не даютъ готовыхъ шаблоновъ для нормировки очистки фабричныхъ водъ и въ извѣстныхъ намъ иностранныхъ законахъ, касающихся охраненія водоемовъ отъ загрязненія, мы не находимъ вполнѣ опредѣленныхъ отвѣтовъ на этотъ вопросъ. Тѣмъ не менѣе въ нѣкоторыхъ отношеніяхъ иностранные законы и распоряженія даютъ уже довольно опредѣленныя точки опоры для заключеній.

Не вдаваясь пока въ подробный обзоръ существующихъ законодательствъ по вопросу о спускѣ сточныхъ водъ и о загрязненіи водоемовъ, который до 1902 года сдѣланъ нами въ книгѣ «Загрязненіе проточныхъ водъ», мы только кратко отмѣтимъ главныя направленія, обнаружившіяся въ законодательныхъ проектахъ, законахъ и въ административныхъ распоряженіяхъ по этому вопросу.

Англійское законодательство имѣетъ тенденцію установить точныя количественныя нормы для оцѣнки дѣйствія очищающихъ приспособленій, хотя выработанныя биллемъ 1886 г. нормы и не были приняты парламентомъ.

Въ Германіи мы находимъ смѣшеніе двухъ принциповъ: въ законахъ о рыболовствѣ мы находимъ также количественныя нормы состава сточныхъ водъ, спускъ которыхъ разрѣшается закономъ въ рыболовныя рѣки; въ другихъ распоряженіяхъ, наоборотъ, проводится принципъ крайней индивидуализаціи случаевъ загрязненія и санитарныя требованія отъ спускаемыхъ водъ понижаются почти до нуля, а именно разрѣшается спускать въ рѣки фабричныя воды, если вызываемое ими загрязненіе не превышаетъ «умѣренныхъ и общепринятыхъ границъ». Министерское распоряженіе 20-го февраля 1901 г. доводитъ экспертизу по загрязненію рѣкъ въ Германіи до самой крайней индивидуализаціи. Оно предписываетъ чиновникамъ принимать во вниманіе всѣ мѣстныя условія, мѣстные интересы сельскаго хозяйства и промышленности, не отдавая предпочтенія ни тѣмъ, ни другимъ.

Представители германской мануфактурной промышленности такъ же, какъ и русской, недовольны неопредѣленностью закона и произвольностью требованій, которыя предъявляются мѣстными органами санитарнаго надзора въ очисткѣ сточныхъ водъ.

Французское, Бельгійское и Швейцарское законодательство стоитъ на принципахъ то англійскаго, то германскаго законодательства.

У насъ въ Россіи, несмотря на ст. 638 уст. мед. полиціи, запрещающую портить воду въ мѣстахъ, гдѣ ее берутъ для питья, бросаніемъ въ нее вредныхъ веществъ или инымъ способомъ, и на соотвѣтственныя ст.ст. улож. о нак. и уст. о нак. (864, 1452 и 1453), спускъ фабричныхъ сточныхъ водъ въ общественные водоемы безъ надлежащей очистки производится въ довольно широкихъ размѣрахъ, какъ это видно, напримѣръ, по количеству подобнаго рода дѣлъ, восходящихъ до Медицинскаго Совѣта. Такъ докторъ Погожевъ за періодъ времени съ 1867 по 1893 г. нашелъ въ дѣлахъ Медицинскаго Совѣта и Медицинскаго Департамента 70 дѣлъ относительно загрязненія водоемовъ фабричными сточными водами. Нами въ дѣлахъ Медицинскаго Совѣта съ 1900 по 1906 годъ включительно найдены 22 дѣла, касающихся загрязненія водоемовъ фабриками, заводами и селеніями.

Практика Медицинскаго Совѣта по отношенію вопроса о спускѣ сточныхъ водъ въ общественные водоемы, насколько о ней можно судить по изученнымъ дѣламъ, отчасти приближается къ практикѣ германской и стремится индивидуализировать каждый случай загрязненія, когда идетъ рѣчь о фабричныхъ сточныхъ водахъ, или довольно строго придерживается принципа охраненія водоемовъ отъ загрязненія и не разрѣшаетъ спуска сточныхъ водъ иначе, какъ послѣ очистки ихъ посредствомъ полей орошенія,—преимущественно въ тѣхъ случаяхъ, когда идетъ дѣло о спускѣ городскихъ нечистотъ.

Только въ самое послѣднее время вмѣстѣ съ полями орошенія Медицинскимъ Совѣтомъ стала разрѣшаться еще и очистка посред-

ствомъ т. н. «біологическихъ» или «окислительныхъ» фильтровъ. При этомъ, давая свое разрѣшеніе спускать тѣ или иныя сточныя воды въ общественные водоемы, Медицинскій Совѣтъ ставилъ иногда условіе «обезвреживать ихъ посредствомъ фильтраціи и дезинфекціи»; иногда же вмѣсто этихъ терминовъ употреблялъ терминъ «очищать» сточныя воды. Та же неопредѣленность терминологіи встрѣчается въ рѣшеніяхъ Сената по жалобамъ на загрязненіе водоемовъ.

Казалось бы, и въ этомъ отношеніи можно было ввести нѣкоторую систему. Для облегченія задачи слѣдовало бы промышленныя заведенія по ихъ производствамъ раздѣлить на группы и подробно изучить характеръ ихъ сточныхъ водъ, способы примѣняемой очистки и достигаемые очистительными приспособленіями результаты. При этомъ можно было бы указать, какія загрязняющіе продукты даетъ данное производство и на что при экспертизѣ необходимо обращать вниманіе. Напримѣръ, при загрязненіи водоемовъ бумажными и картонными фабриками слѣдуетъ обращать вниманіе на органическія вещества (клѣтчатка, остатки тряпокъ), клей, свободную сѣрнистую кислоту, бѣлильную известь, ѣдкое кали, глиноземъ, минеральныя краски. При красильныхъ фабрикахъ нужно искать протравы и органическія краски, а въ осадкахъ—металлическія соединенія красокъ. Въ сточныхъ водахъ кожевенныхъ заводовъ: дубильныя вещества, сѣрнистый кальцій, мышьякъ, легко загнивающія органическія вещества, патогенные микроорганизмы (сибирскую язву) и т. д. и т. д.

Вмѣстѣ съ этимъ необходимо принимать во вниманіе общее количество подлежащихъ очисткѣ сточныхъ водъ, а также на основаніи ряда анализовъ можно нѣкоторые виды этихъ водъ разрѣшить спускать или безъ очистки, или требовать для ихъ очистки болѣе простые способы, чѣмъ для сточныхъ водъ другихъ отдѣленій той же фабрики.

Къ сожалѣнію, такому детальному рѣшенію вопроса о спускѣ сточныхъ фабричныхъ водъ въ Россіи препятствуетъ отсутствіе фактическаго матеріала о физическихъ свойствахъ и химическомъ составѣ сточныхъ водъ русскихъ фабрикъ различнымъ категорій, такъ какъ матеріалы, имѣющіеся въ дѣлахъ Русскаго Техническ. Общества и Медицинскаго Совѣта, остаются неопубликованными.

Казалось бы, было весьма желательнымъ и крайне полезнымъ, если бы Медицинскій Совѣтъ далъ разрѣшеніе и необходимыя средства на собираніе и изданіе находящихся въ его дѣлахъ матеріаловъ по загрязненію водоемовъ съ обращеніемъ особаго вниманія на аналитическія данныя. Вмѣстѣ съ этимъ Медицинскій Совѣтъ можетъ быть нашелъ бы возможнымъ войти въ сношенія съ Русскимъ Техническимъ Обществомъ по тому же предмету. Такого рода иниціатива по собиранію матеріаловъ со стороны Медицинскаго Совѣта имѣла бы очень большое практическое значеніе и, навѣрное, увѣнчалась бы успѣхомъ.

Слѣдуетъ упомянуть, что вопросъ о сточныхъ водахъ въ связи съ загрязненіемъ водоемовъ не разъ поднимался на Пироговскихъ съѣздахъ и при правленіи Пироговскаго общества образована спеціальная комиссія по изученію сточныхъ водъ и способовъ ихъ очистки. Позднѣе (1911 г.) такая же комиссія образована при III-й секціи Русскаго Общества Охраненія Народнаго Здравія.

Вышеупомянутая комиссія Медицинскаго Совѣта 1906 г. выработала санитарныя требованія, которымъ должны удовлетворять сточныя воды, спускаемыя въ общественные водоемы, которые были приняты Медицинскимъ Совѣтомъ и, по одобреніи ихъ Министромъ Внутреннихъ Дѣлъ, въ 1908 году предложены городскимъ и земскимъ общественнымъ управленіямъ къ руководству на предметъ изданія ими соотвѣтствующихъ обязательныхъ постановленій, а затѣмъ послѣ вторичнаго ихъ пересмотра въ Медицинскомъ Совѣтѣ, при участіи общественныхъ санитарныхъ врачей, съ нѣкоторыми измѣненіями были вновь предложены общественнымъ управленіямъ въ 1911 г.

Приводимъ эти требованія въ той и другой редакціяхъ [1]).

Санитарныя требованія, которымъ должны удовлетворять сточныя воды, спускаемыя въ общественные водоемы, установленныя Медицинскимъ Совѣтомъ М. В. Д. въ 1907 г.

(Циркуляръ Мин. Вн. Дѣлъ 5 Марта 1908 г. № 222).

§ 1. Температура сточной воды, при впаденіи ея въ общественный водоемъ, не должна быть выше 20—30 Ц. (16° Р.).

§ 2. Сточная вода не должна имѣть ясно выраженной кислой или щелочной реакціи.

§ 3. Сточная вода не должна имѣть гнилостнаго, фекальнаго и иного, болѣе или менѣе опредѣленнаго запаха.

§ 4. Сточная вода не должна имѣть какой либо опредѣленной окраски, за исключеніемъ того натуральнаго оттѣнка, который имѣетъ вода того водоема, изъ котораго пользуется водой фабрика.

§ 5. Сточная вода не должна содержать взвѣшенныхъ веществъ болѣе, чѣмъ вода того водоема, куда она спускается.

§ 6. Сточная вода не должна имѣть, ни во время поступленія въ водоемъ, ни послѣ выемки пробы, при стояніи въ сосудѣ, пленокъ, состоящихъ изъ жировъ и маселъ животнаго или растительнаго происхожденія и особенно изъ нефти, ея продуктовъ и другихъ углеводородовъ.

---

[1]) Выработанныя этой же комиссіей инструкціи для доставленія свѣдѣній о вліяніи сточныхъ водъ на общественные водоемы, о выемкѣ пробъ для изслѣдованія и списокъ фабрикъ и населенныхъ мѣстъ, загрязняющихъ питьевую воду см. въ приложеніи.

§ 7. Сточная вода не должна загнивать при стояніи въ закрытомъ сосудѣ въ теченіе недѣли при температурѣ 20° Ц. (16° Р.).

§ 8. Сточная вода не должна содержать ядовитыхъ веществъ и болѣзнетворныхъ микроорганизмовъ.

§ 9. Сточная вода не должна измѣнять къ худшему химическаго состава воды, того водоема, въ который она отводится.

Сточная вода должна быть пригодной для жизни рыбъ и растеній.

Въ 1910 году, вслѣдствіе ходатайства Управленія желѣзныхъ дорогъ о пересмотрѣ принятыхъ Медицинскимъ Совѣтомъ требованій, была вновь назначена коммиссія для разсмотрѣнія означеннаго вопроса, въ трудахъ которой принимали участіе кромѣ членовъ Мед. Сов. также нѣсколько представителей отъ управленія желѣзныхъ дорогъ, земскихъ городскихъ санитарныхъ организацій. Эта коммиссія, какъ и коммиссія 1907 года, постановила избѣгать детальной, количественной формулировки требованій.

Основаніемъ такого рѣшенія коммиссій послужило, то соображеніе, что детальная количественная формулировка этихъ требованій центральной властью не примѣнима въ настоящее время въ Россіи, какъ по разнообразію мѣстныхъ условій въ такой обширной странѣ, такъ и по трудности контроля за ихъ исполненіемъ.

Выработка центральной властью детальныхъ, единыхъ для всей Европейской и Азіатской Россіи, количественныхъ нормъ для очистки сточныхъ водъ въ настоящее время крайне затрудняется еще и тѣмъ, что до сихъ поръ не собрано фактическаго матеріала о физическихъ свойствахъ и химическомъ составѣ сточныхъ водъ русскихъ городовъ и фабрикъ различныхъ категорій и водъ русскихъ водоемовъ, а также и относительно способовъ, примѣняемыхъ для очистки сточныхъ водъ, и такія нормы пришлось бы позаимствовать изъ другихъ странъ во многихъ отношеніяхъ несходныхъ съ Россіей. Такія нормы, какъ не основанныя на изученіи реальныхъ условій данной страны, могли бы оказаться крайне стѣснительными, а въ иныхъ случаяхъ и совершенно непригодными.

Въ виду сказаннаго, соглашаясь съ мнѣніемъ коммиссіи 1907 года, Медицинскій Совѣтъ предложилъ нормы общаго характера, такъ сказать, директивы, на основаніи которыхъ могли бы издаваться городскими и земскими общественными учрежденіями мѣстныя обязательныя постановленія, которыя и должны принимать во вниманіе всѣ мѣстныя условія и особенности.

Слѣдовательно, задачей мѣстныхъ обязательныхъ постановленій является детальная формулировка или количественная нормировка качества сточныхъ водъ и условій ихъ спуска въ общественные водоемы, т. е. индивидуализація общихъ требованій Медицинскаго Совѣта. Детализируя требованія Медицинскаго Совѣта, мѣстныя обязательныя постановленія не въ правѣ, однако, игнорировать отдѣльные §§ тре-

бованій Медицинскаго Совѣта, признавая ихъ якобы излишними, превышать установленные Медицинскимъ Совѣтомъ предѣлы или становиться въ явное противорѣчіе съ требованіями Медицинскаго Совѣта по существу.

Компетенція по надзору за выполненіемъ требованій по очисткѣ сточныхъ водъ и контроль за чистотой водоема возлагается на лицъ врачебно-санитарной службы правительственныхъ и общественныхъ городскихъ и земскихъ управленій, вѣдомствъ и учрежденій. Въ виду необходимости производить нѣкоторые анализы и изслѣдованія означеннымъ лицамъ должны быть предоставлены средства на оборудованіе хотя-бы небольшихъ санитарныхъ лабораторій.

Санитарныя требованія, которымъ должны удовлетворять сточныя воды, спускаемыя въ общественныя водоемы, установленныя Медицинскимъ Совѣтомъ М. В. Д. въ 1910 г.

(Циркуляръ 4 Декабря 1911 г., въ отмѣну пункта «а» циркуляра, изданнаго 5 марта 1908 г. за № 222).

§ 1. Сточныя воды не должны содержать ядовитыхъ веществъ.

§ 2. Сточныя воды больницъ съ заразными больными, больничныхъ отдѣленій и санаторій для заразныхъ больныхъ, а также и сточныя воды нѣкоторыхъ спеціальныхъ промышленныхъ заведеній (кожевенные заводы, шерстомойни, тряпкомойни и т. п.) должны быть освобождены отъ заразныхъ началъ.

§ 3. Сточныя воды не должны содержать взвѣшанныхъ веществъ болѣе опредѣленнаго предѣла, устанавливаемаго въ зависимости отъ мѣстныхъ условій, но, во всякомъ случаѣ, не свыше 40 миллиграмовъ на 1 литръ воды.

§ 4. Температура сточныхъ водъ при впаденіи ихъ въ общественные водоемы не должна превышать 30—40° Ц. (24—32° Р.) въ зависимости отъ мѣстныхъ условій.

§ 5. Сточныя воды не должны имѣть рѣзко выраженной кислой или щелочной реакціи.

§ 6. Сточныя воды не должны имѣть гнилостнаго, фекальнаго или иного опредѣленнаго запаха.

§ 7. Сточныя воды не должны имѣть какой либо опредѣленной окраски, обусловливаемой неполнымъ удаленіемъ красокъ и иныхъ окрашивающихъ воду веществъ, примѣняемыхъ въ различныхъ производствахъ.

Примѣчаніе. Дѣйствіе § 7 не распространяется на натуральную окраску воды того водоема, изъ котораго пользуются водой промышленныя заведенія и населенные пункты.

§ 8. Сточныя воды не должны имѣть ни во время поступленія въ

водоемъ, ни послѣ выемки пробы при стояніи въ сосудѣ пленокъ, состоящихъ изъ жировъ и маселъ животнаго или растительнаго происхожденія и особенно изъ нефти, ея продуктовъ и другихъ углеводородовъ.

§ 9. Сточныя воды ни сами по себѣ, ни при разбавленіи обыкновенной водой не должны загнивать въ закрытомъ сосудѣ въ теченіе недѣли, при температурѣ 20° Ц. (16° Р.).

§ 10. Сточныя воды не должны измѣнять къ худшему въ санитарномъ отношеніи химическій составъ и физическія свойства воды тѣхъ водоемовъ, въ которые онѣ отводятся, и не должны вызывать замѣтныхъ измѣненій въ фаунѣ и флорѣ этихъ водоемовъ.

Въ частности, коммиссіей формулированы отдѣльные §§ въ вышеприведенномъ видѣ на основаніи слѣдующихъ соображеній.

Къ § 1. Въ водоемы запрещается спускать воды, содержащія вредныя вещества, согласно ст. 638 (1666) Уст. Врач. Коммиссія полагаетъ, что даже при хорошо организованномъ санитарномъ надзорѣ разрѣшеніе спуска въ общественные водоемы сточныхъ водъ промышленныхъ заведеній съ опредѣленнымъ, хотя-бы и ничтожнымъ, содержаніемъ какого-либо вреднаго вещества легко могло-бы превратиться въ разрѣшеніе спуска въ водоемъ даннаго вреднаго вещества въ какихъ угодно количествахъ.

Къ § 2. Патогенные микроорганизмы должны разсматриваться, какъ наиболѣе опасные изъ тѣхъ вредныхъ веществъ, которыя запрещаются вышеупомянутой статьей закона.

Къ § 3. Признавая затруднительнымъ точно формулировать этотъ пунктъ общихъ требованій, коммиссія Медицинскаго Совѣта предоставляетъ точную нормировку его мѣстнымъ обязательнымъ постановленіямъ, указывая лишь высшій предѣлъ содержанія взвѣшенныхъ веществъ. Въ случаѣ возможности, желательно этотъ предѣлъ установить ниже, напримѣръ, по примѣру Московской Біологической коммиссіи, которая устанавливаетъ его въ 6—40 миллиграммовъ, или иностранныхъ проектовъ, допускающихъ не свыше 30 ти миллиграммовъ ни литръ.

Къ § 4. Коммиссія полагала необходимымъ установить какой-либо опредѣленный предѣлъ температуры, спускаемыхъ въ водоемъ сточныхъ водъ. Сточныя воды съ высокой температурой, умерщвляя животные и растительные организмы, играющіе огромную роль въ питаніи воднаго населенія и въ самоочищеніи водоемовъ, способствовали-бы тѣмъ самымъ загрязненію воды ихъ. Въ водоемахъ небольшихъ размѣровъ такія воды въ состояніи даже повысить температуру воды водоема, вслѣдствіе чего усиливаются процессы разложенія въ осѣвшихъ на дно органическихъ веществахъ. Если техническія правила устанавливаютъ предѣлъ температуры для сточныхъ водъ въ 40° Ц., то, тѣмъ болѣе, этого предѣла не должны превышать правила

санитарныя. Если мѣстныя условія позволяютъ,—норму эту слѣдуетъ значительно понизить.

Къ § 5. Кислая или щелочная реакція свидѣтельствуетъ о присутствіи въ водѣ кислотъ или щелочей или о ненормальныхъ процессахъ въ ней. Оставляя въ сторонѣ всѣ сомнительные случаи, коммисія предписываетъ руководиться «рѣзко выраженной» реакціей въ виду того, что послѣдній терминъ точно установился, какъ въ санитарныхъ лабораторіяхъ, такъ и въ санитарной практикѣ, причемъ мѣстные органы въ развитіе этого параграфа могутъ въ случаѣ нужды точно опредѣлить степень кислотности и щелочности.

Къ § 6. Сточныя воды, хорошо очищенныя не должны имѣть опредѣленнаго запаха; причемъ подъ терминомъ «опредѣленный запахъ» не должно разумѣть запахъ землистый, затхлый (moderig) и т. п. въ сущности, неопредѣленные запахи.

Къ § 7. Красящія вещества для естественныхъ водъ являются веществами чуждыми и присутствіе ихъ въ водѣ явно нарушаетъ химическій составъ и физическія свойства воды водоема, что не допускается и другими пунктами требованій Медицинскаго Совѣта. Само собою разумѣется, это требованіе не можетъ распространяться на натуральную, напримѣръ, гуминовую окраску воды того водоема, изъ котораго пользуются водой промышленныя заведенія и населенные пункты.

Къ § 9. Весьма важно испытать способность сточной воды къ загниванію не только въ цѣльномъ, но и въ разбавленномъ видѣ, такъ какъ извѣстно, что нѣкоторыя сточныя воды не загниваютъ ни сами по себѣ, ни послѣ химической очистки, но при разбавленіи ихъ водою легко подвергаются загниванію, что особенно важно въ данномъ случаѣ, въ виду того, что сточная вода разбавляется, попадая въ водоемъ. Въ виду сказаннаго, испытаніе на загниваемость должно производиться всегда одновременно съ цѣльной водой и съ водой разбавленной, напримѣръ, 1 : 1; 1 : 3; 1 : 5. Температура испытанія установлена въ 16° Р., то есть комнатная, чтобы избѣжать необходимости въ термостатѣ, въ которомъ это испытаніе можно было бы вести при болѣе высокой температурѣ и въ теченіе болѣе короткаго срока (напримѣръ, 5 сутокъ при 30° Ц., или 24° Р.).

Къ § 10. Нерѣдко въ теоріи предполагается, а иногда на практикѣ берется за основаніе для сужденія соотношеніе между количествомъ впускаемой сточной жидкости и количествомъ протекающей въ водоемѣ воды. Коммиссія признаетъ такой методъ контроля нецѣлесообразнымъ и непримѣнимымъ въ виду его недостаточной научной обоснованности, сложности и измѣняемости количества воды въ водоемахъ по временамъ года и другимъ условіямъ. Вмѣсто такого чисто техническаго расчета коммиссіей (въ § 10) устанавливается методъ

дѣйствительнаго контроля за состояніемъ водоема требованіемъ, чтобы вода водоема послѣ спуска въ нее сточныхъ водъ не измѣнялась къ худшему по своему химическому составу, физическимъ и біологическимъ свойствамъ. Измѣненіе къ худшему въ указанныхъ отношеніяхъ воды показываетъ, что наступилъ моментъ, когда самоочищеніе водоема уже пріостановилось и загрязненіе его начинаетъ прогрессировать. Если-же установить только количественный принципъ соотношенія жидкостей (коэффиціентъ разведенія), то таковой моментъ можно было-бы пропустить и загрязненіе водоема вслѣдствіе этого продолжало-бы совершаться безпрепятственно. Такъ какъ данный § 10 требованій сосредоточиваетъ вниманіе санитарнаго надзора на водоемѣ, то въ него введенъ также біологическій контроль, то есть наблюденіе за фауной и флорой водоема. Болѣзнь или исчезновеніе рыбъ и другихъ животныхъ, обитающихъ въ водоемѣ, а также измѣненіе флоры его, напримѣръ, гибель существующихъ растительныхъ формъ и развитіе какихъ-либо новыхъ, свойственныхъ обыкновенно загрязненной водѣ, все это свидѣтельствуетъ о необходимости быстрыхъ и рѣшительныхъ мѣръ по огражденію водоема отъ загрязненія или отъ введенія въ него вредныхъ веществъ.

Нѣкоторыя земства, напр., С.-Петербургское и друг., а также и города, напр., Тверь, издали обязательныя постановленія для охраны питьевыхъ водъ отъ загрязненія и ввели въ нихъ требованія Медицинскаго Совѣта. Со стороны промышленниковъ эти требованія, какъ и слѣдовало ожидать, встрѣтили энергичный протестъ и попытку отмѣнить ихъ.

Попытка эта пока увѣнчалась только нѣкоторымъ успѣхомъ: министерство торговли и промышленности въ видахъ защиты интересовъ промышленниковъ образовало особые комитеты по изученію мѣстныхъ условій и наилучшихъ способовъ очистки фабричныхъ сточныхъ водъ, а въ дѣйствительности съ цѣлью парализовать требованія санитарнаго надзора, которыя онъ, на основаніи обязательныхъ постановленій, долженъ предъявлять къ промышленникамъ по отношенію очистки сточныхъ водъ при ихъ спускѣ въ общественные водоемы.

Но совершенно неожиданнымъ явился протестъ противъ требованій Медицинскаго Совѣта со стороны Московскаго общественнаго управленія, которое, какъ это видно изъ представленныхъ имъ въ Медицинскій совѣтъ данныхъ и изъ приводимыхъ ниже требованій, независимо отъ Медицинскаго Совѣта издало весьма сходныя, почти тождественныя нормы къ сточнымъ водамъ, спускаемымъ въ городскіе стоки съ частныхъ владѣній; эти нормы несомнѣнно строже правительственныхъ, такъ какъ частныя сточныя воды изъ городскихъ сточныхъ каналовъ вѣроятно, поступятъ еще для окончательной очистки на поля орошенія, а не непосредственно въ общественный водоемъ.

Требованія московской комиссіи по испытанію біологическаго способа очистки сточныхъ водъ.

1. Степень прозрачности воды должна быть не менѣе 5 сант.

2. Вода не должна имѣть гнилостнаго, фекальнаго или прокислаго запаха; допускается лишь землистый или слабый неопредѣленный, но не противный запахъ.

3. Вода, взболтанная въ теченіе 30 секундъ въ стклянкѣ, наполненной до половины (какъ это дѣлается при опредѣленіи жесткости мыльной пробой), не должна имѣть устойчивой сплошной пѣны, держащейся долѣе 3-хъ секундъ [1]).

4. Взвѣшенныхъ веществъ, высушенныхъ при 100° Ц. должно содержаться не болѣе 50 мгр. на 1 литръ воды.

5. Вода не должна содержать вредныхъ для здоровья металловъ и металлоидовъ (мѣдь, мышьякъ, сурьма, свинецъ, свободный хлоръ и др.).

6. Вода не должна загнивать при храненіи въ теченіе 7 дней при обыкновенной комнатной температурѣ въ наполненной почти до пробки стклянкѣ.

Контроль надъ качествомъ воды, предназначаемой къ спуску въ городскіе водостоки, производится двоякимъ способомъ.

1) Предварительный, производимый болѣе или менѣе часто на мѣстѣ дѣйствія очистительныхъ сооруженій, состоитъ изъ опредѣленія: а) Степени прозрачности воды (опредѣляется въ стекляныхъ цилиндрахъ діаметромъ въ 10—12 сантиметр.—для участія въ опредѣленіи бинокулярнаго зрѣнія—при разсѣянномъ дневномъ свѣтѣ, пользуясь шрифтомъ № 1 таблицы Снеллена). б) Запаха (въ опредѣленіи запаха желательно участіе нѣсколькихъ лицъ для безпристрастнаго рѣшенія вопроса). в) Устойчивости пѣны. г) Сѣроводорода (качественно,—сухой свинцовой бумажкой, опущенной въ горлышко стклянки съ водой и не касающейся воды).

2) Періодически повторяющійся лабораторный анализъ для выясненія не только пригодности воды къ спуску въ водостоки, но и для опредѣленія времени созрѣванія фильтровъ, при чемъ производится болѣе или менѣе подробный анализъ. Въ правилахъ канализованія сдѣлано одно добавленіе, не вошедшее въ нормы, а именно: въ случаѣ появленія эпидемическихъ заболѣваній въ данномъ владѣніи, вода, спускаемая въ водостоки, должна быть дезинфецирована (если окажется невозможнымъ производить дезинфекцію у постели больного); съ этою цѣлью очистительныя приспособленія должны имѣть запасные бассейны для дезинфекціи жидкости.

---

[1]) Этому признаку при оцѣнкѣ воды придается лишь второстепенное, относительное значеніе вмѣстѣ съ другими отрицательными качествами.

Приведемъ также для сравненія требованія къ очисткѣ сточныхъ водъ, выработанныя въ другихъ странахъ.

Нормы, которымъ должны удовлетворять сточныя воды, спускаемыя въ общественныя водоемы, установленныя Англійской Королевской Комиссіей.

Англійская Королевская Комиссія считаетъ очистку сточныхъ водъ удовлетворительной.

1) Когда сточная вода содержитъ не болѣе 30 мгр. взвѣшенныхъ веществъ (20 мгр. органическихъ и 10 неорганическихъ).

2) Когда фильтрованная черезъ бумажный фильтръ сточная вода, налитая въ закупоренную стклянку, отнимаетъ отъ марганцево-калiевой соли послѣ храненія въ теченіе 4 часовъ при 30° Ц. столько же кислорода, сколько и до этой пробы.

3) Когда сточная вода при храненіи въ термостатѣ при 30° Ц. черезъ 7 сутокъ не пахнетъ сѣроводородомъ или амміакомъ,

и 4) Когда она не содержитъ веществъ ядовитыхъ для людей, животныхъ и растеній.

Въ Германіи пользуются данными, выработанными Дунбаромъ.

Нормы, выработанныя Дунбаромъ и Туммомъ.

Дунбаръ и Туммъ предъявляютъ къ очищеннымъ сточнымъ водамъ слѣдующія требованія.

1. Очисткой должно быть удалено не менѣе 98—99% нерастворимыхъ веществъ, находившихся въ этихъ водахъ до ихъ очистки.

2. Очищенныя воды при стояніи въ теченіе недѣли въ закрытой стклянкѣ при 20° Ц., не должны загнивать и давать реакцію на сѣроводородъ.

3. Окисляемость должна быть понижена очисткой не менѣе, чѣмъ на 60—65%.

4. Въ очищенной, не разбавленной сточной водѣ не должны погибать рыбы, слѣдовательно она должна содержать не менѣе 1 кб. снт. растворенного кислорода и быть свободной отъ вредныхъ для рыбъ веществъ.

Методы изслѣдованія сточныхъ водъ.

Изслѣдованіе сточныхъ водъ производится по тому же плану и, въ большинствѣ случаевъ, съ помощью тѣхъ же методовъ, которые описаны нами для питьевыхъ водъ, поэтому мы опишемъ здѣсь только тѣ способы изслѣдованія, которыя или совершенно не употребляются при анализѣ питьевыхъ водъ или, если и употребляются, то при иныхъ условіяхъ, чѣмъ при анализѣ сточныхъ водъ.

Способъ выемки пробъ сточныхъ водъ заслуживаетъ особеннаго вниманія; онъ подробно описанъ въ инструкціи Медицинскаго Совѣта (см. приложеніе въ концѣ книги).

Для анализа необходимо отъ 2 до 6 литровъ сточной воды, смотря по подробности анализа. Для анализовъ газовъ берутся отдѣльныя пробы и часть необходимыхъ манипуляцій съ ними дѣлается на мѣстѣ взятія пробъ.

Обычный анализъ сточныхъ водъ ограничивается опредѣленіемъ: физическихъ свойствъ, реакціи, окисляемости по Кубелю и Шульцу, взвѣшенныхъ веществъ, сухого (плотнаго) остатка, потери при прокаливаніи, амміака (минеральнаго и бѣлковаго), азотистой, азотной кислоты, органическаго азота, связаннаго хлора, сѣроводорода и органическихъ веществъ по англійскимъ способамъ; въ нѣкоторыхъ случаяхъ опредѣляютъ органическій углеродъ и газы.

При рѣшеніи вопросовъ о загрязненіи питьевыхъ водъ въ нѣкоторыхъ случаяхъ необходимо направить анализъ на специфическія загрязняющія вещества, свойственныя данному производству.

Анализъ сточныхъ водъ производится, по возможности, тотчасъ же по взятіи пробы. Если этого сдѣлать нельзя, то къ нимъ до перевозки въ лабораторію прибавляютъ консервирующія вещества:

а) На 1 литръ профильтрованной сточной воды прибавляютъ 2 кб. снт. 25% H_2SO_4. Эта порція идетъ

для опредѣленія органическаго азота,
» » амміака,
» » окисляемости,
» » органическаго углерода.

б) На 1 литръ нефильтрованной сточной воды прибавляютъ 2 кб. снт. хлороформа. Эта порція пригодна

для опредѣленія плотнаго осадка,
» » взвѣшенныхъ веществъ,
» » азотной кислоты,
» » азотистой кислоты
» » хлора.

в) Еще литръ нефильтрованной сточной воды оставляютъ стоять въ закрытомъ сосудѣ въ теченіи 1 недѣли для пробы на загниваемость (не фильтровать!).

Физическія свойства воды.

Цвѣтъ и внѣшній видъ воды.

Нефильтрованная, взболтанная вода изслѣдуется при падающемъ свѣтѣ и характеризуется словами: прозрачна опалесцируетъ, мутно-

вата, мутна, сильно мутна. Затѣмъ изслѣдуютъ цвѣтъ той же воды, профильтрованной въ небольшой цилиндръ бѣлаго стекла при отраженномъ свѣтѣ.

Запахъ.

100 кб. снт. воды наливаютъ въ длинногорлую колбу, закупориваютъ пробкой и взбалтываютъ. Различаютъ запахъ: землистый, илистый, гнилой, фекальный, сѣроводородный. Для опредѣленія другихъ запаховъ водъ, содержащихъ сѣроводородъ, изслѣдуютъ по удаленіи сѣроводорода избыткомъ раствора мѣднаго купороса при сильномъ взбалтываніи.

Прозрачность.

Хорошо взболтанную воду наливаютъ въ стеклянный цилиндръ съ дѣленіями и съ краномъ внизу. Подъ цилиндръ ставятъ пробный шрифтъ 1 Снеллена и выливаютъ постепенно воду до тѣхъ поръ, пока отдѣльныя буквы шрифта не будутъ совершенно ясно видимы. Высота оставшейся воды въ сантиметрахъ выражаетъ степень прозрачности испытуемой воды.

Осадокъ.

Осадокъ можетъ быть мелкій, комкообразный, зернистый, клочковатый, слизистый; отмѣчаютъ цвѣтъ осадка. Объемъ осадка опредѣляютъ въ высокомъ цилиндрѣ (60 × 2), въ который наливаютъ 50 кб. снт. изслѣдуемой воды и записываютъ высоту осадка по истеченіи 10 минутъ. Результаты выражаются въ миллиметрахъ на метръ высоты воды.

Способность сточныхъ водъ къ разложенію и загниванію.

1. Проба на образованіе сѣроводорода.

По указаніямъ Тумма, 1 литръ нефильтрованной воды ставятъ на одну недѣлю въ стеклянномъ закрытомъ сосудѣ, въ темномъ мѣстѣ, при комнатной температурѣ. Если вода за этотъ срокъ не загниваетъ, не издаетъ противнаго запаха вообще и въ частности не пахнетъ сѣроводородомъ, то признается удовлетворительной. Сѣроводородъ обыкновенно можно открыть обоняніемъ, но не всегда, такъ какъ его могутъ маскировать другія пахучія вещества. Вслѣдствіе этого необходимо сдѣлать испытаніе на сѣроводородъ: а) бумажкой, смоченной щелочнымъ растворомъ уксуснокислаго свинца. Отъ сѣроводорода бумажка бурѣетъ или чернѣетъ. Очень малыя количества сѣроводорода

не могутъ быть открыты этимъ способомъ; однако для практическихъ цѣлей чувствительность этого способа вполнѣ достаточна и б) болѣе чувствительнымъ реактивомъ Каро слѣдующимъ образомъ.

Принципъ. Въ кисломъ растворѣ въ присутствіи сѣроводорода хлорное желѣзо образуетъ изъ пара-амидо-диметиланилина синюю краску—метиленовую синку (реакція Каро).

Реактивы. Реактивъ Каро: 1 грм. пара-амидо-диметиланилина растворяютъ въ 300 кб. снт. соляной кислоты у. в. 1,19 и въ этотъ растворъ прибавляютъ 100 кб. снт. 1% раствора хлорнаго желѣза (Fe_2Cl_6). Прозрачную смѣсь сохраняютъ въ темномъ мѣстѣ и въ коричневой стклянкѣ.

Ходъ опредѣленія. Къ 10 кб. снт. изслѣдуемой воды прибавляютъ 3 кб. снт. реактива Каро, взбалтываютъ. Въ присутствіи сѣроводорода, смѣсь дѣлается синей.

2. Проба съ метиленовой синкой.

Спитта и Вельдеръ предложили прибавлять къ изслѣдуемой сточной водѣ краску метиленовую синку (метиленблау), которая обладаетъ способностью весьма легко возстановляться и при этомъ обезцвѣчивается.

Ходъ опредѣленія. Отмѣриваютъ въ стклянку 50 кб. снт. изслѣдуемой воды и къ ней прибавляютъ 0,3 кб. снт. $^1/_2$% раствора метиленовой синки и ставятъ въ термостатъ при 37° Ц. на опредѣленный срокъ. Если при описанныхъ условіяхъ сточная вода въ теченіе 6 часовъ сохранитъ синюю окраску, это означаетъ, что гніеніе съ образованіемъ сѣроводорода въ такой водѣ не наступитъ и въ продолженіе нѣсколькихъ дней.

3. Іодная проба.

Принципъ. Бонжанъ (1908) предложилъ опредѣлять загниваемость воды по количеству поглощаемаго ею іода, который связывается сѣроводородомъ, сѣрнистой кислотой и нѣкоторыми органическими соединеніями. Результатъ выражается въ миллиграммахъ сѣроводорода на литръ воды.

Реактивы. 1) Растворъ іода въ іодистомъ каліи, содержащій 0,747 грм. іода на литръ; 1 кб. снт. его = 0,1 мгр. сѣроводорода (H_2S).

2) Соотвѣтствующій растворъ сѣрноватисто-натровой соли и

3) Крахмальный клейстеръ.

Ходъ опредѣленія. Къ 100 кб. снт. сточной воды прибавляютъ 10 кб. снт. іоднаго раствора (1); даютъ стоять 10 мин. и невошедшій въ реакцію іодъ обратно титруютъ сѣрноватисто-натровой

солью въ присутствіи крахмальнаго клейстера до исчезновенія синей окраски.

Примѣръ. 100 кб. снт. сточной жидкости связали 6 кб. снт. іоднаго раствора, что соотвѣтствуетъ $6 \times 0{,}1 \times 10 = 6$ мгр. H_2S въ литрѣ.

Англійскіе способы опредѣленія органическихъ веществъ въ сточныхъ водахъ.

Англійскіе авторы (Скуддеръ, Фоулеръ и др.) предложили три спеціальныхъ пріема для опредѣленія органическихъ веществъ въ сточныхъ водахъ съ цѣлью характеризовать ихъ лучше, чѣмъ это позволяютъ сдѣлать опредѣленія органическихъ веществъ по Кубелю и по Шульцу. Два изъ этихъ пріема извѣстны подъ названіями: «четырехчасовой пробы (Four Hours Oxygen Absorption Test) и трехминутной пробы (Three Minutes Oxygen Absorption Test) на поглощеніе кислорода» и назначены для измѣренія органическихъ веществъ въ сточной водѣ по количеству кислорода, которое эти вещества способны отнимать отъ марганцево-каліевой соли при обыкновенной, комнатной температурѣ въ присутствіи сѣрной кислоты въ теченіе четырехъ часовъ или трехъ минутъ послѣ прибавленія къ водѣ марганцево-каліевой соли. Такимъ образомъ съ помощью этихъ пробъ, въ сущности, опредѣляется сила возстановляющей (редукціонной) способности воды при обыкновенной температурѣ.

Кромѣ того выработанъ еще одинъ пріемъ, съ помощью котораго можно сравнивать редукціонную способность свѣжей сточной воды и той же воды послѣ храненія ея въ термостатѣ въ теченіе нѣсколькихъ дней; при чемъ въ томъ и другомъ случаѣ опредѣленія дѣлаются по трехминутному способу (Incubator Test).

Хотя англійскія пробы общеприняты (Англійская Комиссія, Дунбаръ, Кальметъ и др.), онѣ даютъ еще меньшее представленіе о количествѣ органическихъ веществъ, чѣмъ опредѣленія по способу Кубеля и Шульца.

Четырехчасовая проба по Фоулеру.

Принципъ. Сточная вода въ присутствіи свободной сѣрной кислоты уже при обыкновенной температурѣ способна отнимать отъ минеральнаго хамелеона кислородъ и возстановлять его до низшихъ ступеней окисленія марганца. При этомъ происходитъ окисленіе части органическихъ веществъ воды, а также всѣхъ, способныхъ къ окисленію неорганическихъ соединеній (закиси желѣза, сѣроводорода, сѣрнистой и азотистой кислотъ и друг.). Съ другой стороны, при этой пробѣ остаются неопредѣленными многія органическія вещества, которыя окисляются хамелеономъ только при кипяченіи, т. е. при условіяхъ

опредѣленія окисляемости воды по Кубелю, или по Шульцу. При прочихъ равныхъ условіяхъ, возстановляющая сила сточной воды будетъ тѣмъ больше, чѣмъ дольше она была въ соприкосновеніи съ марганцево-каліевой солью и чѣмъ выше была температура, при которой происходило дѣйствіе окислителя на сточную воду.

Неразложившаяся марганцево-каліевая соль разрушается іодистымъ каліемъ, при чемъ выдѣляются изъ іодистаго калія эквивалентныя кислороду количества свободнаго іода, который и опредѣляется сѣрноватисто-натровой солью.

Реакція идетъ точно по слѣдующимъ равенствамъ:

1) $2\,KMnO_4 + 10\,KJ + 8\,H_2SO_4 = 10\,J + 2\,MnSO_4 + 6\,K_2SO_4 + 8\,H_2O$

2) $10\,J + 10\,Na_2S_2O_3 = 5\,Na_2S_4O_6 + 10\,NaJ$

Слѣдовательно:

$$2\,KMnO_4 = 5\,O = 10\,J = 10\,Na_2S_2O_3$$

$$2 \times 158 = 5 \times 16 = 10 \times 126{,}97 = 10 \times 248$$

Отсюда:

$$O = 2\,J = 2\,Na_2S_2O_3 = {}^2/_5\,KMnO_4$$

$$16 = 253{,}94 = 496; = 63{,}2,$$

Слѣдовательно 0,1 мгр. кислорода = 1,586 мгр. іода = 3,1 сѣрноватистокислаго натра = 0,395 марганцево-каліевой соли.

Реактивы. 1. Растворъ содержащій 0,395 грм. марганцево-каліевой соли въ литрѣ дестиллированной воды; 1 кб. снт. этого раствора въ присутствіи кислоты отдаетъ 0,1 мгр. кислорода. До растворенія навѣски дестиллированная вода слегка окрашивается розовый цвѣтъ каплей слабаго раствора марганцево-каліевой соли.

2. Сѣрная кислота 25%.

3. Растворъ сѣрноватисто-натровой соли, содержащій 7 грм. этой соли въ литрѣ; 1 кубическій снт. такого раствора приблизителвно соотвѣтствуетъ 2 кб. снт. раствора марганцево-каліевой соли вышеуказаннаго титра.

4. Растворъ іодистаго калія 10%.

5. Крахмальный клейстеръ 1%.

Установка титра сѣрноватисто-натровой соли по марганцево-каліевой соли. Въ стклянку съ притертой пробкой точно отмѣриваютъ:

70 кб. снт. дестиллированной воды,

10 кб. снт. 25% сѣрной кислоты,

50 кб. снт. марганцево-каліевой соли указаннаго титра и прибавляютъ столько капель 10% іодистаго калія, сколько необходимо для полнаго разложенія марганцево-каліевой соли, что замѣчается по исчезновенію розовой окраски и по окраскѣ въ буро-желтый цвѣтъ отъ выдѣлившагося іода.

Выдѣлившійся іодъ затѣмъ титруютъ по общимъ правиламъ сѣрноватисто-натровой солью съ прибавленіемъ въ концѣ титрованія нѣсколькихъ капель крахмальнаго клейстера до исчезновенія синей окраски. Въ случаѣ надобности, растворъ сѣрноватисто-натровой соли разводятъ такимъ образомъ, чтобы 25 кб. снт. его точно соотвѣтствовали 50 кб. снт. раствора марганцево-каліевой соли; тогда 1 кб. снт. раствора сѣрноватисто-натровой соли соотвѣтствуетъ 0,24 мгр. кислорода.

Ходъ опредѣленія. Въ стклянку съ притертой пробкой наливаютъ: 70 кб. снт. нефильтрованной сточной воды, 10 кб. снт. 25% сѣрной кислоты и 50 кб. снт. титрованнаго раствора марганцево-каліевой соли, и оставляютъ стоять при комнатной температурѣ въ теченіе четырехъ часовъ, встряхивая время отъ времени. Если до истеченія этого срока жидкость обезцвѣтится, необходимо опытъ повторить съ тѣмъ же объемомъ воды, но съ двойными объемами марганцево-каліевой соли и сѣрной кислоты. Менѣе точный пріемъ состоитъ въ томъ, что, замѣтивъ быстрое поблѣдненіе содержимаго стклянки, въ нее изъ бюретки вливаютъ еще 10 кб. снт. сѣрной кислоты и 50 кб. снт. марганцево-каліевой соли.

По истеченіи четырехъ часовъ, для разложенія оставшейся невозстановленной марганцево-каліевой соли, прибавляютъ столько капель іодистаго калія, чтобы жидкость изъ розоватой превратилась въ желтую, и выдѣлившійся іодъ въ присутствіи крахмальнаго клейстера опредѣляютъ сѣрноватисто-натровой солью.

Примѣръ. Допустимъ, что при установкѣ титра на 50 кб. снт. марганцево-каліевой соли израсходовано 27,7 кб. снт. сѣрноватисто-натровой соли (а не 25 кб. снт.), и на 70 кб. снт. изслѣдуемой сточной воды послѣ четырехчасового соприкосновенія ея съ хамелеономъ пошло 24 кб. снт. Находимъ отношеніе 50 кб. снт. $KMnO_4$ къ 27,7 кб. снт. $Na_2S_2O_3 = 1,8$. Умножая на этотъ факторъ израсходованный при опредѣленіи объемъ сѣрноватисто-натровой соли, т. е 24 кб. снт., получимъ 43,2 кб. снт. раствора марганцево-каліевой соли. Вычитая изъ 50 кб. снт. марганцево-каліевой соли, прилитыхъ къ сточной водѣ въ началѣ опыта, 43,2 кб. снт., получаемъ разницу въ 6,8 кб. снт. марганцево-каліевой соли; этотъ объемъ марганцевой соли былъ возстановленъ 70-ю кб. снт. сточной воды во время опыта; перечисляемъ его въ миллиграммы кислорода и на литръ воды:

$$\frac{6,8 \times 0,1 \times 1000}{70} = 9,7 \text{ мгр. кислорода на литръ сточной воды.}$$

Способъ можно сдѣлать нѣсколько точнѣе, если растворъ марганцево-каліевой соли установить по щавелевой кислотѣ, какъ при опредѣленіи «окисляемости».

Трехминутная проба.

Эта проба производится такъ же, какъ и четырехчасовая, но съ тою разницей, что, послѣ прибавленія указанныхъ выше реактивовъ, смѣсь оставляютъ при комнатной температурѣ только три минуты; по истеченіи трехъ минутъ прибавляютъ іодистаго калія и опредѣляютъ по предыдущему выдѣлившійся іодъ.

Проба въ термостатѣ при 26° Ц.

Принципъ. Проба основана на сравненіи возстанавливающей способности сточной воды въ свѣжемъ состояніи и послѣ того, какъ вода простояла въ термостатѣ въ теченіе нѣсколькихъ дней.

Реактивы. Реактивы тѣ же, что и при предыдущихъ двухъ пробахъ.

Ходъ опредѣленія. Въ стклянку, точно отмѣривъ, наливаютъ 70 кб. снт. изслѣдуемой сточной воды, приливаютъ вышеуказанныя количества сѣрной кислоты и марганцевой соли и при комнатной температурѣ оставляютъ стоять въ теченіе трехъ минутъ; затѣмъ опредѣляютъ неразложившійся хамелеонъ, послѣ прибавленія іодистаго калія, по количеству выдѣлившагося іода. Въ другую стклянку до-полна наливаютъ одновременно съ первой вторую порцію сточной воды, затыкаютъ пробкой и ставятъ въ термостатъ при 26° Ц. на 6—7 дней. По истеченіи этого срока отмѣриваютъ 70 кб. снт. стоявшей въ термостатѣ сточной воды въ другую стклянку, въ которую предварительно уже были налиты: 10 кб. снт. сѣрной кислоты и 50 кб. снт. титрованнаго раствора марганцево-каліевой соли, и по истеченіи трехъ минутъ прибавляютъ іодистаго калія и титруютъ выдѣлившійся іодъ.

Настоящая (манчестерская) проба преслѣдуетъ тѣ же цѣли, что и опредѣленіе коэффиціента измѣняемости кислорода въ питьевыхъ водахъ по способу Леви и Спитты, но судитъ о способности воды загнивать не по уменьшенію растворенного въ сточной жидкости кислорода (котораго тамъ можетъ и не быть), а по количеству кислорода, отнятаго отъ марганцево-каліевой соли образовавшимися при храненіи въ термостатѣ возстановляющими веществами.

Опредѣленіе органическихъ веществъ по Кубелю.

Вслѣдствіе содержанія значительныхъ количествъ органическихъ веществъ, при опредѣленіи ихъ сточныя воды сильно разводятъ дестиллированной водой, освобожденной отъ органическихъ веществъ двойной перегонкой (обыкновенно берутъ 10 кб. снт. профильтрованной

сточной и 90 кб. снт. дестиллированной воды) и для болѣе спокойнаго кипѣнія прибавляется нѣсколько кусочковъ прокаленной пемзы.

Титръ марганцево-каліевой соли устанавливается обычнымъ путемъ (стр. 78).

Опредѣленіе органическихъ веществъ по Шульцу.

При изслѣдованіи сточныхъ водъ опредѣленіе окисляемости по Шульцу въ щелочномъ растворѣ обязательно. Для изслѣдованія берется: 5—10 кб. снт. фильтрованной сточной воды; 95—90 кб. снт. дестиллированной воды; $^1/_2$ кб. снт. ѣдкаго натра (1 : 1) и 0,1 грм. пемзы.

Самое опредѣленіе производится описаннымъ способомъ (стр. 81).

Минеральный и бѣлковый амміакъ.

Опредѣленіе минеральнаго амміака.

Сточная вода обыкновенно имѣетъ собственную окраску и иногда послѣ фильтрованія остается мутноватой, поэтому амміакъ опредѣляется въ перегонѣ, а не въ самой водѣ. Нерѣдко количество амміачныхъ солей въ сточной водѣ на столько значительно, что его въ перегонѣ можно опредѣлить не только колориметрически, но и титрованіемъ, улавливая амміакъ въ титрованную сѣрную кислоту.

Ходъ опредѣленія. Отмѣриваютъ 250 кб. снт. фильтрованной сточной жидкости, сохраняемой съ сѣрной кислотой, въ перегонную колбу, прибавляютъ 1 грм. магнезіи (MgO), нѣсколько кусочковъ пемзы, соединяютъ съ холодильникомъ и начинаютъ перегонять, улавливая перегонъ въ 20 кб. снт. $^1/_{10}$ норм. сѣрной кислоты. Оставшуюся свободной сѣрную кислоту обратно титруютъ $^1/_{10}$ норм. ѣдкимъ натромъ. Перегоняютъ ровно 100 кб. снт.; 1 кб. снт. $^1/_{10}$ норм. сѣрной кислоты равняется 1,7 мгр. NH_3. Ср. стр. 100 и 104.

Опредѣленіе бѣлковаго амміака.

Ходъ опредѣленія. Къ жидкости, оставшейся въ колбѣ послѣ отгона минеральнаго амміака, приливаютъ: 1) 100 кб. снт. свободной отъ амміака дестиллированной воды, затѣмъ 5 грм. марганцево-каліевой соли и прибавляютъ 50 кб. снт. 30% раствора ѣдкаго натра; или 2) Прибавляютъ 50 кб. снт. щелочного раствора хамелеона, приготовленнаго по Ванклинъ-Чапману (Wanklinn-Chapmann): 200 грм. ѣдкаго калія и 8 грм. марганцево-каліевой соли растворяютъ въ $1^1/_2$ литрахъ безамміачной дестиллированной воды и растворъ выпариваютъ до объема 800 кб. снт., сливаютъ сифономъ и доводятъ безамміачной водой до 1000 кб. снт.

Необходимо контрольнымъ опытомъ убѣдиться, что реактивъ не содержитъ амміака.

Затѣмъ вновь отгоняютъ 100 кб. снт. и улавливаютъ въ 20 кб. снт. $^1/_{10}$ норм. сѣрной кислоты, которую обратно титруютъ $^1/_{10}$ норм. ѣдкимъ натромъ и пересчитываютъ на бѣлковый амміакъ.

Опредѣленіе азотистой кислоты по Гриссу.

Въ сточной водѣ азотистая кислота встрѣчается, какъ одинъ изъ продуктовъ окисленія азотъ-содержащихъ органическихъ веществъ. Способъ опредѣленія азотистой кислоты іодно-цинковымъ крахмаломъ, примѣняемый для питьевой воды (стр. 88), здѣсь не пригоденъ вслѣдствіи присутствія въ сточныхъ водахъ соединеній, которыя изъ іодистаго калія выдѣляютъ іодъ, или наоборотъ, поглощаютъ выдѣлившійся іодъ. Поэтому здѣсь примѣняется колориметрическій способъ Грисса, основанный на образованіи красной азокраски (стр. 91).

Въ виду того, что сточныя воды мутны и окрашены, ихъ нужно предварительно обезцвѣтить и освободить отъ мути осажденіемъ уксуснокислымъ свинцомъ и фосфорно-вольфрамовой кислотой (Милославскій).

Реактивы. 1) Смѣсь Грисса. Приготовленіе см. стр. 91.

2) Шаблонный растворъ азотистонатровой соли. Приготовленіе см. стр. 92.

3) $^1/_2$% растворъ фосфорно-вольфрамовой кислоты.

4) $^1/_2$% растворъ уксуснокислаго свинца.

Подготовленіе сточной воды къ анализу. Прежде чѣмъ приступить къ самому опредѣленію, необходимо сточную жидкость обезцвѣтить и освободить отъ веществъ, мѣшающихъ реакціи, напр., сѣроводорода. Берутъ 150 кб. снт. сточной жидкости (нефильтрованной, сохраняемой съ хлороформомъ) и къ ней прибавляютъ 5 кб. снт. раствора фосфорно-вольфрамовой кислоты и 5—10 кб. снт. раствора уксуснокислаго свинца. Образовавшемуся осадку даютъ вполнѣ отстояться и сифономъ сливаютъ прозрачную жидкость; для ускоренія можно осадокъ отфильтровать и опредѣлять азотистую кислоту въ фильтратѣ.

Ходъ опредѣленія. По 100 кб. снт. подготовленной жидкости и шаблоннаго раствора азотистонатровой соли наливаютъ въ геннеровскіе цилиндры, прибавляютъ по 2 кб. снт. смѣси Грисса и черезъ 5—10 минутъ выравниваютъ окраску въ обоихъ цилиндрахъ.

Опредѣленіе азотной кислоты вмѣстѣ съ азотистой.

Способъ Нолля.

Для опредѣленія въ фарфоровой чашкѣ смѣшиваютъ 10 кб. снт. сточной воды съ 20 кб. снт. раствора бруцина (0,25 бруцина въ

100 кб. снт. H_2SO_4 у. в. 1,84) и, давъ постоять $^1/_4$ часа, вливаютъ въ 70 кб. снт дестиллированной воды, предварительно налитой въ геннеровскій цилиндръ. Въ другой цилиндръ наливаютъ 75 кб. снт. дестиллированной воды, 5 кб. снт. шаблоннаго раствора азотистокислаго натра, 20 кб. снт. раствора бруцина; взбалтываютъ оба цилиндра и, по истеченіи 15 мин., выравниваютъ окраску жидкости въ обоихъ цилиндрахъ. Необходимо обращать вниманіе на то,чтобы время взаимодѣйствія между бруциномъ и растворомъ азотной кислоты было совершенно одинаково. Ср. стр. 84.

Способъ Ульша.

Прибавивъ для удаленія амміака ѣдкаго натра, въ фарфоровой чашкѣ выпариваютъ 100—2000 кб. снт. сточной воды до малаго объема, переводятъ затѣмъ въ колбу, имѣющую спеціальную пробку съ трубкой-клапаномъ, вливаютъ 10 кб. снт. сѣрной кислоты (1 : 2), 5 грм. металлическаго желѣза и осторожно нагрѣваютъ въ теченіи 5 мин. а затѣмъ кипятятъ еще 5 мин. Образовавшійся амміакъ перегоняютъ и улавливаютъ въ титрованную сѣрную кислоту (см. Опредѣленіе амміака и органическаго азота стр. 96 и 101).

Англійская комиссія допускаетъ опредѣленіе нитратовъ въ сточной водѣ также колориметрически съ помощью метафенилендіамина, который употребляется для питьевой воды (стр. 89 и 94).

Азотъ.

Общее количество азота.

Для опредѣленія общаго количества, т. е. совмѣстно органическаго и минеральнаго азота берутъ 250 кб. снт. сточной воды и обрабатываютъ ее смѣсью сѣрной и карболовой кислоты по способу Кьельдаля-Іодлбауера. Подробности см. стр. 105.

Органическій азотъ.

1) Органическій азотъ опредѣляется изъ разницы, вычитая изъ общаго количества азота азотъ амміачныхъ солей и азотъ азотистой и азотной кислотъ,

и 2) По способу Кьельдаля (вмѣстѣ съ азотомъ амміачныхъ солей); причемъ азотистая и азотная кислоты предварительно удаляются куслымъ сѣрнокислымъ кали и хлорнымъ желѣзомъ (Fe_2Cl_6); послѣднее образующейся при реакціи сѣрнистой кислотой возстановляется въ хлористое желѣзо ($FeCl_2$).

Ходъ опредѣленія. Берутъ 250 кб. снт. сточной воды, 5 кб. снт. сѣрной кислоты (1 : 3), 0,5 грм. кислаго сѣрнокислаго кали ($KHSO_4$) и 5 капель $10^0/_0$ раствора хлорнаго желѣза и въ колбѣ

Кьельдаля выпариваютъ до объема 50 кб. снт. При этомъ возстановленная азотистая и азотная кислота улетаютъ.

Давъ жидкости охладиться, прибавляютъ въ колбу 20 кб. снт. раствора Кулиша, 0,1 грм. окиси мѣди и 5 капель хлорной платины (10%), разрушаютъ органическія вещества продолжительнымъ кипяченіемъ, пока содержимое колбы (отъ образовавшейся сѣрнокислой мѣди) не сдѣлается свѣтло-зеленымъ. (Подробн. см. стр. 101). Вычитая изъ полученной суммы органическаго и амміачнаго азота азотъ амміачныхъ солей, въ остаткѣ получаютъ азотъ органическій.

Опредѣленіе хлоридовъ.

Вслѣдствіе того, что сточныя воды имѣютъ или щелочную или кислую реакцію, въ нихъ нельзя опредѣлять хлоръ объемнымъ способомъ по Мору, а приходится прибѣгать къ вѣсовому способу или опредѣлять объемнымъ способомъ по Фольгарту.

Вѣсовое опредѣленіе.

Отмѣриваютъ 50—100 кб. снт. профильтрованной сточной воды, и, сильно подкисливъ крѣпкой азотной кислотой, нагрѣваютъ до кипѣнія; если жидкость мутится, ее фильтруютъ, промываютъ осадокъ до исчезновенія реакціи на хлориды и, охладивъ фильтратъ, при постоянномъ помѣшиваніи, приливаютъ азотнокислаго серебра и нагрѣваютъ на водяной банѣ, пока осадокъ не соберется въ крупныя хлопья; затѣмъ осадку хлористаго серебра даютъ отстояться въ темномъ мѣстѣ. Жидкость надъ осадкомъ должна быть совершенно прозрачна и не должна опалесцировать. Осадокъ отфильтровываютъ черезъ фильтръ съ опредѣленнымъ вѣсомъ золы, промываютъ горячей водой до исчезновенія реакціи на серебро, переводятъ осадокъ на часовое стекло, а фильтръ сжигаютъ надъ тиглемъ. Золу фильтра въ тиглѣ смачиваютъ сначала каплей азотной, а затѣмъ соляной кислоты, выпариваютъ до суха на водяной банѣ; затѣмъ переводятъ осадокъ тоже въ тигель, осторожно прокаливаютъ до плавленія, даютъ охладиться въ эксикаторѣ и взвѣшиваютъ. Ср. стр. 130.

Опредѣленіе хлоридовъ по Фольгарту.

Принципъ. Хлориды осаждаютъ избыткомъ азотнокислаго серебра. Если далѣе къ раствору серебра прибавить раствора не содержащихъ хлора желѣзо-аммоніевыхъ квасцовъ и азотной кислоты и затѣмъ прилить роданистой щелочи, то выпадаетъ бѣлое нерастворимое роданистое серебро.

Реакція течетъ по слѣдующимъ уравненіямъ:

$$1)\ NaCl + AgNO_3 = AgCl + NaNO_3$$

$$2)\ AgNO_3 + NH_4CNS = AgCNS + NH_4NO_3$$

$$3)\ 6\,NH_4CNS + \underbrace{[Fe_2(SO_4)_3 + (NH_4)_2SO_4]}_{\text{Желѣзо-аммоніевые квасцы.}} = \underbrace{2\,Fe(CNS)_3}_{\text{Роданистое желѣзо.}} + 4(NH_4)_2SO_4.$$

Какъ только закончится осажденіе серебра, слѣдующая капля раствора роданистой щелочи образуетъ съ квасцами неисчезающую красную окраску (роданистое желѣзо), что̀ служитъ признакомъ конца реакціи.

Реактивы. 1) $^1/_{10}$ норм. растворъ азотнокислаго серебра; получается раствореніемъ 16,99 гр. азотнокислаго серебра въ литрѣ воды.

2) $^1/_{10}$ норм. растворъ роданистаго калія, или аммонія. Такъ, какъ обѣ эти соли гигроскопичны и безъ разложенія не могутъ быть высушены, то для приготовленія растворовъ берутъ ихъ приблизительное количество (около 10 грм. роданистаго калія, или 9 грм. роданистаго аммонія), растворяютъ до литра и устанавливаютъ титръ раствора по $^1/_{10}$ норм. раствору серебра.

3) Растворъ желѣзо-аммоніевыхъ квасцовъ. Къ насыщенному на холоду раствору желѣзо-аммоніевыхъ квасцовъ прибавляютъ азотной кислоты до исчезновенія бурой окраски раствора. Этого индикатора употребляютъ приблизительно одно и тоже количество при всѣхъ титрованіяхъ, а именно, на каждые 100 кб. снт. титруемаго раствора около 1—2 кб. снт. раствора квасцовъ.

Установка титра роданистой соли. 20 кб. снт. раствора серебра вливаютъ въ стаканъ, разбавляютъ приблизительно до 50 кб. снт. водой, прибавляютъ 1 кб. снт. раствора желѣзо-аммоніевыхъ квасцовъ и приливаютъ изъ бюретки растворъ роданистой соли при постоянномъ помѣшиваніи, пока появится неисчезающая розовая окраска жидкости.

Ходъ опредѣленія. 50—100 кб. снт. изслѣдуемой воды наливаютъ въ стаканъ и, при постоянномъ помѣшиваніи, приливаютъ избытокъ $^1/_{10}$ норм. раствора азотнокислаго серебра; нагрѣваютъ до кипѣнія, даютъ образовавшемуся хлористому серебру вполнѣ осѣсть, затѣмъ прибавляютъ 1—2 кб. снт. желѣзо-аммоніевыхъ квасцовъ и не вошедшій въ реакцію избытокъ азотнокислаго серебра титруютъ обратно $^1/_{10}$ норм. растворомъ роданистой соли до появленія неисчезающей въ теченіи 10 минутъ розовой окраски.

Примѣръ. Для изслѣдованія было взято 100 кб. снт. сточной воды и прибавлено 10 кб. снт. $^1/_{10}$ норм. раствора серебра. На обратное титрованіе серебра пошло 4,2 кб. снт. $^1/_{10}$ норм. раствора роданистой щелочи. Отсюда на осажденіе хлора изъ хлористыхъ соединеній было истрачено $10 - 4{,}2 = 5{,}8$ кб. снт. раствора серебра.

1 кб. сант. $^1/_{10}$ норм. раствора серебра = 3,55 мгр. хлора
5,8 » » » » » = 3,55 × 5,8 =
= 20,59 мгр. хлора.

Въ 100 кб. снт. воды содержится 20,59 мгр. хлора, а въ 1 литрѣ 205,9 мгр. хлора.

Вѣсовое опредѣленіе фосфорной кислоты въ видѣ пиро-фосфорнокислаго магнія послѣ осажденія въ видѣ фосфорно-молибденовокислаго аммонія.

Принципъ метода. Если къ раствору фосфорнокислыхъ солей прибавить азотнокислаго аммонія, достаточно азотной кислоты и небольшой избытокъ молибденовокислаго аммонія, то вся фосфорная кислота при нагрѣваніи до начинающагося кипѣнія тотчасъ осаждается въ видѣ желтаго осадка фосфорно-молибденовокислаго аммонія, который имѣетъ слѣдующій составъ:

$$(NH_4)_3PO \,.\, 12\,MoO_3 \,.\, 2\,HNO_3 \,.\, H_2O$$

и содержитъ всегда, при достаточномъ количествѣ молибденовой кислоты, на 1 молекулу фосфорнаго ангидрода (P_2O_5) 24 молекулы молибденовой кислоты (MoO_3). Этотъ осадокъ растворяется въ амміакѣ и полученный растворъ вновь осаждается магнезіальной смѣсью. При этомъ фосфорная кислота выпадаетъ въ видѣ двойной фосфорнокислой аммоніево-магнезіальной соли (NH_4MgPO_4), которая опредѣляется послѣ прокаливанія въ формѣ пиро-фосфорнокислой магнезіальной соли ($Mg_2P_2O_7$) согласно указаніямъ, даннымъ при опредѣленіи солей магнезіи (стр. 118).

Слѣдуетъ замѣтить, что растворы, въ которыхъ опредѣляется фосфорная кислота по данному способу, не должны содержать кремневой кислоты и органическихъ веществъ; лучше, чтобы также не было и хлоридовъ; напротивъ, въ немъ долженъ быть большой избытокъ азотной кислоты, а именно для осажденія 1 грм. P_2O_5 необходимо 11,6 грм. HNO_3; избытокъ азотной кислоты до 35,5 грм. не оказываетъ никакого вреднаго дѣйствія. Прибавленіе азотнокислаго аммонія благопріятствуетъ образованію осадка и абсолютно необходимо въ количествѣ около 5%.

Реактивы: 1) 3% растворъ молибденовокислаго аммонія, полученный раствореніемъ 330 грм. продажнаго молибденовокислаго аммонія [$(NH_4)_6Mo_7O_{24} + 4H_2O$] въ 1 литрѣ (1 кб. снт. осаждаетъ 0,001 грм. P_2O_5).

2) Растворъ азотнокислаго аммонія, полученный раствере-

ніемъ 340 грм. азотнокислаго аммонія въ 1 литрѣ дестиллированной воды.

3) Магнезіальная смѣсь, полученная раствореніемъ 55 грм. хлористаго магнія и 70 грм. хлористаго аммонія въ 350 кб. снт. 10%-наго воднаго раствора амміака (у. в. 0,96 при 15° Ц.) и 750 кб. снт. дестиллированной воды. Смѣсь должна быть профильтрована послѣ стоянія въ теченіе нѣсколькихъ дней.

4) Азотная кислота уд. в. 1,153 (содержащая 25% HNO_3).

5) Растворъ 200 грм. азотнокислаго аммонія и 160 кб. снт. азотной кислоты въ 4 литрахъ дестиллированной воды для промыванія осадка.

Ходъ опредѣленія. Выпариваютъ въ платиновой чашкѣ 200 кб. снт. сточной воды до суха, прибавляютъ азотной кислоты, 0,1 грм. азотнокислаго кали и 0,3 безводнаго углекислаго натра, снова выпариваютъ до суха и прокаливаютъ до краснаго каленія для удаленія органическихъ веществъ, соляной кислоты и для перевода кремневой кислоты въ нерастворимое состояніе. Бѣлый остатокъ сначала извлекаютъ слабой азотной кислотой, затѣмъ прибавляютъ кислоты въ избыткѣ и еще разъ выпариваютъ до суха. Остатокъ вновь растворяютъ въ слабой азотной кислотѣ, отфильтровываютъ осадокъ кремневой кислоты, промываютъ на фильтрѣ горячей водой.

Фильтратъ (объемъ въ 50 кб. снт.), переливаютъ въ большой стаканъ (300—400 кб. снт.), приливаютъ азотнокислаго аммонія по расчету 30 кб. снт. на 0,1 грм. фосфорнаго ангидрида (P_2O_5) и 10—20 кб. снт. азотной кислоты нагрѣваютъ до кипѣнія. Въ другомъ стаканѣ нагрѣваютъ до кипѣнія необходимое количество раствора молибденоваго аммонія (130 кб. снт.) и вливаютъ его черезъ воронку съ краномъ въ горячій растворъ фосфорной соли при постоянномъ взбалтываніи. Тотчасъ же вся фосфорная кислота выдѣляется въ видѣ желтаго соединенія съ молибденовой кислотой указаннаго выше состава и можетъ быть количественно опредѣлена въ этомъ видѣ. Давъ осадку 10—15 минутъ осѣсть, сливаютъ жидкость черезъ фильтръ, декантируютъ 1 разъ съ 50 кб. снт. горячей промывной жидкости (5), растворяютъ осадокъ въ 10 кб. снт. 10%-наго амміака, приливаютъ въ избыткѣ магнезіальной смѣси и еще на $^1/_5$—$^1/_3$ всего объема жидкости 10%-наго амміака. Черезъ 24 часа фосфорная кислота выпадаетъ въ видѣ двойной фосфорнокислой амміачно-магнезіальной соли (триппельфосфата), отфильтровывается, прокаливается и взвѣшивается въ видѣ пиро-фосфорно-магнезіальной соли ($Mg_2P_2O_7$), какъ при опредѣленіи магнезіальныхъ солей (см. стр. 118). Для вычисленія, сколько въ этой соли содержится P_2O_5, ее умножаютъ на $0{,}638\left(\frac{P_2O_5}{Mg_2P_2O_7}\right)$.

Примѣръ. Въ 200 кб. снт. сточной воды было найдено 0,026 грм $Mg_2P_2O_7$; отсюда $0{,}026 \times 5 \times 0{,}638 = 0{,}0829$ грм. P_2O_5 въ литрѣ.

Опредѣленіе фосфорной кислоты по способу А. Неймана.

Объемный способъ Неймана значительно сокращаетъ время опредѣленія фосфорной кислоты безъ ущерба для точности.

Принципъ. Прокаленный сухой остатокъ (золу) извлекаютъ азотной кислотой и осаждаютъ молибденовымъ аммоніемъ въ видѣ желтаго фосфорно-молибденоваго аммонія. Осадокъ промываютъ до нейтральной реакціи, растворяютъ въ избыткѣ $^1/_2$ норм. ѣдкаго натра, растворъ кипятятъ до полнаго удаленія амміака и по охлажденіи обратно титруютъ $^1/_2$ норм. сѣрной кислоты при индикаторѣ фенолфталеинѣ. При этомъ происходятъ слѣдующія реакціи (Гундесагенъ).

$$1)\ H_3PO_4 + 12\,\underset{\text{Молибденовый аммоній.}}{(NH_4)_2MoO_4} + 23\,HNO_3 =$$

$$= \underset{\text{Фосфорно-молибденовый аммоній.}}{(NH_4)_3PO_4 \,.\, 12\,MoO_3 \,.\, 2\,HNO_3 \,.\, H_2O} + 21\,NH_4NO_3 + 11\,H_2O.$$

$$2)\ (NH_4)_3PO_4 \,.\, 12\,MoO_3 \,.\, 2\,HNO_3 \,.\, H_2O + 29\,NaOH =$$

$$= 3\,NH_3 + 18\,H_2O + Na_3PO_4 + 12\,Na_2MoO_4 + 2\,NaNO_3$$

Изъ равенства 2) слѣдуетъ, что 1 молекула $P_2O_5 = 58$ молекуламъ NaHO.

Слѣдовательно ѣдкій натръ эквивалентно замѣщаетъ въ фосфорно-молибденовомъ аммоніи аммоній (NH_4), отъ чего щелочность раствора соотвѣтственно уменьшается, т. к. амміакъ удаляется изъ смѣси кипяченіемъ; 1 кб. снт. $^1/_2$ норм. ѣдкаго натра при этомъ будетъ соотвѣтствовать 1,314 мгр. P_2O_5, содержащагося въ фосфорно-молибденовомъ осадкѣ. Нейманъ даетъ эмпирическій факторъ 1,268 мгр. $P_2O_5 = 1$ кб. снт. $^1/_2$ норм. NaHO, при которомъ 55 молекулъ NaHO соотвѣтствуетъ 1 молекулѣ P_2O_5.

Реактивы. 1) 50%-ный азотнокислый аммоній.

2) Молибденовый аммоній, растворенный на холоду и профильтрованный, 10%-ный.

3) $^1/_2$ норм. ѣдкій натръ.

4) $^1/_2$ норм. сѣрная кислота.

4) 1% спиртовый растворъ фенолфталеина.

Ходъ опредѣленія. Растворъ золы въ азотной кислотѣ разбавляютъ до 150 кб. снт. водой, прибавляютъ 50 кб. снт. раствора азотнокислаго аммонія, нагрѣваютъ до начала выдѣленія пузырьковъ (до 70—80° Ц.) и прибавляютъ для осажденія 40 кб. снт. молибденоваго аммонія. Образующійся осадокъ сильно взбалтываютъ стекляной палочкой и оставляютъ въ покоѣ на 15 мин. Вполнѣ осѣвшій зернистый желтый осадокъ промываютъ декантаціей и промывныя воды фильтруютъ черезъ маленькій (10—12 снт. діаметра), складчатый

фильтръ изъ плотной бумаги, который предварительно наполняется ледяной водой, чтобы уменьшить его проходимость для очень мелкихъ осадковъ; такой же холодной водой производится декантація и окончательное промываніе осадка, задержаннаго на фильтрѣ, до тѣхъ поръ пока промывныя воды перестанутъ на лакмусовую бумажку реагировать кисло.

По окончаніи промыванія, фильтръ бросаютъ въ тотъ сосудъ, въ которомъ послѣ декантаціи осталась большая часть осадка, прибавляютъ 150 кб. снт. воды и растворяютъ осадокъ, прибавляя изъ бюретки точно отмѣренный объемъ $^1/_2$ норм. ѣдкаго натра при энергичномъ взбалтываніи и нагрѣваніи съ такимъ разсчетомъ, чтобы смѣсь содержала избытокъ въ 5—6 кб. снт. ѣдкаго натра; кипятятъ до тѣхъ поръ, пока пары жидкости перестанутъ пахнуть амміакомъ и давать щелочную реакцію на смоченную лакмусовую бумажку; по охлажденіи жидкость титруютъ $^1/_2$ норм. сѣрной кислоты.

Изъ общаго объема израсходованнаго $^1/_2$ норм. ѣдкаго натра вычитаютъ объемъ прибавленной $^1/_2$ норм. сѣрной кислоты; оставшійся объемъ $^1/_2$ норм. ѣдкаго натра умножаютъ на 1,268 и получаютъ вѣсъ ангидрида фосфорной кислоты (P_2O_5) въ миллиграммахъ.

Опредѣленіе углерода органическихъ веществъ.

Для болѣе подробнаго знакомства съ составомъ органическихъ веществъ сточныхъ водъ въ нѣкоторыхъ случаяхъ въ нихъ опредѣляютъ не только органическій азотъ, но и углеродъ.

Способъ Кёнига.

Принципъ. Способъ предложенъ въ 1901 г. Органическія вещества окисляются при кипяченіи марганцево-каліевой солью въ присутствіи сѣрной кислоты и сѣрнокислой ртути; углеродъ органическихъ соединеній при этомъ превращается въ углекислоту, которая и опредѣляется вѣсовымъ путемъ въ приборѣ Фрезеніуса-Классена, приспособленнымъ для этой цѣли Кёнигомъ (рис. 55). Углекислота минеральныхъ солей удаляется до опыта продолжительнымъ кипяченіемъ сточной водой съ сѣрной кислотой. Способъ не отличается точностью, но можетъ давать сравнимые результаты.

Ходъ опредѣленія. Въ большую круглую колбу (*k*) вливаютъ 250—500 кб. снт. фильтрованной воды и 10 кб. снт. разбавленной сѣрной кислоты, закрываютъ колбу гуттаперчевой пробкой съ вставленнымъ обратнымъ холодильникомъ и кипятятъ около $^1/_2$ часу до полнаго удаленія образующейся углекислоты.

Въ охлажденную колбу прибавляютъ 2—3 грм. $KMnO_4$ и 10 кб. снт. 20% раствора сѣрнокислой ртути. Затѣмъ вставляютъ обратный хо-

лодильникъ, конецъ котораго соединяютъ съ трубкой Пелиго (*a*). Трубка *a* наполнена крѣпкой сѣрной кислотой, а послѣдующія у—образ. трубки: *b*—хлористымъ кальціемъ; *c* и *d*—ѣдкимъ натромъ; *e*—наполовину ѣдкимъ натромъ, наполовину хлористымъ кальціемъ. Соединивъ части аппарата, начинаютъ нагрѣвать и, въ видахъ равномѣрнаго прохожденія воздуха чрезъ трубки, жидкость весьма медленно доводятъ до кипѣнія. Водяные пары сгущаются въ обратно-постановленномъ холодильникѣ, а также поглощаются въ трубкахъ *a* и *b*. Выдѣляющаяся углекислота поглощается въ взвѣшенныхъ трубкахъ *c* и *d*.

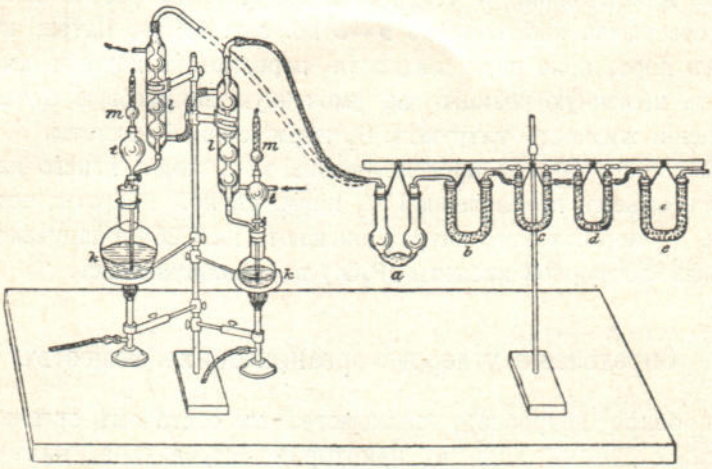


Рис. 55. Приборъ Фрезеніуса-Классена, приспособленный Кёнигомъ для опредѣленія органическаго азота.

По окончаніи выдѣленія газовъ, открываютъ кранъ раздѣлительной воронки (*t*), наполненной ѣдкимъ натромъ, и протягиваютъ аспираторомъ въ теченіи получаса воздухъ чрезъ слабо-кипящую жидкость.

По окончаніи опыта, закрываютъ краны у *c* и *d* и вторичнымъ взвѣшиваніемъ опредѣляютъ количество поглощенной углекислоты.

Опредѣленіе органическаго углерода въ присутствіи летучихъ органическихъ веществъ.

Въ очень рѣдкихъ случаяхъ въ сточныхъ водахъ встрѣчаются летучія органическія вещества, не сгущающіяся въ обратно-поставленномъ холодильникѣ. Въ такихъ случаяхъ опредѣляютъ одновременно углекислоту, находящуюся въ водѣ въ формѣ карбонатовъ, вмѣстѣ съ углекислотой, образовавшейся при окисленіи органическаго углерода, и изъ полученнаго общаго количества CO_2 вычитаютъ количество углекислоты, соотвѣтствующее углекислымъ солямъ.

Въ этихъ случаяхъ обратный холодильникъ въ самомъ началѣ опыта соединяютъ съ трубками вышеописаннаго прибора, при чемъ трубки *c* и *d* предварительно взвѣшиваютъ.

Опредѣленіе органическаго углерода въ взвѣшенныхъ веществахъ.

Промытыя взвѣшенныя вещества вмѣстѣ съ фильтромъ вносятъ въ малую колбу (*k*) вышеописаннаго прибора, прибавляютъ 10 кб. снт. 20% раствора сѣрнокислой ртути и 5 грм. хромовой кислоты и при сильномъ токѣ холодной воды въ холодильникѣ, соединенномъ съ аппаратомъ, приливаютъ изъ раздѣлительной воронки (*t*) 50 кб. снт. крѣпкой сѣрной кислоты и далѣе поступаютъ, какъ указано выше.

При этомъ взвѣшенныя вещества могутъ содержать углекислыя соли, напр., $CaCO_3$, что, конечно, необходимо принять во вниманіе.

Примѣръ для вычисленія. Умножая количество найденной углекислоты на $0{,}2728\left(\frac{C}{CO_2}\right)$, получаютъ количество углерода.

Указанія для опредѣленія кислорода и другихъ растворенныхъ въ сточной водѣ газовъ.

Способъ опредѣленія кислорода Винклера въ сточныхъ водахъ даетъ даже и съ поправкой на нитриты не точные результаты, такъ какъ въ этихъ водахъ содержатся вещества поглощающія іодъ и выдѣляющія іодъ (азотистая кислота и друг. соединенія).

Совершенно непримѣнимы также другіе простые способы опредѣленія кислорода въ самой сточной жидкости (Мора, Шютценбергера и Рислера, Рамзая и Иды Гумфри и друг.).

Удовлетворительные результаты опредѣленія растворенного кислорода получаются съ помощью видоизмѣненія способа Винклера, предложеннаго Ридеалемъ и Стюартомъ (см. стр. 140).

Хорошіе результаты при опредѣленіи газовъ, растворенныхъ въ сточной жидкости, можно получить только послѣ выкачиванія газовъ въ пустоту и изслѣдованія ихъ по правиламъ газометрическаго анализа: по способамъ Бунзена, Винклера и Гемпеля [1]).

Собираніе и изслѣдованіе газовъ, образующихся въ септическихъ бассейнахъ и въ біологическихъ (окислительныхъ) фильтрахъ.

Септики. Для собиранія газовъ изъ содержимаго гнилостныхъ бассейновъ (септиковъ) можетъ служить слѣдующее простое приспособленіе (рис. 56).

---

[1]) Литературу см. Хлопинъ, Г. В. Къ методикѣ опредѣленія растворенного въ водѣ кислорода. Москва, 1896 г. и въ руководствахъ по химіи, напр., Тредвелъ, Ф. П. (Treadwel). Краткій учебникъ аналитической химіи (2 т. 1904 г., Одесса).

Обыкновенная бутыль (A), заткнутая каучуковой пробкой съ двумя отверстіями, черезъ которыя проходятъ: B—длинная прямая трубка, почти доходящая до дна бутыли, имѣющая на нижнемъ концѣ воронку и изогнутую короткую трубку C, которая оканчивается подъ пробкой и снабжена на наружномъ концѣ каучуковой пробкой съ зажимомъ; такой-же зажимъ наложенъ на каучукъ, соединяющій длинную трубку съ воронкой. Здѣсь должны быть зажимы съ винтомъ (стр. 42, рис. 26, б).

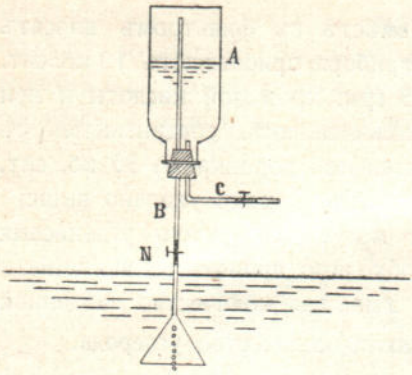


Рис. 56. Приборъ для собиранія газовъ изъ сточныхъ водъ.

Передъ употребленіемъ приборъ, трубки и воронка наполняются водой; затѣмъ онъ перевертывается, и укрѣпляется такимъ образомъ, чтобы только одна воронка была погружена въ жидкость септика. Выпуская изъ бутыли воду черезъ изогнутую трубку C образуютъ въ ней отрицательное давленіе, вслѣдствіе котораго, при открытомъ второмъ кранѣ N, пузырки газовъ, образующихся подъ воронкой всасываются въ бутыль.

Когда почти вся бутыль наполнится газами, закрываютъ зажимы, убираютъ воронку и перевозятъ приборъ въ лабораторію.

Біологическіе фильтры. Для взятія пробъ газовъ, образующихся въ тѣлѣ фильтровъ, вставляютъ трубку C съ внутреннимъ діаметромъ въ $^1/_2$ снт., заткнувъ вставляемый конецъ пробкой, которую выталкиваютъ желѣзнымъ стержнемъ въ тотъ моментъ, когда трубка дойдетъ до надлежашей глубины.

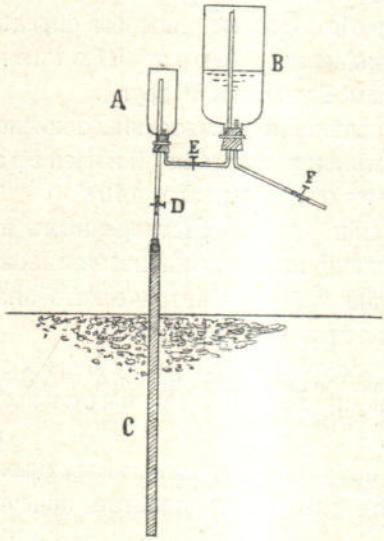


Рис. 57. Приборъ для собиранія газовъ изъ окислительныхъ фильтровъ.

Наружный конецъ этой трубки при помощи каучуковой трубки соединяется съ приборомъ, похожимъ на предыдущій, но состоящимъ изъ двухъ бутылей: A—для собиранія газовъ и B—для насасыванія газовъ въ бутыль A (рис. 57).

Передъ употребленіемъ обѣ бутыли и трубки наливаются водой,

зажимы закрываются и въ опрокинутомъ положеніи бутыль А соединяется съ трубкой С.

Открывая сначала зажимъ F, а затѣмъ зажимы Е и D, насасываютъ газы въ бутыль А. Кранъ F закрываютъ нѣсколько раньше, чѣмъ изъ бутыли В вытечетъ вся вода, а за нимъ закрываютъ и другіе 2 крана и привозятъ въ лабораторію для анализа, который производится по способу Винклеръ-Гемпеля.

Бутыли съ газами въ лабораторіи ставятся горлами вверхъ и газъ изъ нихъ насасывается въ бюретки Винклера, въ нихъ измѣряется, затѣмъ вытѣсняется въ поглотительныя пипетки Гемпеля и послѣ поглощенія для измѣренія оставшихся послѣ поглощенія составныхъ частей газовой смѣси переводятся обратно въ бюретку Винклера.

Такимъ пріемомъ опредѣляютъ углекислоту поглощеніемъ ѣдкимъ натромъ; кислородъ—щелочнымъ растворомъ пирогаллола; окись углерода (CO)—растворомъ хлористой мѣди въ амміакѣ или, что лучше, въ соляной кислотѣ; водородъ опредѣляется по уменьшенію объема газовой смѣси послѣ прохожденія ея черезъ трубку съ раскаленной окисью мѣди, причемъ онъ окисляется въ воду; метанъ (CH_4)—сжиганіемъ съ раскаленной окисью мѣди, какъ и водородъ, превращаеся въ углекислоту и т. д.; азотъ—всегда опредѣляется изъ разницы, послѣ удаленія всѣхъ реагирующихъ составныхъ частей газовой смѣси.

Всѣ опредѣленія газовъ ведутся съ самымъ точнымъ соблюденіемъ предосторожностей, указанныхъ въ руководствахъ по газовому анализу.

V.

Схема изслѣдованіе ила и осадковъ.

При рѣшеніи вопросовъ о загрязненіи водоемовъ не всегда достаточно произвести только изслѣдованіе воды, но въ нѣкоторыхъ случаяхъ необходимо брать пробы ила со дна водоема и подвергнуть ихъ анализу.

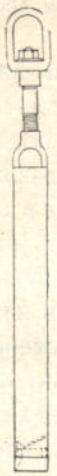
Точно также и при изслѣдованіи сточныхъ водъ и приспособленій для ихъ очистки встрѣчается надобность въ изслѣдованіи осадковъ, ила и грязи, скопляющихся въ трубахъ, колодцахъ, отстойникахъ и другихъ сооруженіяхъ.

Для взятія ила со дна водоемовъ примѣняются нѣсколько приборовъ.

Чаще другихъ употребляется для этой цѣли «храпъ», состоящій изъ двухъ полыхъ мѣдныхъ полушарій (3—4 вершка въ діаметрѣ); приборъ опускается на веревкѣ.

Передъ опусканіемъ «храпа» полушарія съ одного края полуоткрываются и съ силой захлопываются въ моментъ удара прибора о дно. Количество ила, доставаемое «храпомъ», весьма невелико, но можетъ быть получено съ большихъ глубинъ.

Для той же цѣли примѣняется «желонка» (рис. 58); желѣзная трубка съ заостренными нижними краями, снабженная клапаномъ; на желонку навинчиваются металлическія (газовыя) трубы желаемой длины, съ помощью которыхъ она вбивается въ дно вертикально и затѣмъ вынимается. Вошедшая въ желонку почва удерживается въ ней клапаномъ. Приборъ примѣнимъ только на небольшихъ глубинахъ.



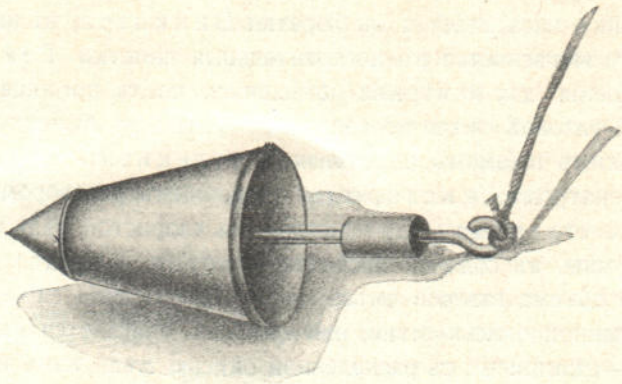


Рис. 58. Желонка.

Рис. 59. Ведро Надсона для добыванія ила со дна водоемовъ.

При мягкомъ днѣ для добыванія поверхностнаго слоя ила можетъ служить приборъ Надсона, назначенный для біологическихъ изслѣдованій дна, который состоитъ изъ металлическихъ ведра конической формы (рис. 59).

При санитарныхъ изслѣдованіяхъ воды и ила въ Невской губѣ ($191^1/_2$ г.) приборъ Надсона оказался наиболѣе удобнымъ. «Храпъ» и «желонка» часто вынимались пустыми, такъ какъ крупный песокъ и др. предметы препятствовали имъ плотно закрываться.

Болѣе сложные приборы предложены для той же цѣли Дунбаромъ.

Способы изслѣдованія ила.

Илъ и осадки изслѣдуются по правиламъ анализа почвъ. Результаты анализа выражаются въ $^0/_0$ вещества, высушеннаго при 110° Ц. При этомъ нѣкоторыя составныя части почвы опредѣляются въ воздушно-сухомъ веществѣ, другія—въ водной вытяжкѣ почвы.

Изслѣдованіе ила.

Небольшая навѣска въ 3—6 грм. ила или осадка для опредѣленія воды въ первоначальной почвѣ высушивается при 110° Ц.; остальное вещество высушивается при комнатной темпера-

турѣ до постояннаго вѣса, просѣевается черезъ сита Кнопа съ діаметромъ отверстій въ 2 миллиметра и въ этомъ воздушно-сухомъ веществѣ производятся слѣдующія опредѣленія.

Гигроскопическая вода. Навѣска въ 3—10 грм. высушивается при 110° Ц. до постояннаго вѣса въ бюксѣ со стекляной пробкой.

Потеря при прокаливаніи. Высушенная при 110° Ц. навѣска почвы прокаливается въ плоской платиновой чашкѣ, смачивается углекислымъ аммоніемъ, и вновь прокаливается на простой бунзеновской горѣлкѣ до постояннаго вѣса.

Фосфорная кислота опредѣляется или въ прокаленномъ остаткѣ почвы или, если навѣска мала, берутъ особую навѣску не менѣе 25 грм. воздушно-сухого вещества, прокаливаютъ въ плоской платиновой чашкѣ на простой горѣлкѣ Бунзена, охладивъ, вливаютъ 50 кб. снт. крѣпкой HNO_3 и выпариваютъ до суха на водяной банѣ. Затѣмъ растворяютъ въ слабой HNO_3 (20 ч. кислоты + 30 воды), фильтруютъ, промываютъ на фильтрѣ той же кислотой и фильтратъ осаждаютъ молибденовой жидкостью. Дальнѣйшее см. Опредѣленіе фосфорной кислоты въ сточной водѣ (стр. 184 и 186).

Амміакъ. 30—50 грм., воздушнаго сухого вещества въ колбѣ, соединенной съ холодильникомъ Либиха, обливаютъ 250 кб. снт. прокипяченной дестиллированной воды, прибавляютъ 2—5 грм. прокаленной магнезіи (MgO) и перегоняютъ въ $^1/_{10}$ норм. H_2SO_4, прибавивъ къ ней предварительно индикатора (лакмуса, розоловой кислоты).

Общее количество азота. (Орган. $N + N_2O_5 + N_2O_3 + NH_3$) 1—5 грм. почвы + 15 грм. смѣси Кулиша (100 грм. P_2O_5 въ 1000 кб. снт. H_2SO_4) + 10 кб. снт. феноло-сѣрной кислоты (40 грм. фенола на 1000 кб. снт. H_2SO_4 66° Боме) даютъ стоять $^1/_2$ часа въ длинногорлой колбѣ Кьельдаля и нагрѣваютъ до обезцвѣчиванія, прибавивъ или 1 грм. металлической Hg., или $CuSO_4$ (см. Способъ Іодлбауера—Кьельдаля стр. 105).

При перегонѣ прибавляютъ стружекъ параффина, порошокъ азбеста или пемзу стр. 105.

Органическій углеродъ. 0,5—2 грм. сжигаютъ въ трубкѣ для элементарнаго анализа по способу Густавсона [1]).

Деннтдштедтъ упростилъ и ускорилъ опредѣленіе органическаго углерода съ помощью элементарнаго анализа и сдѣлалъ послѣдній примѣнимымъ и для санитарныхъ цѣлей. Сжиганіе имъ производится въ трубкѣ для элементарнаго анализа въ струѣ чистаго кислорода; ускореніе сжиганія достигается тѣмъ, что въ трубку за изслѣдуемымъ веществомъ помѣщается звѣзда изъ платиновой пластинки, играющая роль сильнаго контакта; галоиды поглощаются перекисью

---

[1]) Двадцать лекціи по органической химіи. Москва, 1889.

свинца, насыпанной въ лодочку и помѣщенной въ трубку за платиной. Когда приборъ налаженъ, опредѣленіе органическаго углерода (и воды) можетъ быть законченъ въ $^3/_4$—1 часъ. За подробнымъ описаніе отсылаемъ къ оригиналу [1]).

Изслѣдованіе водной вытяжки ила.

Приготовленіе водной вытяжки. 100 грм. воздушно-сухого вещества настаиваютъ при взбалтываніи въ теченіи 2 сутокъ съ 1000 кб. снт. дестиллированной воды въ цилиндрѣ съ притертой пробкой, фильтруютъ и въ фильтртатѣ опредѣляютъ.

Общее количество растворенныхъ веществъ. 250 кб. снт. вытяжки выпариваютъ въ платиновой чашкѣ и высушиваютъ при 110° Ц. Соотвѣтствуетъ сухому (плотному) остатку воды.

Остатокъ послѣ прокаливанія. Прокаливаютъ полученный плотный остатокъ на простой бунзеновской горѣлкѣ до постояннаго вѣса, смочивъ нѣсколькими каплями углекислаго аммонія.

Хлориды. 250 кб. снт. вытяжки концентрируютъ до 50 кб. снт.; для разрушенія органическихъ веществъ приливаютъ $KMNO_4$ до розоваго окрашиванія, кипятятъ, фильтруютъ, прибавляютъ HNO_3 и осаждаютъ $AgNO_3$, или опредѣляютъ объемнымъ способомъ по Фольгардту (стр. 182).

Азотная кислота опредѣляется по способу Ульша; берутъ 500 кб. снт. водной вытяжки почвы и, прибавивъ ѣдкой щелочи для удаленія амміака, концентрируютъ до 25—30 кб. снт. въ колбѣ въ 250—300 кб. снт., прибавляютъ 10 кб. снт. сѣрной кислоты у. в. 1,35 (1 : 3), 5 грм. металлическаго желѣза (Ferrum hydrogenio reductum) и, заткнувъ колбу пробкой, въ которую вставлена маленькая воронка или трубка съ оттянутымъ нижнимъ концомъ, поступаютъ дальше, какъ описано (стр. 83 и 181).

Азотистая кислота опредѣляется по Гриссу (стр. 91 и 180).

---

[1]) Prof. Dr. M. Dennstedt. Anleitung zur vereinfachten Elementaranalyse für wissenschaftliche und technische Zwecke. Петербургъ, 3 изд., 1910 г.

Приложенія.

I.

Международные атомные вѣса на 1911 г.

$0 = 16{,}00$ $(H = 1{,}008)$.

1. Азотъ	N	14,01	41. Неонъ	Ne	20,2
2. Аллюминій	Al	27,1	42. Никкель	Ni	58,68
3. Аргонъ	A	39,88	43. Ніобій	Nb	93,5
4. Барій	Ba	137,37	44. Олово	Sn	119,0
5. Бериллій	Be	9,1	45. Осмій	Os	190,9
6. Боръ	B	11,0	46. Палладій	Pd	106,7
7. Бромъ	Br	79,92	47. Платина	Pt	195,2
8. Ванадій	V	51,06	48. Празеодимъ	Pr	140,6
9. Висмутъ	Bi	208,0	49. Радій	Ra	226,4
10. Водородъ	H	1,008	50. Родій	Rh	102,9
11. Вольфрамъ	W	184,0	51. Ртуть	Hg	200,0
12. Гадолиній	Gd	157,3	52. Рубидій	Rb	85,45
13. Галлій	Ga	69,9	53. Рутеній	Ru	101,7
14. Гелій	He	3,99	54. Самарій	Sm	150,4
15. Германій	Ge	72,5	55. Свинецъ	Pb	206,9
16. Диспрозій	Dy	162,5	56. Селенъ	Se	79,2
17. Европій	Eu	152,0	57. Серебро	Ag	107,88
18. Желѣзо	Fe	55,85	58. Силицій	Si	28,3
19. Золото	Au	197,2	59. Скандій	Sc	44,1
20. Индій	In	115,0	60. Стронцій	Sr	87,63
21. Иридій	Ir	193,0	61. Сурьма	Sb	120,2
22. Иттербій	Yb	172,0	62. Сѣра	S	32,07
23. Иттрій	Y	89,0	63. Таллій	Tl	204,0
24. Іодъ	J	126,97	64. Танталъ	Ta	181,0
25. Кадмій	Cd	112,40	65. Теллуръ	Te	127,5
26. Калій	K	39,10	66. Тербій	Tb	159,2
27. Кальцій	Ca	40,1	67. Титанъ	Ti	48,1
28. Кислородъ	O	16,0	68. Торій	Th	232,4
29. Кобальтъ	Co	58,97	69. Тулій	Tu	168,2
30. Криптонъ	Kr	81,8	70. Углеродъ	C	12,0
31. Ксенонъ	X	128,0	71. Уранъ	U	238,5
32. Лантанъ	La	139,0	72. Фосфоръ	P	31,0
33. Литій	Li	6,94	73. Фторъ	F	19,0
34. Магній	Mg	24,32	74. Хлоръ	Cl	35,46
35. Марганецъ	Mn	54,93	75. Хромъ	Cr	52,0
36. Молибденъ	Mo	96,0	76. Цезій	Cs	132,81
37. Мышьякъ	As	74,96	77. Церій	Ce	140,25
38. Мѣдь	Cu	63,57	78. Цинкъ	Zn	65,37
39 Натрій	Na	23,0	79. Цирконій	Zr	90,6
40. Неодимъ	Nd	144,3	80. Эрбій	Er	167,4

II.

Вѣсъ нѣкоторыхъ газовъ и паровъ при 0° и 750 мм.

	1 кб. снт. вѣситъ мгр.	1 мгр. имѣетъ объемъ въ кб. снт.		1 кб. снт. вѣситъ мгр.	1 мгр. имѣетъ объемъ въ кб. снт.
Кислородъ	1,430	0,699	Хлористый водородъ	1.635	0,612
Водородъ	0,089	11,496	Сѣроводородъ	1,522	0,657
Азотъ	1.256	0,796	Амміакъ	0.761	1,314
Хлоръ	3,18	0,314	Сѣрнистая кислота	2,87	0,349
Бромъ	7,16	0,140	Углекислота	1,977	0,506
Іодъ	11,3	0,088	Воздухъ	1.293	0,774
Ртуть	8,9	0,112			

III.

Программы изслѣдованій при изысканіи новыхъ источниковъ для водоснабженія С.-Петербурга.

Программы изслѣдованій новыхъ источниковъ для водоснабженія по порученію с.-петербургскаго городского самоуправленія были составлены 1905 г. особой «Соединенной комиссіей», работавшей подъ предсѣдательствомъ с.-петербургскаго Городского Головы Н. А. Рѣзцова, въ которую вошли, кромѣ состава с.-петербургской городской исполнительной комиссіи по водоснабженію, представители отъ геологическаго комитета, отъ отдѣленія физической географіи Императорскаго русскаго географическаго общества, Императорскаго русскаго техническаго общества, отъ общества горныхъ инженеровъ, отъ Высочайше утвержденнаго общества охраненія народнаго здравія и отъ метеорологической комиссіи Императорскаго русскаго географическаго общества, а также отдѣльныя лица, могущія своими спеціальными познаніями и научнымъ авторитетомъ быть полезными дѣлу.

Программа санитарныхъ изслѣдованій Ладожскаго озера съ прилегающимъ побережьемъ.

Ладожское озеро образуется изъ водъ различнаго происхожденія. Всѣ эти воды смѣшиваются и очищаются въ Ладожскомъ бассейнѣ, благодаря физическимъ, химическимъ и біологическимъ процессамъ, а также движенію воды въ озерѣ. Направляясь съ сѣвера по западному

берегу озера къ истоку р. Невы, озерная вода у названнаго мѣста является водою постояннаго состава, съ весьма незначительными его колебаніями въ зависимости отъ метеорологическихъ и другихъ факторовъ.

Главною задачею санитарныхъ изслѣдованій является выясненіе вопроса, въ какихъ мѣстахъ намѣченной части Ладожскаго озера можно найти воду, по качеству и постоянству состава, вполнѣ пригодную для водоснабженія столицы.

Для осуществленія этой задачи необходимо:

А. Произвести рядъ полныхъ физико-химическихъ, бактеріологическихъ и біологическихъ изслѣдованій воды, взятой въ разныхъ пунктахъ намѣченнаго раіона озера, а равно и въ истокѣ Невы.

Такія изслѣдованія нужно произвести весной, лѣтомъ, осенью и зимой, не менѣе одного раза въ каждый сезонъ.

Вода для повторныхъ изслѣдованій должна забираться въ однихъ и тѣхъ же пунктахъ, для чего послѣдніе нужно точно фиксировать.

Пробы для этихъ изслѣдованій надо забирать по возможности одновременно (въ одинъ день).

Б. Произвести рядъ сокращенныхъ изслѣдованій пробъ воды, взятыхъ въ различныхъ пунктахъ намѣченнаго раіона озера, между мысомъ Осиновцемъ и Остермановской дачей въ разныхъ разстояніяхъ отъ берега и на разныхъ глубинахъ, а также въ рѣчкахъ и ручьяхъ, впадающихъ въ озеро въ этой части.

Примѣчаніе. Для выясненія вопроса о постоянствѣ состава и возможныхъ вліяній на него различныхъ факторовъ можетъ встрѣтиться необходимость производить изслѣдованія воды и внѣ границъ намѣченнаго раіона.

Указанныя сокращенныя изслѣдованія должны производиться, по возможности, чаще и во всякомъ случаѣ не менѣе одного раза въ недѣлю и особенно въ критическіе моменты (въ періодъ весенняго снѣготаянія, волненія, цвѣтенія и проч.).

При этихъ сокращенныхъ изслѣдованіяхъ, въ числѣ прочихъ опредѣленій нужно особенное вниманіе обратить на количество и качество взвѣшенныхъ (муть) и количество растворенныхъ органическихъ (окраска) веществъ.

Во время забиранія образцовъ воды для изслѣдованія необходимо наблюдать температуру воды и воздуха и отмѣчать состояніе погоды (направленіе и силу вѣтра, облачность и проч.). Важно также знать и состояніе погоды въ дни, предшествовавшіе забиранію образцовъ воды (были ли дожди и проч.).

Изслѣдованія должны производиться на мѣстѣ, такъ какъ ихъ нужно производить тотчасъ послѣ взятія пробъ.

Примѣчаніе. Работы должны, по меньшей мѣрѣ, обнимать періоды: зимній, весенній, осенній и 2 лѣтнихъ.

В. Собрать, по возможности, подробныя свѣдѣнія:

1) О количествѣ прибрежнаго, начиная съ границъ Финляндіи, населенія, заболѣваемости его инфекціонными желудочно-кишечными болѣзнями, степени возможнаго загрязненія поверхностныхъ слоевъ почвы и проч.

2) О судоходномъ движеніи въ указанномъ раіонѣ, могущемъ оказывать вліяніе на качество воды, то есть, о количествѣ судовъ, проходящихъ въ навигаціонное время, стоянкахъ этихъ судовъ, способовъ отопленія ихъ (нефть, уголь и проч.), количествѣ населенія ихъ (рабочихъ и пассажировъ), условіяхъ жизни и заболѣваемости населенія ихъ и проч.

Намѣченныя изслѣдованія слѣдуетъ произвести особенно тщательно, чтобы имѣть возможность съ увѣренностью указать мѣсто, откуда, дѣйствительно, можно получить безупречную, съ санитарной точки зрѣнія, воду для снабженія ею Петербурга. Для этихъ изслѣдованій, не останавливаясь передъ матеріальными затратами, необходимъ подборъ изслѣдователей безусловно опытныхъ. Слѣдовало бы, въ виду крайней важности правильнаго рѣшенія вопроса о проведеніи воды изъ Ладожскаго озера съ санитарной точки зрѣнія, общее руководство вышеуказанными санитарными изслѣдованіями возложить, не на одно лицо, а на небольшую подкомиссію изъ лицъ, вполнѣ компетентныхъ въ санитарныхъ изслѣдованіяхъ [1]). Такая подкомиссія должна принять на себя всю отвѣтственность за правильность веденія изслѣдованій и оцѣнки получаемыхъ результатовъ, а потому она, въ свою очередь, должна быть снабжена нужными средствами и уполномочена оборудовать временную лабораторію, подыскать нужный персоналъ для производства изслѣдованій и приглашать на свои совѣщанія лицъ, кои, по ея мнѣнію, могутъ быть полезны своими знаніями и опытомъ.

Одновременно съ санитарными изслѣдованіями Ладожское озеро было изслѣдовано соотвѣтствующими спеціалистами еще по слѣдующимъ спеціальнымъ программамъ.

Программа гидрографическихъ изслѣдованій.

1) Промѣрныя работы у юго-западнаго берега Ладоги должны быть произведены къ сѣверу и къ югу отъ устья рѣки Морьи на протяженіи, сколько это окажется нужнымъ, въ общемъ около 15 морскихъ миль вдоль берега, руководствуясь тѣмъ, что водопріемники должны быть заложены на мѣстѣ, имѣющемъ глубину не менѣе 30 футъ и въ разстояніи приблизительно $1^1/_2$ морскихъ миль отъ берега. Эти работы, имѣющія цѣлью опредѣлить рельефъ дна въ прибрежной по-

---

[1]) Въ составъ этой подкомиссіи вошли профессоры: С. А. Пржибытекъ, Г. В. Хлопинъ и С. В. Шидловскій (предс.).

лосѣ, удобнѣе всего произвести въ зимній періодъ, и если бы оказалось еще не позднимъ, то начать даже нынѣ, въ мартѣ мѣсяцѣ.

2) Собираніе образцовъ грунта и изслѣдованіе образованія и движенія наносовъ въ раіонѣ производимыхъ промѣровъ.

3) Наблюденіе надъ замерзаніемъ озера и состояніемъ льда въ зимнее время для выясненія степени его нагроможденія въ вышеуказанномъ раіонѣ прибрежной полосы. Съ этой цѣлью, кромѣ поѣздокъ въ разное время ледяного періода, слѣдуетъ организовать постоянныя наблюденія, устроивъ станціи въ двухъ наиболѣе удобныхъ пунктахъ.

4) Опредѣленіе теченія на поверхности и на глубинѣ 3 метровъ отъ дна въ вышеозначенномъ раіонѣ, а также и на другихъ глубинахъ, если окажется нужнымъ.

5) Опредѣлить колебанія уровня самопишущими приборами въ двухъ станціяхъ вышеуказаннаго раіона.

6) Производить наблюденія надъ температурою воды на поверхности и у дна, а также на промежуточныхъ глубинахъ, насколько окажется нужнымъ, не менѣе одного раза въ недѣлю и не менѣе какъ въ двухъ пунктахъ, причемъ отмѣчать и состояніе погоды (направленіе и силу вѣтра, температуру воздуха, облачность и разныя явленія).

Полезно было бы также для выясненія возможности образованія придоннаго льда получить данныя о температурѣ у дна въ двухъ пунктахъ, посредствомъ ли самопишущихъ приборовъ или непосредственными наблюденіями.

Программа геологическихъ изслѣдованій.

1) Произвести геологическія изслѣдованія береговой полосы Ладожскаго озера въ раіонѣ отъ м. Сосновицы до Остермановской дачи.

2) Зондировка озернаго дна въ нѣкоторыхъ пунктахъ, подлежащихъ изслѣдованію.

IV.

Инструкція Мед. Сов. М. В. Д. для доставленія свѣдѣній о вліяніи сточныхъ водъ или твердыхъ отбросовъ и нечистотъ на текучіе или стоячіе общественные водоемы, выработанная въ 1907 г.

1) Губернія, уѣздъ (селеніе, городъ).

2) Фабрика, заводъ, промыселъ, населенный пунктъ больница и т. п., съ точнымъ указаніемъ рода населеннаго пункта,— учрежденія или производства.

3) Предметъ обработки и добавочные матеріалы.

4) Работа производится круглый годъ или часть года, въ какіе именно мѣсяцы.

5) Какіе получаются отбросы (съ подраздѣленіемъ на жидкіе и твердые).

6) Въ какомъ количествѣ (въ сутки, мѣсяцъ, годъ).

7) Территорія фабрики, размѣры ея и характеръ почвы (глина, песокъ, черноземъ и т. д.).

8) Расположеніе фабричныхъ зданій по отношенію: а) къ селеніямъ и городамъ, б) къ водоему: высота берега, уклонъ (къ водоему), разстояніе ихъ отъ воды при ординарѣ.

9) Подробное описаніе имѣющихся приспособленій для удаленія, уничтоженія или очищенія и обезвреживанія сточныхъ водъ и отбросовъ.

10) Число сточныхъ трубъ и канавъ; мѣста выхода трубъ (разстояніе отъ берега и отъ поверхности воды и окончанія канавъ); мѣста свалки твердыхъ отбросовъ производства.

11) Размѣры трубъ и канавъ (длина и ширина отверстія трубы или ширина и глубина канавы, протяженіе каждой трубы и канавы).

12) Матеріалъ, устройство и состояніе ихъ (въ смыслѣ проницаемости для воды).

13. Обнажаются ли отверстія трубъ во время мелководья, и какъ далеко отстоятъ отъ воды: а) въ мѣстѣ слабаго теченія, б) въ мѣстѣ сильнаго теченія воды (при ординарѣ и во время осмотра).

14. Загрязненіе почвы жидкими и сухими отбросами въ районѣ населеннаго пункта или промышленнаго заведенія.

II. Сточныя (грязныя, промывныя, отработанныя) воды.

Проба берется до очистки и послѣ нея, если таковая производится).

1) Физическія свойства.
2) Химическій составъ.
3) Бактеріологическій составъ.

III. Твердые отбросы и осадокъ.

1) Физическія свойства.
2) Морфологическій составъ.
3) Химическій составъ.

IV. Свѣдѣнія о водоемѣ.

1) Родъ и названіе водоема.

Если рѣка, то указать: куда впадаетъ, сплавная, судоходная, рыбоводная, рыболовная (послѣдніе три вопроса относятся и къ водоемамъ другого рода).

3) Данныя о размѣрѣ рѣки (и водоема вообще): протяженіе (отъ

истоковъ до устья), ширина и глубина ея въ данномъ районѣ, быстрота теченія и масса воды (при среднемъ стояніи водъ).

4. Розливъ и обмелѣніе по временамъ года.

5. Извилистость береговъ въ данномъ районѣ, заливы, острова и пр., запруды и плотины.

6. Геологическій характеръ береговъ: конфигурація, размываемость.

7. Число селеній на протяженіи до 25 верстъ внизъ по теченію и разстояніе ближайшаго изъ нихъ отъ промышленнаго заведенія.

8) Гдѣ водопроводъ, гдѣ населеніе беретъ воду для питья, гдѣ производится водопой, стирка бѣлья, скопленіе людей на рѣкѣ и и берегу (пристани и пр.).

9) Нѣтъ ли отложеній ила и отбросовъ на днѣ и на берегу.

10. Нѣтъ ли измѣненія въ цвѣтѣ (воды близъ стоковъ), прозрачность ея (мутность), механическія примѣси на поверхности воды, нѣтъ ли зловонныхъ испареній.

11. Не замѣчается ли вреднаго вліянія воды на рыбѣ (болѣзни, смертность, измѣненіе вкуса или запаха) и др. водяномъ населеніи, на растительномъ, на домашнихъ животныхъ (отказываются пить, заболѣваютъ, умираютъ) и, наконецъ, на людяхъ.

V. Вода водоема.

Пробы берутся выше и ниже стоковъ.

1. Физическія свойства.
2. Химическій составъ.
3. Микробіологическій составъ.

VI. Къ сему приложенія.

1) Топографическій планъ мѣстности заведенія и населенныхъ пунктовъ и водоема съ указаніемъ мѣстъ водопровода, водопоя, пристаней и пр.

2) Схематическій чертежъ очистительныхъ сооруженій и сточныхъ трубъ.

V.

Инструкція Мед. Сов. М. В. Д. для выемки и изслѣдованія пробъ питьевыхъ и сточныхъ водъ и твердыхъ отбросовъ, выработанная въ 1907 г.

Выемка пробъ воды.

А. Выемка пробъ сточной воды (до очистки).

Содержимое стока тщательно размѣшивается и затѣмъ берется, по возможности быстро, проба на средней глубинѣ. Если размѣши-

ваніе невозможно, то берутся въ разныхъ мѣстахъ и на различной глубинѣ отдѣльныя (не менѣе 3-хъ) пробы, которыя затѣмъ соединяются вмѣстѣ и хорошо смѣшиваются. Кромѣ пробъ воды, слѣдуетъ брать до размѣшиванія отдѣльно пробу осадка со дна стока.

B. Выемка пробы сточной воды (послѣ очистки).

Пробу рекомендуется отбирать въ тѣ часы, когда слѣдуетъ ожидать наибольшого количества сточныхъ водъ или наибольшую степень ихъ загрязненія. Для контроля за очисткой воды, пробу слѣдуетъ брать тотчасъ по выходѣ водъ изъ очистительныхъ приборовъ и, по окончаніи процесса очистки, при контролѣ за загрязненіемъ водоема, можно брать пробу при впаденіи сточныхъ водъ въ водоемъ. Въ случаѣ сомнѣнія, для доказательствъ тождества отбираемой пробы воды съ водой даннаго промышленнаго заведенія, необходимо въ стоки даннаго заведенія влить потребное количество индикатора (напр. фуксина или флуоресцеина). Отбирая пробу, слѣдуетъ обращать вниманіе, чтобы въ сосудъ попадала не только жидкость, но и всѣ мемеханическія примѣси, которыя въ ней содержатся (взвѣшенныя вещества).

C. Выемка пробъ воды изъ открытыхъ водоемовъ.

Изъ загрязненнаго водоема должно отбирать не менѣе 3-хъ пробъ воды; если это рѣка, то одну пробу слѣдуетъ брать выше, вторую—въ чертѣ, третью—ниже мѣста впаденія сточныхъ водъ, по теченію. Каждая проба берется на глубинѣ $^1/_2$—1 арш. отъ поверхности воды. Изъ открытаго водоема со стоячей водой берутся двѣ пробы—одна у стока и другая въ нѣкоторомъ отдаленіи отъ него.

D. Выемка пробъ воды изъ колодцевъ съ насосами или изъ водопровода.

Необходимо предварительно откачать или слить воду, находящуюся въ насосѣ или ближайшихъ трубахъ, для чего достаточно 5—10 минутъ. При выемкѣ пробы изъ колодца необходимо брать двѣ пробы: до и послѣ откачиванія воды.

E. Посуда.

Сосудъ для каждой пробы долженъ быть вмѣстимостью не меньше $^1/_4$ ведра, прозрачнаго стекла, по возможности, съ притертой пробкой или съ пробкой обыкновенной, но новой и предварительно хорошо прокипяченой.

Сосудъ долженъ быть чистъ и совершенно сухъ. Передъ выемкой

пробы, его (и пробку) слѣдуетъ ополаскивать той водой, которую берутъ для изслѣдованія.

Сточная вода берется совершенно чистымъ черпакомъ, емкостью 2—4 бутылки, на длинной ручкѣ, изъ котораго ее переливаютъ въ бутыль черезъ воронку. При переливаніи надо слѣдить, чтобы всѣ осѣвшія на дно черпака вещества, перешли въ сосудъ (для чего промывать черпакъ водой изъ той же бутыли).

Вода на глубинѣ берется въ бутыль со стекляною притертой пробкой, которая открывается на потребной глубинѣ при помощи бичевки. Для погруженія пустой бутыли въ воду, къ ней привязываютъ грузъ, напр. камень или прикрѣпляютъ самую бутыль къ шесту.

G. Укупорка и сохраненіе пробъ воды.

При наполненіи бутыли водой, не слѣдуетъ наливать ее до самой пробки вплотную, необходимо оставлять немного пустого мѣста для того, чтобы не лопнула бутыль при согрѣваніи воды.

По наполненіи, бутыль плотно закрывается пробкой; обыкновенная пробка обрѣзается въ уровень съ горлышкомъ и заливается сургучемъ, парафиномъ или мастикой; затѣмъ обвязывается кускомъ чистаго полотна, а стеклянная пробка — пергаментной бумагой. На бутыли должна быть этикетка, съ надписью или обозначеніемъ №. Бутыль упаковывается въ корзину или ящикъ съ соломой, сѣномъ, стружками и т. п.

Бутыли съ водой, предназначенныя для отправки на далекое разстояніе, слѣдуетъ хранить на льду и прибавлять къ водѣ консервирующія средства. Такъ, къ порціи, предназначенной для опредѣленія окисляемости, азота, амміака, прибавляется на 1 литръ воды 2 кб. снт. 25% сѣрной кислоты; къ порціи, предназначенной для опредѣленія плотнаго остатка, взвѣшенныхъ веществъ, потери при прокаливаніи, азота, азотистой кислоты и хлора—на 1 литръ нефильтрованной воды прибавляется 2 кб. снт. хлороформа.

F. Выемка пробы воды для опредѣленія растворенного кислорода по Винклеру. (Опредѣленіе необязательно).

Вода берется въ склянки съ притертыми пробками, емкостью около 250 кб. снт., точно калиброванныя. Вода набирается до верхнихъ краевъ горлышка, избытокъ ея выливается самъ собой при закрываніи склянки пробкой; послѣднее должно производиться такъ, чтобы въ склянкѣ не оказалось пузырька воздуха. При взятіи пробы отмѣчается t° ея, воздуха и барометрическое давленіе.

Производство изслѣдованія.

Въ сточныхъ водахъ дѣлаются слѣдующія опредѣленія: а качественныя, физическія и химическія: цвѣтъ, запахъ, прозрачность, осадокъ, температура, реакція, азотистая кислота, азотная кислота, фосфорная кислота, сѣроводородъ, вредныя вещества, специфическія примѣси отъ производствъ; в) количественныя химическія: осадокъ, взвѣшенныя вещества органическія, взвѣшенныя вещества неорганическія, плотный остатокъ, потеря при прокаливаніи, окисляемость, хлоръ, амміакъ, скорость поглощенія кислорода: с) бактеріологическія: количество бактерій, на показателей фекальнаго загрязненія, патогенныя бактеріи (факультативно).

Въ водѣ водоемовъ, сверхъ сего, опредѣляются: вкусъ, жесткость мыльной пробой, кальцій, магній, растворенный кислородъ (факультативно), специфическія примѣси, микроскопическій и бактеріологическій составъ.

Въ твердыхъ отбросахъ и въ осадкѣ опредѣляются: физическія свойства и морфологическій составъ, вода, зола, азотистыя вещества, азотная, азотистая кислота, амміакъ, сѣроводородъ, специфическія примѣси.

Результаты химическаго анализа водъ выражаются въ миллиграммахъ на литръ воды, а твердыхъ веществъ--въ процентахъ.

А. Физическія свойства.

1. Внѣшній видъ воды характеризуется слѣдующими опредѣленіями: прозрачная, опалесцирующая, мутноватая, мутная, сильно мутная.

2. Цвѣтъ. Опредѣляется цвѣтъ нефильтрованной и фильтрованной воды; въ первомъ случаѣ вода хорошо взбалтывается, чтобы муть распредѣлялась равномѣрно во всей толщѣ воды. Въ одинъ цилиндръ безцвѣтнаго стекла (колориметръ) вливается изслѣдуемая, въ другой дестиллированная вода (для сравненія). Смотрѣть слѣдуетъ черезъ всю толщу воды сверху внизъ, подложивъ подъ цилиндръ листъ бѣлой бумаги.

3. Запахъ. Въ длинногорлую колбу наливается около 50 кб. снт. сточной или около 200 кб. снт. чистой воды, закупоривается пробкой и хорошо взбалтывается. Если послѣ этого запаха не слышно или онъ недостаточно явственен, то вода въ колбѣ подогрѣвается до 40—50° Ц.

4. Осадокъ характеризуется опредѣленіемъ цвѣта и внѣшней формы и вида его. Различаютъ осадки мелкіе, слизистые, клочковатые, комковатые, зернистые и т. п. Высоту осадка опредѣляютъ въ высокомъ цилиндрѣ (60 $\times$ 2 сант.), при чемъ наливаютъ хорошо взму-

ченную воду до 50 снт. и опредѣленіе высоты осадка производятъ по истеченіи 10 минутъ (въ сточныхъ водахъ).

5. Прозрачность. Нефильтрованную, хорошо взболтанную воду наливаютъ въ стеклянный цилиндръ съ гладкимъ дномъ, съ точными дѣленіями и нижнимъ стеклянным краномъ. Подъ цилиндръ, наполненный водой, ставятъ пробный шрифтъ № 1 Снеллена и, открывая кранъ, выпускаютъ воду до тѣхъ поръ, пока отдѣльныя буквы шрифта не становятся совершенно ясными. Высота оставшейся воды въ цилиндрѣ, выраженная въ сантиметрахъ и будетъ степенью прозрачности испытуемой воды.

6. Вкусъ. Для опредѣленія вкуса питьевыхъ водъ пробуютъ воду на мѣстѣ; при чемъ если она холодна, то нагрѣваютъ до 10—15° С (а если тепла, то охлаждаютъ до той же t^0).

Температура. Опредѣленіе t^0 воды производится обязательно на мѣстѣ, при взятіи пробы. Для этого опредѣленія употребляется спеціальный термометръ; можно пользоваться обыкновеннымъ термометромъ, предварительно обернувши ртутный шарикъ его ватой или паклей. Къ термометру привязывается грузъ для того, чтобы онъ легко опускался въ воду. На бичевкѣ термометръ опускается на ту же глубину, на которой берется вода для изслѣдованія и оставляется тамъ въ теченіи 5 минутъ. Если опредѣляется температура верхняго слоя воды, то можно употреблять термометръ, не обертывая его паклей, но отсчетъ температуры нужно производить, отнюдь не вынимая термометра изъ воды.

8. Послѣдующія измѣненія воды. Оставляютъ двѣ пробы воды въ $^1/_2$—2 литра, одну въ открытой склянкѣ, другую—въ склянкѣ съ притертой пробкой; склянка должна быть изъ безцвѣтного стекла. Пробы оставляются на 7—10 дней при температурѣ 18—20° С, при разсѣянномъ свѣтѣ (не на солнцѣ). Ежедневно отмѣчаются измѣненія цвѣта и развитіе гнилостныхъ процессовъ.

В. Химическій составъ.

1. Качественныя опредѣленія.

1. Реакція. Вода наливается въ двѣ пробирки, въ которыя погружаются на половину полоски красной и синей лакмусовой бумаги и оставляются тамъ 5—10 минутъ. Можно также совсѣмъ опустить полоски бумаги въ двѣ колбочки, двѣ фарфоровыя чашки, или два небольшихъ стаканчика.

2. Азотистая кислота. а) Въ водѣ, могущей служить для питья. Къ 50 кб. снт. изслѣдуемой воды прибавляется $1^1/_2$ кб. снт. іодцинковаго крахмала и $^1/_2$ кб. снт. сѣрной кислоты (1 : 3). Появленіе окраски слѣдуетъ ждать не болѣе 5 минутъ (защищать отъ свѣта).

б) Въ сточной водѣ α) При отсутствіи веществъ, выдѣляющихъ іодъ. Грязную сточную воду слѣдуетъ прежде всего обезцвѣтить. Для этого наливаютъ 200 кб. снт. воды въ цилиндръ съ притертой пробкой и прибавляютъ 10 капель амміака. Если вода содержитъ сѣроводородъ, то прибавляютъ для осажденія небольшое количество раствора уксуснокислаго свинца и даютъ отстояться до полнаго освѣтленія. Затѣмъ берутъ 10 кб. снт. освѣтленной жидкости, прибавляютъ нѣсколько капель разбавленной сѣрной кислоты (1—3) и 1 кб. снт. іодцинковаго крахмала. Появленіе синей окраски ожидается въ теченіе 3-хъ минутъ.

β) Въ присутствіи веществъ, выдѣляющихъ іодъ. 50 кб. снт. воды вливаютъ въ небольшую Эрлеймейеровскую колбу, всыпаютъ немного тонкаго порошка желѣзнаго купороса и прибавляютъ 1 кб. снт. разведенной сѣрной кислоты. Закрывъ колбу обыкновенною пробкою, хорошо ее взбалтываютъ въ теченіе нѣсколькихъ минутъ, затѣмъ вставляютъ чистую пробку съ прикрѣпленной полоской фильтровальной бумаги, смоченной растворомъ іодцинковаго крахмала; эта полоска не должна смачиваться жидкостью. Наступленіе синей окраски выжидается отъ 3 минутъ до $1^1/_2$ часа.

3. Азотная кислота. а) При отсутствіи азотистой кислоты. Въ фарфоровую чашку вливаютъ 1—2 кб. снт. воды, бросаютъ туда 1—2 кристаллика дифениламина или бруцина и по стѣнкѣ осторожно наливаютъ $^1/_2$ кб. снт. чистой крѣпкой сѣрной кислоты (не содержащей азотной кислоты). На границѣ соприкосновенія кислоты съ водой появляется съ дифениламиномъ темно-синее кольцо, съ бруциномъ—розовая окраска. Сточную воду при этомъ испытаніи слѣдуетъ брать, освѣтленной амміакомъ, какъ указано выше.

b) Въ присутствіи азотистой кислоты. Въ чистой водѣ. Къ 100 кб. снт. воды прибавляютъ нѣсколько капель сѣрной кислоты и чистой, не содержащей азотной кислоты, мочевины на кончикѣ ножа и оставляютъ на одинъ часъ при комнатной температурѣ (при этомъ азотистая кислота разрушается) и затѣмъ нагрѣваютъ. Нагрѣваніе производится до тѣхъ поръ, пока капля жидкости не дастъ болѣе реакціи на азотистую кислоту. Затѣмъ опредѣляютъ азотную кислоту, какъ это дѣлается при отсутствіи азотистой.

с) Въ сточной водѣ. Профильтрованную воду выпариваютъ до $^1/_5$ объема и 5 кб. снт. полученной сгущенной воды насыщаютъ при обыкновенной температурѣ желѣзнымъ купоросомъ, затѣмъ осторожно вливаютъ ихъ въ пробирку съ 5 кб. снт. крѣпкой сѣрной кислоты. На мѣстѣ соприкосновенія кислоты съ водой появляется красно-бурое кольцо. (Такая же реакція для контроля продѣлывается безъ желѣзнаго купороса).

4. Фосфорная кислота. Выпариваютъ до суха 100 кб. снт. воды съ небольшимъ количествомъ азотной кислоты. Осадокъ нѣко-

торое время нагрѣваютъ выше 100° (для чего чашку осторожно проводятъ надъ горѣлкой), чтобы сдѣлать кремневую кислоту нерастворимой. Содержимое чашки, послѣ охлажденія, растворяется въ небольшомъ количествѣ разведенной азотной кислоты и фильтруется. Прозрачный фильтратъ выливаютъ въ пробирку и прибавляютъ двойное количество прозрачнаго крѣпкаго раствора молибденовокислаго аммонія въ азотной кислотѣ, нагрѣваютъ приблизительно до 60° и затѣмъ оставляютъ въ тепломъ мѣстѣ на нѣсколько часовъ. Въ присутствіи фосфорной кислоты жидкость получаетъ желтое окрашиваніе, затѣмъ мутнѣетъ и, наконецъ, выдѣляетъ осадокъ фосфорно-молибденовокислаго аммонія.

5. Сѣроводородъ. a) Въ свободномъ состояніи. Наливаютъ въ длинногорлую колбу 500 кб. снт. воды и закрываютъ колпачкомъ изъ фильтрованной бумаги, напитанной щелочнымъ растворомъ уксуснокислаго свинца. Жидкость кипятятъ и въ случаѣ присутствія сѣроводорода бумажка окрашивается въ бурый или черный цвѣтъ. Бумажка прилагается къ протоколу.

b) Въ соединеніяхъ. Если нѣтъ свободнаго сѣроводорода, то въ ту же колбочку прибавляютъ 2—3 кб. снт. соляной кислоты и кипятятъ, накрывъ колбочку новой свинцовой бумажкой. При освобожденіи связаннаго сѣроводорода получается на бумажкѣ такое же пятно буро чернаго цвѣта, смотря по количеству сѣроводорода, или сѣрнистыхъ соединеній.

6. Вредныя вещества. Опредѣляются въ каждомъ данномъ случаѣ сообразно съ характеромъ загрязненія. При этомъ обязательно долженъ быть указанъ способъ, которымъ производилось изслѣдованіе на присутствіе вреднаго вещества.

7. Специфическія примѣси, составляющія принадлежность производства. Опредѣленіе такихъ примѣсей производится въ зависимости отъ рода производства или загрязненія. При отыскиваніи такихъ примѣсей слѣдуетъ руководствоваться составленнымъ коммиссіей спискомъ производствъ съ указаніемъ состава спускаемыхъ ими сточныхъ водъ. Методы изслѣдованія опредѣляются въ каждомъ частномъ случаѣ по обычнымъ химико-аналитическимъ правиламъ и подробно обозначаются въ протоколѣ.

2. Количественныя опредѣленія.

1. Осадокъ. Количество осадка опредѣляется въ цилиндрѣ (высотой 60, діаметромъ 2 снт.), въ который наливается 50 кб. снт. хорошо взмученной воды. Опредѣленіе высоты осадка производится послѣ 10-ти минутнаго отстаиванія; высоты осадка въ миллиметрахъ перечисляется на 1 метръ высоты слоя воды.

2. Взвѣшенныя вещества. Профильтровываютъ 100—500 кб.

снт. воды (смотря по количеству взвѣшенныхъ веществъ) черезъ фильтръ съ опредѣленнымъ содержаніемъ золы, предварительно высушенный при 100° Ц и взвѣшенный. Затѣмъ промываютъ фильтръ дестиллированной водой и высушиваютъ до постояннаго вѣса. Разница въ вѣсѣ показываетъ общее количество взвѣшенныхъ веществъ.

Если фильтръ съ взвѣшенными веществами сжечь и прокалить, то получится количество взвѣшенныхъ веществъ неорганическаго происхожденія. Если вычесть полученную цифру изъ общаго количества взвѣшенныхъ веществъ, получаютъ вѣсъ органическихъ взвѣшенныхъ веществъ.

При незначительномъ содержаніи взвѣшенныхъ веществъ, послѣдніяопредѣляютъ посредствомъ выпариванія $^1/_2$—1 литра изслѣдуемой воды нефильтрованной и фильтрованной; разница между вѣсомъ сухого остатка той и другой показываетъ количество взвѣшенныхъ веществъ.

3. Плотный остатокъ опредѣляется путемъ выпариванія отъ 100 (въ сточной) до 500 кб. снт. (питьевой) воды на водяной банѣ, послѣ чего онъ сушится въ сушильномъ шкафу при 110° С и по охлажденіи взвѣшивается; высушиваніе и взвѣшиваніе продолжается до тѣхъ поръ, пока разница при взвѣшиваніяхъ не будетъ превышать долей миллиграмма.

4. Остатокъ отъ прокаливанія получается при прокаливаніи плотнаго остатка на пламени простой газовой горѣлки (или сильной спиртовой), до полнаго сжиганія органическихъ веществъ. Давъ ему остыть, смачиваютъ растворомъ углекислаго аммонія, избытокъ котораго удаляютъ сначала выпариваніемъ на водяной банѣ, а затѣмъ осторожнымъ прокаливаніемъ надъ пламенемъ горѣлки. Вычтя вѣсъ прокаленнаго остатка изъ вѣса плотнаго остатка, получимъ вѣсъ органическихъ веществъ.

5. Окисляемость производится по способу Кубеля и выражается въ миллиграммахъ кислорода, потребнаго для окисленія органическихъ веществъ въ одномъ литрѣ воды.

Въ коническую колбу, емкостью около 300 кб. снт., наливается 100 кб. снт. испытуемой воды, прибавляется 5 кб. снт. сѣрной кислоты (1:3) и изъ бюретки—10 кб. снт. (или болѣе) марганцевокислаго калія (0,4 на 1 литръ); колба ставится на огонь и производится кипяченіе ровно 10 минутъ (считая съ момента закипанія), при этомъ розовая окраска жидкости не должна исчезать; затѣмъ прибавляютъ 10 кб. снт. (или соотвѣтственно болѣе) щавелевой кислоты (0,7875 грм. на литръ; 1 кб. снт. такого раствора соотвѣтствуетъ 1 миллиграмму кислорода) и къ обезцвѣченной жидкости вновь прибавляютъ марганцеваго раствора до появленія стойкаго слабо-розоваго окрашиванія.

Послѣ этого тотчасъ же опредѣляется титръ марганцевокислаго калія, для чего въ ту же колбочку вновь прибавляется 10 кб. снт. щавелевой кислоты и вновь титруется марганцевымъ растворомъ.

Если въ водѣ имѣется много органическихъ веществъ, то такая вода должна разбавляться дестиллированной водой, освобожденной отъ органическихъ веществъ перегонкой въ стекляной ретортѣ съ прибавленіемъ кислаго сѣрнокислаго кали ($KHSO_4$) и марганцевокислаго кали ($KMnO_4$).

6. Хлоръ. 50 кб. с. питьевой воды титруется растворомъ азотнокислаго серебра (1 кб. снт. = 1 млгр. Cl) при индикаторѣ хромовокисломъ кали (10%).

Если хлора въ водѣ много, то воды берутъ меньше и разбавляютъ такимъ образомъ, чтобы общее количество составляло 50 кб. снт.

Въ сточныхъ водахъ хлориды опредѣляются вѣсовымъ способомъ—осажденіемъ азотно-кислымъ серебромъ послѣ подкисленія азотной кислотой, въ самой водѣ или въ сухомъ остаткѣ воды, выпаренной съ прибавленіемъ углекислаго натра.

7. Амміакъ опредѣляется колориметрическимъ способомъ путемъ сравниванія изслѣдуемой воды съ растворомъ хлористаго аммонія. Въ нѣсколько цилиндровъ (совершенно одинаковыхъ) наливаютъ по 100 кб. снт. чистой дестиллированной воды и прибавляютъ разное количество раствора хлористаго аммонія (1 кб. снт. = 0,05 млгр. NH_3); послѣ чего во всѣ цилиндры прибавляютъ по 1 кб. снт. несслерова реактива и окраску изслѣдуемой воды сравниваютъ съ окраской воды, содержащій хлористый аммоній.

Изслѣдуемую воду предварительно освобождаютъ отъ щелочныхъ земель, для чего наливаютъ въ высокій цилиндръ съ притертой пробкой 300 кб. снт. воды, прибавляютъ 2 кб. снт. раствора соды (1 : 2) и одинъ кб. с. ѣдкаго натра (1 : 2), взбалтываютъ и оставляютъ стоять; по отстаиваніи берутъ пипеткой 100 кб. снт. прозрачной жидкости.

Вмѣсто описаннаго осажденія щелочныхъ земель можно пользоваться способомъ Винклера, а именно къ 100 кб. снт. испытуемой воды прибавлять 2—3 кб. снт. насыщеннаго на холоду раствора сегнетовой соли, взбалтывать и тотчасъ прибавлять 2 кб. снт. несслерова реактива.

Въ сточной водѣ и водѣ питьевой, окрашенной въ желтый цвѣтъ, амміакъ опредѣляется въ перегонѣ послѣ дестилляціи испытуемой воды съ магнезіей.

8. Жесткость опредѣляется по Клэрку, или Винклеру съ помощью титрованнаго спиртоваго раствора мыла и выражается въ нѣмецкихъ градусахъ. Для опредѣленія постоянной жесткости воду предварительно кипятятъ въ теченіе $^1/_2$ часа, фильтруютъ и доводятъ до первоначальнаго объема дестиллированной водой.

9. Кальцій опредѣляется въ видѣ окиси. Изслѣдуемую воду подкисляютъ соляной кислотой и концетрируютъ до $^1/_4$ первоначальнаго объема; удаляютъ окиси желѣза и алюминія осажденіемъ ѣдкимъ амміакомъ съ прибавленіемъ хлористаго аммонія къ горячей жидкости.

Соли кальція осаждаются щавелевокислымъ аммоніемъ и на слѣдующій день отфильтровываются; затѣмъ осадокъ на фильтрѣ высушивается, сильно прокаливается до постояннаго вѣса и взвѣшивается въ видѣ окиси кальція (CaO). При осажденіи и фильтраціи необходимо дѣлать контрольныя повѣрки на полноту осажденія и промыванія.

10. Магній опредѣляется въ фильтратѣ отъ солей кальція; къ фильтрату прибавляется растворъ амміака и фосфорнонатровой соли; на другой день осадокъ отфильтровывается, промывается растворомъ амміака, высушивается, сжигается съ фильтромъ и прокаливается. Полученный вѣсъ пирофосфорно-магніевой соли пересчитывается на окись магнія умноженіемъ на 0,36.

Примѣчаніе. Окись кальція и магнія могутъ быть опредѣлены также въ прокаленномъ сухомъ остаткѣ воды по удаленіи изъ него SiO_2 и солей глинозема и желѣза.

11. Растворенный кислородъ опредѣляется по способу Винклера въ той же стклянкѣ, въ которую взята проба воды спеціально для опредѣленія растворенного кислорода. При помощи длинной пипетки, достающей своимъ оттянутымъ концомъ до дна стклянки, на мѣстѣ взятія пробы вливаются туда реактивы: сначала ѣдкій натръ съ іодистымъ каліемъ, затѣмъ хлористый марганецъ; послѣ этого воду хорошо взбалтываютъ, даютъ осѣсть осадку и прибавляютъ соляную кислоту для полнаго растворенія осадка. Затѣмъ все содержимое склянки выливаютъ въ лабораторіи въ большую эрленмейеровскую колбу и титруютъ сѣрноватистокислымъ натромъ въ присутствіи крахмала. Количество его высчитывается по формулѣ.

12. Въ сточной водѣ опредѣляется скорость поглощенія кислорода, растворенного въ водѣ, по методу «четырехъ-часового окисленія»,

Опредѣленіе ведется, по Фоулеру, слѣдующимъ образомъ:

Берутъ 70 кб. снт. подлежащей изслѣдованію сточной воды, прибавляютъ 10 кб. снт. сѣрной кислоты (1 ч. H_2SO_4 + 3 ч. H_2O) и 50 кб. снт. раствора марганцево-каліевой соли (0,395 грм. $KMnO_4$ въ 1 литрѣ дестиллированной воды, чуть чуть окрашенной въ розовый цвѣтъ марганцевой солью; 10 кб. снт. такого раствора = 1 миллигрм. кислорода. Установку титра см. выше «Опредѣленіе органическихъ веществъ»). Смѣсь, взбалтывая время отъ времени, оставляютъ стоять при комнатной температурѣ въ теченіе четырехъ часовъ. По истеченіи этого времени прибавляютъ 5 капель 10% раствора іодистаго калія, изъ котораго оставшаяся неразложенной марганцево-каліевая соль выдѣляетъ свободный іодъ. Количество выдѣлившагося іода опредѣляется титрованіемъ сѣрноватисто-натровой солью въ присутствіи крахмальнаго клейстера (7 грм. $Na_2S_2O_3$ въ 1 литрѣ воды; 25 кб. снт. этого раствора должны точно соотвѣтствовать 50 кб. снт.

раствора марганцевокислаго кали вышеуказанной крѣпости). Для установки титра сѣрноватисто-натровой соли берутъ 70 кб. снт. дестиллированной воды, 10 кб. снт. сѣрной кислоты и 50 кб. снт. марганцево-каліевой соли указанной выше крѣпости, титруютъ сѣрноватисто-натровой солью.

Вычисленіе количества поглощеннаго кислорода производится слѣдующимъ образомъ:

10 кб. с. $KMnO_4 = 1$ миллиграмму кислорода,
1 кб. снт. $Na_2S_2O_3 = 2$ кб. снт. $KMnO_4$

Если на титрованіе оставшейся неразложенной марганцево-каліевой соли было израсходовано 22 кб. снт. $Na_2S_2O_2$ кб. снт., что соотвѣтствуетъ $22 \times 2 = 44$ кб. снт. $KMnO_4$, то вычитая изъ 50 кб. снт. $KMnO_4$, прибавленныхъ къ 70 кб. снт. сточной воды, 44 кб. снт., получимъ разницу въ 6 кб. снт. $KMnO_4$.

Эти 6 кб. с. раствора марганцевокаліевой соли или 0,6 миллигр. кислорода пошли на окисленіе органическихъ веществъ въ 70 кб. снт. сточной воды, взятыхъ для изслѣдованія. Слѣдовательно 1000 кб. снт. сточной воды въ теченіе 4 часовъ стоянія поглотятъ $0{,}6 \times \frac{1000}{70} = 8{,}6$ миллиграмма кислорода.

13. Въ сточной водѣ производится также проба на гніеніе, причемъ вода помѣщается въ термостатъ при 20° Ц. на 7 сутокъ.

С. Микробіологическій анализъ.

Для бактеріологическаго изслѣдованія вода должна быть взята самимъ изслѣдователемъ со всѣми предосторожностями, указанными бактеріологической техникой, и самое изслѣдованіе должно производиться сейчасъ же вслѣдъ за выемкой пробы.

А. Опредѣленіе числа водныхъ бактерій.

1. Вода набирается въ тѣхъ же мѣстахъ, въ которыхъ берется для химическаго изслѣдованія и одновременно съ послѣднимъ въ стерилизованную и запаянную пробирку, которая погружается вся подъ поверхность воды. Оттянутый носикъ пробирки обламывается подъ водой прокаленнымъ пинцетомъ или инымъ приспособленіемъ. Послѣ того, какъ вода вошла въ пробирку, пробирка вынимается и тотчасъ же запаивается вновь. Въ случаяхъ, когда требуется взять пробы воды съ различныхъ глубинъ, рекомендуется принимать спеціальные приборы для взятія пробъ. Вода изъ водопроводныхъ и др. крановъ, послѣ спуска первой порціи, набирается въ стерилизованныя и заткнутыя ватой колбочки, причемъ кранъ стерилизуется пламенемъ.

2. Вынутыя для бактеріологическаго изслѣдованія пробы воды тотчасъ же ставятся въ сосудъ со льдомъ или съ охладительной смѣсью, въ которомъ и держатся до самаго момента посѣва на питательныя среды.

3. Для выращиванія водныхъ бактерій должна примѣняться коховская мясо-пептонная желатина съ опредѣленной степенью щелочности, приготовленная по прилагаемому при семъ рецепту; послѣ того какъ въ чашки Петри налита изслѣдуемая вода, разжиженную желатину разливаютъ въ нихъ по 10 кб. снт.

4. Послѣ посѣва изслѣдуемой воды, которая предварительно разводится стерилизованной водой 1 : 50, 1 : 100, если въ этомъ встрѣчается надобность, чашки Петри ставятся въ термостатъ при 22° Ц. и колоніи считаются на третьи и на пятые сутки въ лупу съ помощью счетчика Вольфгюгеля (или инымъ путемъ) и результаты пересчитываются на 1 кб. снт. изслѣдуемой воды.

В. Нахожденіе нѣкоторыхъ видовъ бактерій.

I. Бактеріологическія пробы на загрязненіе фекальными массами, или изслѣдованіе на присутствіе въ водѣ кишечной палочки.

а) Бродильная проба при 46° Ц. по Эйкману.

Изслѣдованіе производится въ бродильныхъ колбочкахъ, стерилизованныхъ и заткнутыхъ ватной пробкой, которыя употребляются для открытія сахара въ мочѣ, или въ такихъ же по формѣ колбахъ большихъ размѣрахъ. Въ колбочку наливается 10 кб. снт. смѣси, содержащей въ водномъ растворѣ 1% пептона, 1% винограднаго сахара и $^1/_2$ % поваренной соли; колбочка съ пептонной водой стерилизуется по общимъ правиламъ и къ содержимому ея прибавляется 0,2 до 5 куб. снт. изслѣдуемой воды, смотря по степени ея загрязненія. Такихъ посѣвовъ изъ каждой пробы воды должно быть сдѣлано 5—10 одновременно. Затѣмъ колбочки ставятся въ термостатъ при 46° Ц. на 24 часа. По истеченіи этого времени сосчитываютъ число колбочекъ, въ которыхъ образовался газъ, и результаты записываютъ, обозначая объемъ взятой для изслѣдованія воды [1]).

Въ случаяхъ очень чистыхъ водъ берутъ большія колбы и по 100 кб. снт. воды, приливаютъ къ 10 кб. снт. сахаро-пептонной смѣси вышеуказаннаго состава, но только въ 10 разъ болѣе крѣпкой.

Примѣчаніе. Чистыя воды, не подвергающіяся фекальному загрязненію, не даютъ броженія даже въ томъ случаѣ, если берутъ для изслѣдованія ихъ разомъ до 300 кб. снт.

в) Термофильная проба Петрушки и Пуша.

---

[1]) Въ настоящее время въ бродильныя колбы наливается смѣсь Буллира.

Берется три небольшихъ эрленмейеровскихъ колбы съ 50 кб. снт. дестиллированной воды въ каждой; къ одной изъ нихъ прибавляютъ 0,5 кб. снт. изслѣдуемой воды и хорошо взбалтываютъ; изъ первой колбочки берутъ также 0,5 кб. снт. и вливаютъ во вторую; изъ этой опять берутъ 0,5 кб. стн. и вливаютъ въ третью. Затѣмъ берутъ пробирки съ обыкновеннымъ бульономъ, числомъ 8, и засѣваютъ въ нихъ по 1 кб. снт. и по 0,1 кб. снт. изслѣдуемой воды: неразведенной (въ 2 пробирки) и изъ каждой изъ трехъ колбочекъ съ разбавленной водой (по 2 пробирки).

Такимъ образомъ получаются слѣдующія разведенія: 1,0 — 0,1; 0,01—0,001; 0,0001—0,00001; 0,000001—0,0000001.

Пробы ставятся въ термостатъ при 37° Ц. на 24 часа; по истеченіи этого времени смотрятъ, въ какихъ пробиркахъ произошло диффузное помутнѣніе вслѣдствіе развитія «термофильныхъ» бактерій, въ числѣ которыхъ можетъ находиться и кишечная палочка.

Если помутнѣніе произошло въ пробиркахъ, содержащихъ воды отъ 0,01 кб. снт. и болѣе, то «термофильный титръ» этой воды будетъ равенъ 0,01. Для опредѣленія «титра кишечной палочки» изъ помутнѣвшаго бульона дѣлаютъ посѣвы на дифференціальныя питательныя среды (Дригальскаго, на бульонъ съ виноградным сахаромъ, испытываютъ на образованіе индола). Если такимъ образомъ будетъ доказано присутствіе въ помутнѣвшемъ бульонѣ кишечной палочки, то и «коли-титръ» изслѣдуемой воды будетъ также равенъ 0,01.

II. Изслѣдованіе на присутствіе нѣкоторыхъ болѣзнетворныхъ микроорганизмовъ.

1. Нахожденіе брюшнотифозной палочки.

Для качественнаго изслѣдованія берется проба воды въ 3—5 литровъ; причемъ изъ открытыхъ колодцевъ берутъ вторую пробу воды послѣ того, какъ воду взмутили.

Пробу воды оставляютъ затѣмъ при комнатной температурѣ на нѣсколько дней и берутъ съ поверхности нѣсколько кб. снт. для посѣва на пластинкахъ. Лучше всего засѣять на среду Дригальскаго-Конрада, состоящую изъ лактозо-агара съ лакмусомъ и кристалвіолетомъ. Выросшія колоніи палочекъ тифа и кишечной палочки дифференцируются пока на основаніи измѣненія цвѣта лакмусоваго агара въ красный, бродильной пробой и индоловой реакціей. (Ни одной изъ этихъ реакцій брюшнотифозная палочка не даетъ).

2. Нахожденіе холерной запятой.

По крайней мѣрѣ 1 литръ воды наливается въ стерилизованную колбу съ 100 кб. снт. пептонной воды; перемѣшивается, разливается

въ колбы, также стерилизованныя, по 100 кб. снт. Эти колбы ставятся при 37° Ц. въ термостатъ, на 8—12 часовъ. Для изслѣдованія берется проба съ поверхности. Тождество съ холерной запятой устанавливается подробнымъ изслѣдованіемъ въ висячей каплѣ, посѣвами на жидкихъ и твердыхъ средахъ, прививками морскимъ свинкамъ и пробой на агглютинацію. (Подробныя указанія должны содержаться въ спеціальной инструкціи по борьбѣ съ холерой).

Примѣчаніе. Помимо вышеуказанныхъ изслѣдованій, въ отдѣльныхъ случаяхъ, гдѣ это потребуется обстоятельствами дѣла, можетъ производиться также изслѣдованіе зоо-и фито-планктона (біологическій анализъ).

Рецепты приготовленія питательной желатины для бактеріологическаго анализа воды.

I. Изъ экстракта Либиха.

а) Растворить 2 части мясного экстракта Либиха, 2 части пептона Витте, 1 часть хлористаго натрія въ 200 частяхъ воды. Нагрѣвать $^1/_2$-часа въ стерилизаторѣ Коха и послѣ охлажденія и отстаиванія профильтровать.

б) Прибавить на 900 частей этого раствора 100 вѣсовыхъ частей желатины; послѣ того какъ желатина разбухнетъ и размягчится, нагрѣвать въ стерилизаторѣ Коха не больше получаса. Къ горячему еще раствору добавить 30 частей 4$^0/_0$-наго ѣдкаго натра, а затѣмъ прибавлять его по каплямъ до тѣхъ поръ, пока синяя лакмусовая бумажка не перестанетъ краснѣть. Четверть часа нагрѣвать въ стерилизаторѣ Коха, пробовать реакцію и исправить ее, если нужно. Прибавить полторы части кристаллизованной, но не вывѣтренной соды, прокипятить отъ $^1/_2$ до $^3/_4$ часа въ коховскомъ стерилизаторѣ и профильтровать. Разлить въ обезпложенныя пробирки по 10 кб. снт. и простерилизовать, нагрѣвая одинъ разъ, въ теченіе 15—20 минутъ.

II. Изъ рубленаго мяса.

Мелко изрубить 100 частей освобожденнаго отъ жира коровьяго или лошадинаго мяса, облить 200 частями воды, продержать $^1/_2$-часа въ коховскомъ стерилизаторѣ при 50° Ц. и затѣмъ въ немъ же кипятить въ теченіе $^1/_2$—$^3/_4$ часа. Мясную кашу отфильтровать черезъ полотно. Фильтратъ довести до 200 кб. снт. и прибавить къ нему 2 части пептона и 1 часть хлористаго натра. Остальное, какъ описано въ I. б).

Приготовленіе среды Буллира.

Послѣ изданія настоящей инструкціи, при изслѣдованіи на кишечную палочку, во всеобщее употребленіе вошла среда Буллира, которая состоитъ изъ бульона съ маннитомъ и краской нейтральротъ.

Берутъ 1 килограммъ рубленаго мяса, вымачиваютъ его 24 часа въ 2 литрахъ воды, фильтруютъ черезъ тряпку; къ фильтрату прибавляютъ 25 грм. пептона Витте, 15 грм. поваренной соли и 30 грм. маннита; нагрѣваютъ $^1/_2$-часа въ аппаратѣ Коха, фильтруютъ и усредняютъ растворомъ соды, какъ при приготовленіи обыкновеннаго бульона. Отдѣльно приготовляютъ 0,1% стерилизованный растворъ нейтральрота. Для изслѣдованія берутъ: 2 ч. изслѣдуемой воды, 1 ч. бульона и на 100 ч. этой смѣси 2 ч. раствора краски. Напр., наливаютъ въ большую бродильную колбу 100 кб. снт. бульона + 6 кб. снт. нейтральрота и 200 кб. снт. изслѣдуемой воды и ставятъ въ термостатъ на 12—24 часа при 45,5—46° Ц. Въ присутствіи кишечной палочки образуется газъ, красный цвѣтъ измѣняется въ желтый цвѣтъ съ зеленой флуоресценціей и на лакмусъ содержимое колбы дѣлается ясно-кислымъ. Дальнѣйшая діагностика состоитъ въ выдѣленіи кишечной палочки на избирательныхъ средахъ и провѣрка ея морфологическихъ и біологическихъ свойствъ обычными пріемами.

Анализъ твердыхъ отбросовъ, осадковъ и ила.

1. Физическія свойства и морфологическій составъ. Отмѣчаются свойства, консистенція, запахъ и случайныя примѣси. Механическими пріемами (отмучиваніе, просѣиваніе, фильтрованіе) выдѣляются частицы камня, угля, дерева, бумаги, волосъ, овощей и т. п., а также животные (глисты и ихъ яйцы) и растительные организмы. Мелкія частицы разсматриваются подъ микроскопомъ.

Для химическаго изслѣдованія берется воздушно-сухое вещество. Составныя части, кромѣ воды, разсчитываются въ %% на безводное вещество.

2. Вода. Количество воды опредѣляется высушиваніемъ при 100° Ц. порціи изслѣдуемой воздушно-сухой массы, хорошо размѣшанной въ ступкѣ.

3. Зола опредѣляется сожженіемъ плотнаго остатка (послѣ высушиванія) и послѣдующимъ прокаливаніемъ на простой горѣлкѣ по общимъ правиламъ.

4. Азотистыя вещества опредѣляются по способу Кьельдаля (въ воздушно-сухомъ веществѣ).

5. Азотистая и азотная кислота опредѣляется въ водной вытяжкѣ, послѣ фильтраціи ея, какъ при анализѣ сточныхъ водъ.

Для полученія водной вытяжки, въ цилиндръ съ притертой пробкой берется 50 граммъ воздушно-сухого вещества, хорошо размѣшаннаго и растертаго, затѣмъ наливается 200 кб. снт. дестиллированной воды и при частомъ взбалтываніи оставляется на сутки.

6. Амміакъ опредѣляется перегонкой 50 граммъ воздушно-сухого вещества съ жженой магнезіей и титрованіемъ полученнаго перегона $^1/_{10}$ норм. растворомъ сѣрной кислоты.

7. Хлоръ опредѣляется въ вытяжкѣ по способамъ, указаннымъ въ анализѣ сточныхъ водъ.

8. Сѣроводородъ. Въ колбочку съ дестиллированной водой берется нѣсколько граммъ изслѣдуемаго вещества, прибавляется нѣсколько капель HCl и кипятится, при чемъ горло колбочки закрывается бумажкой, смоченной щелочнымъ растворомъ уксуснокислаго свинца.

9. Кромѣ того, опредѣляются вещества, характеризующія производство, по способамъ, соотвѣтствующимъ каждому данному случаю.

VI.

Распредѣленіе источниковъ загрязненія водоемовъ по группамъ съ характеристикой спускаемыхъ ими сточныхъ водъ и твердыхъ отбросовъ.

I. Горная промышленность.

1) Добываніе золота: ртуть, ціанистый калій, хлоръ.

2) Мѣдно-свинцовые и цинко-плавильные заводы: свободныя минеральныя кислоты, сѣрнокислая мѣдь, хлористый кальцій, свинцовыя соли, цинкъ, цинковая сажа (раймовка) и мѣдь.

3) Ртутные заводы: ртуть и ртутныя соединенія, зола, ртутная сажа (раймовка).

4) Рудники (добываніе рудъ): отбросы, соотвѣтствующіе химическому составу и способамъ обработки руды (обжиганіе, промывка).

5) Угольныя копи, мойка углей: хлористыя соли натрія, калія, магнія, кальція, барія и стронція, сѣрнокислый аллюминій и желѣзо, свободная сѣрная кислота; угольная пыль; рудничная вода (соотвѣтствующая горной породѣ); отбросы людей и животныхъ, остатки освѣтительныхъ матеріаловъ, глисты (Anchylostoma duodenale).

6) Чугунно-плавильные, желѣзодѣлательные и желѣзопрокатные заводы: шлаки, флюсы, продукты сухой перегонки изъ генераторовъ; остатки рудъ и металлическіе отбросы.

II. Обработка металла.

1) Гальванизированіе: свободныя кислоты, соли кальція, магнія, желѣза, цинка и мѣди; иногда синеродистое кали.

2) Зеркальное производство: ртуть, олово.

3) Никкелировочные заводы: никкель, мѣдь, цинкъ.

4) Фабрики желѣзныхъ издѣлій, проволочное, гвоздильное и проч. производства: свободныя минеральныя кислоты, хлори-

стое и сѣрнокислое желѣзо, въ осадкахъ—окись желѣза, обрѣзки металла.

5) Производство прочихъ металлическихъ издѣлій: металлы соотвѣтственно производству и, часто, минеральныя кислоты.

6) Цинковальные заводы: протравы, свободная соляная кислота, цинкъ.

III. Обработка дерева.

1) Лѣсопильные заводы: опилки.

2) Столярно-токарныя заведенія, паркетныя и пр.: остатки дерева, опилки, клей, лаки, краски.

IV. Обработка минеральныхъ веществъ.

1) Асфальтовые: асфальтъ, каменноугольная смола, известковыя соединенія, хрящъ.

2) Известковые и алебастровые заводы: сѣрнокислый кальцій, углекислый кальцій и ѣдкая известь.

3) Кирпичные заводы и гончарное производство: свинецъ, мѣдь, глина; хлористый натръ.

4) Производство изъ фарфора и стекла: глина, свинецъ, краски, углекислыя щелочи, кремнекислота; металлы, употребляемые для окраски стекла; стекло.

5) Цементные заводы: соли кальція, глинозема и кремневой кислоты.

V. Химическія производства.

1) Газовые заводы и коксовыя печи: соединенія амміака (углекислый, сѣрнокислый, сѣрноватистокислый, хлористый, сѣрнистый, роданистый, желѣзо-синеродистый); фенолы, роданистый и сѣрнистый кальцій, смолистыя вещества.

2) Динамитные и пироксилиновые заводы: сѣрная кислота, азотная кислота, известь, клѣтчатка, эфиръ.

3) Добываніе ацетилена: ѣдкій кальцій.

4) Добываніе древеснаго уксуса и спирта: крезолъ, хлористый кальцій, смолистыя вещества, дрожжевыя клѣтки и бактеріи, древесный уксусъ и древесный спиртъ.

5) Добываніе ультрамарина: сѣрнокислый натрій, сода, ѣдкій натръ, сѣрнистый натръ.

6) Производство бѣлильной извести: хлористое желѣзо, свободная соляная и сѣрная кислота, хлоръ, мышьякъ, хлористыя соли кальція, магнія, аллюминія, никкеля и кобальта; слѣды свинца; соединенія марганца.

7) Производство желѣзо-синеродистыхъ соединеній: соединенія ціана и сѣры.

8) Производство кали: хлористый натрій, хлористыя соли калія, магнія, кальція, сѣрнокислый магній.

9) Производство каменноугольныхъ красокъ: свободныя минеральныя кислоты, фенолы, нафтолы, нитро-соединенія, сульфокислоты и т. п., иногда мышьякъ; сѣрнистыя соединенія, пиридиновыя основанія, хинолинъ, анилиновое масло, резорцинъ и соотвѣтствующія краски.

10) Производство кислотъ:

а) неорганическихъ
в) органическихъ } остатки солей и кислотъ.

11) Производство минеральныхъ красокъ: тяжелые металлы, свободныя кислоты и щелочи, ядовитые газы.

12) Производство мыла, свѣчей, стеарина, остатки жира, мыло, щелочи, поваренная соль, глицеринъ, кристаллы маргарина, бактеріи, мирбановая эссенція (нитробензолъ).

13) Производство нефтяныхъ продуктовъ и парафина: минеральныя масла, кислоты, щелочи, нафтеновыя кислоты, нефтяные остатки.

14) Производство пикриновой кислоты: пикриновая кислота, азотная кислота, фенолы.

15) Производство резиновыхъ издѣлій: сѣроуглеродъ, сѣра, киноварь, свинецъ, сюрьма, цинкъ, металлическія краски.

16) Производство соды: а) по способу Леблана: сѣрнистый кальцій, сѣрнистый натрій, сѣрноватистокислый кальцій, сѣрнистокислый кальцій, сѣрнистое желѣзо, ѣдкое кали, мышьякъ; въ осадкахъ—сѣра.

в) по амміачному способу Сольвэ: хлористый натрій, хлористый кальцій, сѣрнокислый кальцій, углекислый кальцій, амміачныя соли, сода.

17) Производство хромовокислыхъ солей: соли хромовой кислоты.

18) Производство фармацевтическихъ препаратовъ и парфюмерныхъ издѣлій: различные фармацевтическіе препараты, смотря по роду производства, сложные эфиры, тяжелые металлы (свинецъ, ртуть и др.).

VI. Обработка волокнистыхъ веществъ.

1) Бѣлильныя заведенія: бѣлильная известь, хлористый кальцій, гипсъ, свободныя кислоты и щелочи, жирныя кислоты.

2) Красильни и красильныя заведенія: протравы (цинкъ,

олово, свинецъ, мѣдь, хромовая кислота, мышьяковистая кислота), и соотвѣтствующія краски; въ осадкахъ также краски и соли тяжелыхъ металловъ.

3) Мочка льна и конопли: органическія кислоты (масляная, пропіоновая, уксусная) и легко загнивающія органическія вещества; фосфорнокислыя соли, углеводы.

4) Шерстомойни, суконныя фабрики, промывка хлопка и шелка: остатки шерсти, жиръ, химическія вещества для очистки шерсти (мышьякъ, квасцы, глиноземъ, соли олова, винный камень, сода, мыло), иногда споры сибирской язвы, волосы, масло кровь, калъ, клей; ланолинъ, масляныя, стеариновыя кислоты, соли амміака, хлористый калій, волокна хлопка и шелка.

VII. Обработка животныхъ продуктовъ.

1) Кишечныя: органическія вещества (упругія волокна), калъ, кишечныя бактеріи, болѣзнетворныя бактеріи (туберкулезъ, споры сибирской язвы), яйца глистъ.

2) Клееваренные: органическія вещества животнаго происхожденія, ѣдкая известь, органическія кислоты (масляная, валеріановая, пропіоновая), костный жиръ, клеевыя вещества.

3) Кожевенные заводы: легко-загнивающія органическія вещества (кровь, гной, шерсть), дубильныя вещества, хлористый натрій, ѣдкая известь, сѣрнистый кальцій, сѣрнистый натрій, мышьякъ, споры сибирской язвы и чумныя бактеріи (при обработкѣ тарабаганьихъ шкуръ), сѣроводородъ и краски.

4) Очистка перьевъ: частицы перьевъ, солома и навозъ.

VIII. Обработка питательныхъ продуктовъ.

А. Животнаго происхожденія.

1) Альбуминные заводы: кровяной пигментъ, органическія, легко гніющія вещества.

2) Бойни: кровь, жиръ, содержимое внутренностей, остатки мяса, навозъ, болѣзнетворные микробы (палочки бугорчатки), глисты; въ случаѣ примѣненія химическихъ способовъ очистки и обезвреживанія сточныхъ водъ — примѣси соотвѣтствующихъ веществъ.

3) Маслодѣлательные заводы: органическія кислоты; жиры животнаго и растительнаго происхожденія, кристаллы маргарина и стеарина.

4) Молочныя фермы: жиръ, бѣлки, молочный сахаръ, мыло, палочки бугорчатки.

5) Рыбные промыслы, заводы рыбныхъ и мясныхъ кон-

сервовъ: органическія вещества, остатки рыбы (чешуя, внутренности, кости, глаза), поваренная соль, сѣроводородъ, обрѣзки жести, олово, свинецъ, консервирующія вещества (салициловая кислота, борная кислота).

6) Салотопенные и маргариновые заводы: органическія кислоты, сало, болѣзнетворныя бактеріи (бугорчатка).

В. Растительнаго происхожденія.

1) Производство кваса и искусственныхъ минеральныхъ водъ: органическія вещества (бѣлки, крахмалъ, органическія кислоты); красящія вещества; оболочки плодовъ и ягодъ, ихъ зерна.

2) Маслобойные заводы: сѣрная кислота, остатки сѣмянъ, маслянистыя вещества, гумми и смолистыя вещества, хлористый цинкъ, клѣтчатка.

3) Мукомольни: отруби, крахмалъ.

4) Кондитерскія фабрики (издѣлія изъ фруктовъ и ягодъ): остатки фруктовъ и ягодъ (кожура, зерна), органическія кислоты, бродильные грибки, каменноугольныя краски, сахаринъ.

5) Пивоваренные, винокуренные, солодовенные и дрожжевые заводы: легко загнивающія органическія вещества, остатки клѣтчатки, органическія кислоты (уксусная, молочная), углеводы, дрожжевыя клѣтки, колоніи Leptomitus, бактеріи и инфузоріи; частички размолотаго зерна; колоніи Beggiatoa alba.

6) Производство крахмала (изъ картофеля, маиса, пшеницы и риса): остатки промоевъ (гумусовыя вещества, корешки и мелкія части картофеля, растворенныя легко-загнивающія органическія вещества, крахмальныя зерна и клѣтчатка, поваренная соль; при кислыхъ способахъ—органическія вещества, перешедшія въ молочное броженіе и легко загнивающія. По берегамъ каналовъ—разростаніе Leptomitus, въ осадкахъ колоніи Beggiatoa.

7) Свеклосахарное производство: сахаръ и другія растворимыя вещества свеклы: калійныя соли органическихъ кислотъ (уксусной, масляной, молочной), аспарагинъ, глютаминъ, альбумоза и продукты распада бѣлковъ; пектиновыя вещества; бактеріи (Leptomitus, Spherotilis), частицы свеклы и землистыхъ веществъ; горячія конденсаціонныя воды, освѣтляющія вещества.

IX. Обработка тряпья и бумажной массы.

1) Писчебумажныя и картонныя фабрики: органическія вещества (клѣтчатка, остатки тряпокъ), клей, свободная сѣрнистая кислота, бѣлильная известь, ѣдкое кали, глиноземъ, минеральныя краски; свободный хлоръ, соляная кислота, минеральныя вещества («отяжеляющія»), микроорганизмы.

2) Производство обоевъ: краски (мышьякъ, свинецъ), протравы; остатки бумаги.

3) Производство толя: каменноугольная смола, асфальтъ.

X. Населенныя мѣста.

1) Бани и прачечныя: мыло, щелочи, хлоръ, бензинъ, органическія вещества, микроорганизмы.

2) Больницы: хозяйственные отбросы, отдѣленія и выдѣленія человѣка, болѣзнетворные микроорганизмы, остатки лечебныхъ и обеззараживающихъ средствъ, остатки перевязочныхъ матеріаловъ, разбитая стеклянная посуда, пробки.

3) Города и другіе населенные пункты: хозяйственные, фабричные и человѣческіе отбросы органическаго и минеральнаго происхожденія.

4) Конные заводы, скотные дворы: отбросы животныхъ, волосъ, шерсть, остатки кормовыхъ и подстилочныхъ веществъ: болѣзнетворные микроорганизмы (сибиреязвенные и друг.).

5) Стоянки судовъ и пароходовъ: хозяйственные и человѣческіе отбросы, смазочныя масла, трюмныя воды, балластъ, остатки грузовъ.

VII.

Примѣрная смѣта на оборудованіе небольшой

Названіе предметовъ.	Норма. Размѣръ и количество.
Вѣсы аналитическіе системы Sartorius, чувств. 0,2 миллигр.	до 200 грм.—1.
Разновѣсъ къ нимъ	до 200 грм.—1.
Вѣсы техническіе	до 500 грм.—1.
Разновѣсъ къ нимъ	до 500 грм.—1.
Вѣсы ручные	до 50 грм.—1.
Шкафъ сушильный	13×18×19 сант. мѣд.—1.
Лампа спиртовая Бартеля съ треножникомъ	1.
Кубъ перегонный съ лампой «Грецъ»	1.
Тигель платиновый	28×33 млм., вѣсъ около 15 грм.—1.
Конусъ платиновый для фильтрованія	1.
Проволока платиновая	діам. 0,6 млм.—1 грм.
Термометры химическіе	до 100° Ц.—2, до 250°—1 шкала стекл.
Баня водяная съ треножникомъ	мѣдн., діам. 16 сант., съ постояннымъ уровнемъ воды.
Чашки для выпариванія фарфоровыя	вмѣст. 50, 100, 300 грм. по 3 шт.
Тоже берлинской королевской фабрики	вмѣст. 145 грм.—3.
Ступки фарфоровыя	діам. 7, 10, 15 сант. по 1.
Тигли фарфор. берл. корол. фабрики съ крышкой	вмѣст. 25 и 50 грм. по 3.
Тигли Гуча съ сѣтчатымъ дномъ 38×30 млм.	2.
Трубки съ воронкой и шарикомъ стекл. къ тиглямъ Гуча для фильтрованія, съ резинкой	2.
Треножники желѣзные	18 сант.—2.
Сѣтки азбестовыя	12 сант.—2.
Штативъ для пробирокъ	на 12 шт.—1.
» » фильтрованія	1.
» желѣзный	выс. 70 сант.—1.
Муфты къ нему	2.
Зажимы къ нему	2.
Кольца къ нему	9 сант.—1.
Треугольники желѣзные съ фарфор. трубочками	7 сант.—1.

химической лабораторіи санитарнаго врача.

льная.			Сокращенная.			
Цѣна.			Размѣръ и количество.	Цѣна.		
Марка.	Руб.	Коп.		Марка.	Руб.	Коп.
125,0	—	—	тоже	125,0	—	—
36.0	—	—	до 100 грм.	30,0	—	—
—	20	—	—	—	—	—
—	5	—	—	—	—	—
3,8	—	—	до 500 грм.—1	8,5	—	—
12,0	—	—	тоже желѣзн.—1	6,0	—	—
20,0	—	—	тоже	20,0	—	—
—	40	—	—	—	—	—
—	52	50	тоже	—	52	50
—	2	25	—	—	—	—
—	3	50	тоже	—	3	50
9,5	—	—	до 100° и 250° по 1 шкала бумажн.	3,25	—	—
8,0	—	—	чугунн., 16 сант.	4,5	—	—
3,0	—	—	тоже	3,0	—	—
2,16	—	—	тоже	2,16	—	—
2,2	—	—	тоже	2,2	—	—
3,6	—	—	тоже по 2	2,4	—	—
—	1	—	тоже—1	—	—	50
—	—	60	тоже—1	—	—	30
1,6	—	—	тоже—1	0,8	—	—
0,7	—	—	тоже—1	0,35	—	—
0,8	—	—	тоже	0,8	—	—
2,0	—	—	—	—	—	—
1,8	—	—	тоже	1,8	—	—
1,8	—	—	тоже	1,8	—	—
4,0	—	—	тоже	4,0	—	—
0,8	—	—	тоже	0,8	—	—
0,35	—	—	тоже	0,35	—	—

Названіе предметовъ.	Норма Размѣръ и количество.
Чашки желѣзныя для песочныхъ бань	діам. 10 сант.—1.
Котелокъ желѣзный	1.
Щипцы	никкелиров.—1.
Зажимы Мора	длина 50 млм.—5.
» съ винтомъ	дл. 35, шир. 9 млм.—1.
Щетки для чистки пробирокъ	5.
Бумага фильтровальная шведская	25 листовъ.
» » нѣмецкая	50 листовъ.
Фильтры Шлейхера и Шюлля № 589 въ синей обложкѣ	діам. 11 сант. 100 шт.
» уплотненные	діам. 11 сант. 100 шт.
Пробки каучуковыя	разн. велич. $^1/_4$ фун.
Трубки каучуковыя, красныя	$^1/_2$ фун.
Азбестъ длинноволокн., высшаго качества	100 грм.
» для тиглей Гуча	50 грм.
Приборъ Киппа	вмѣст. 1 литръ—1.
Холодильникъ Либиха	60 сант. дл.—1.
Трубки къ нему	1.
Цилиндры Геннера	1 пара.
Цилиндры для колориметрическаго опредѣленія амміака	6 шт.
Воронка раздѣлительная	въ 100 грм.—1.
Насосъ водяной Кертинга	1.
Ареометры	отъ 0,700 до 1,000—1 и отъ 1,000—2,000—1.
Лактоденсиметръ Кевенна	1.
Лактобутирометръ Маршана	1.
Аппаратъ экстракціонный Сокслета	въ 100 к. с.—2.
Холодильникъ шарообразный къ нему, мѣдно-никкелир.	1.
Колбочки къ нему	2.
Гильзы бумажныя Шлейхера и Шюлля къ нему	10.
Колбы круглодонныя іенскаго стекла	въ 300 к. с.—3.
Дестилляц. приспособленія съ нимъ съ каучук. пробкой	2.
Холодильникъ Либиха	30 сант.—1.

льная.			Сокращенная.			
Цѣна.			Размѣръ и количество.	Цѣна.		
Марка.	Руб.	Коп.		Марка.	Руб.	Коп.
0,4	—	—	тоже	0,4	—	—
—	—	30	тоже	—	—	30
1,6	—	—	желѣзн.—1	1,2	—	—
1,25	—	—	тоже—2	0,5	—	—
0,8	—	—	тоже	0,8	—	—
1,25	—	—	2	0,5	—	—
3,0	—	—	тоже	3,0	—	—
2,25	—	—	—	—	—	—
3,2	—	—	тоже	3,2	—	—
3,2	—	—	—	—	—	—
—	1	50	тоже	—	1	50
—	3	—	тоже	—	3	—
3	—	—	тоже	3	—	—
2,2	—	—	тоже	2,2	—	—
12,0	—	—	тоже	12,0	—	—
2,75	—	—	тоже	2,75	—	—
0,7	—	—	тоже	0,7	—	—
12,5	—	—	—	—	—	—
6,0	—	—	тоже	6,0	—	—
2,25	—	—	тоже	2,25	—	—
10,0	—	—	Насосъ водяной простой системы	—	1	—
4,0	—	—	отъ 0,700 до 2,000—1	4,0	—	—
4,0	—	—	—	—	—	—
3,0	—	—	тоже	3,0	—	—
2,0	—	—	тоже	2,0	—	—
6,5	—	—	тоже—1	3,25	—	—
6,0	—	—	тоже	6,0	—	—
0,6	—	—	тоже	0,6	—	—
2,1	—	—	тоже—5	1,05	—	—
—	—	75	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—
—	2	25	—	—	—	—

Названіе предметовъ.	Норма Размѣръ и количество
Карандаши для писанія на стеклѣ, красный и синій	2.
Эксикаторъ Шейблера	діам. 14 сант.—1.
Пластинки фарфоровыя къ нему	діам. $13^1/_2$ сант.—1.
Чашки стеклянныя, кристаллизаціонныя	діам. $5^1/_2$, $6^1/_2$, $7^1/_2$, 10 сант. по 1 шт.
Воронки стеклянныя	4 сант.—3; 6 и $7^1/_2$ с. по 5; 9, 10 и 14 сант. по 2.
Стаканы химическіе съ носикомъ	гнѣздо въ 8 шт.
» » безъ носика	гнѣздо въ 5 шт.
Шприцы для воды (промывалки)	въ 500 и 1000 грм. по 1.
Колбы плоскодонныя	въ 120, 180, 250, 500 и 1,000 грм. по 3 шт.
Сверла для пробокъ изъ латунныхъ трубокъ	гнѣздо въ 9 шт.
Точилки для нихъ	1.
Щипцы для тигля съ платинов. наконечникомъ	1.
Колбы конич. Эрленмейера	въ 100, 150, 200 и 1000 по 3; въ 50—2 и 350 грм.—4.
» Кьельдаля, для опред. азота съ длинной шейкой . .	въ 120 грм.—3.
Кьельдалев. окислительныя колбы плоскодонныя іенскаго стекла	въ 500 к. с.—3.
Дестилляц. приспособленія къ нимъ съ каучук. пробкой . .	2.
Приспособленія дестилляціон. по Кьельдалю съ каучуковыми пробками	2.
Бюксы	діам. 25 выс. 40 млм. и 50×30 по 4 шт.
Стекла часовыя	діам. 6 и 7 сант. по 2.
» » пришлифованныя	діам. 6 и 7 сант. по 2 пары.
Зажимы къ нимъ	2 шт.
Колбы литровыя безъ пробки	въ 250, 500, 1000 по 1.
» » съ пришлифованными пробками	въ 100 и 250 к. с. по 1, въ 200, 500 и 1000 к. с. по 2 шт.
» съ 2 мѣтками, съ пробками	въ 1000—1.
Пипетки Мора	въ 1 к. с.—3; 5, 10, 25, 50 и 100 к. с. по 2.
» » цилиндрическія, съ дѣленіемъ на $^1/_{10}$ к. с. . .	въ 10 к. с.—2.

льная.			Сокращенная.			
Цѣна.			Размѣръ и количество.	Цѣна.		
Марка.	Руб.	Коп.		Марка.	Руб.	Коп.
1,0	—	—	—	—	—	—
—	1	75	тоже	—	1	75
—	1	20	тоже	—	1	20
—	—	62	тоже	—	—	62
—	2	50	4, 9, 10 и 14 сант. по 2 6 и $7^1/_2$ с. по 4	—	2	18
—	1	—	тоже	—	1	—
—	—	40	—	—	—	—
—	—	95	тоже	—	—	95
—	2	13	тоже	—	2	13
—	2	20	—	—	—	—
—	—	80	—	—	—	—
—	15	—	—	—	—	—
—	2	69	тоже	—	2	69
—	—	45	тоже	—	—	45
—	1	20	тоже	—	1	20
—	1	40	тоже	—	1	40
—	1	60	тоже	—	1	60
5,0	—	—	тоже по 3	3,75	—	—
0,44	—	—	тоже	0,44	—	—
1,7	—	—	тоже по 1 парѣ	0,85	—	—
0,6	—	—	тоже	0,6	—	—
—	1	60	тоже	—	1	60
—	5	20	тоже по 1 шт.	—	3	40
—	1	30	—	—	—	—
—	3	86	тоже	—	3	86
—	1	50	тоже	—	1	50

Названіе предметовъ.	Норма. Размѣръ и количество.
Цилиндры измѣрительные	въ 100 и 1000 к. с. по 1. въ 250 и 500 к. с. по 2
» съ пробкой	въ 500 и 1000 к. с. по 1.
Бюретки Мора съ дѣленіемъ въ $^1/_{10}$ к. с. съ нажимнымъ краномъ	въ 50 к. с.--2.
Бюретки со стеклянным краномъ	въ 50 к. с.—2.
Наконечники для бюретокъ	6.
Трубки Т-образныя, соединительныя	5 сант.—2.
Пробирки	$15 \times 1^1/_2$ сант.—200.
Пикнометры	въ 25 и 50 к. с. по 1.
» съ термометромъ	въ 50 к. с.--1.
Реторты съ тубулусомъ и пробкой и съ притерт. холодильн.	въ 500 грм.—2.
Аллонжи стеклянныя	2.
Стклянки реактивн. съ притерт. пробками	въ 100, 200 и 1000--по 10, 500—5 и 3000—3.
» Вульфа съ 3 отверстіями	въ 250 грм.—2.
» Дрекселя и Тищенко для промыванія газовъ	въ 120 к. с.—3.
Трубки для фильтрованія черезъ азбестъ	2.
Колбы конич. для фильтрованія подъ уменьш. давлен. съ каучук. пробкой	въ 500 грм.—1.
Палочки стеклянныя	1 фунтъ.
Трубки » легкоплавкія	2 фунта.
Трубки Отто для опредѣл. мышьяка	1.
Вата стеклянная	10 грм.
Бусы стеклянныя	$^1/_4$ фунта.
Трубки Петтенкофера для опредѣленія углекислоты	2.
Кали-аппаратъ Гейсслера	2.
Карбацидометръ Вольперта	1.
Склянки матеріальныя въ 6 литровъ	2.
Колпачки резиновые къ нимъ	2.

льная.			Сокращенная.			
Цѣна.			Размѣръ и количество.	Цѣна.		
Марка.	Руб.	Коп.		Марка.	Руб.	Коп.
—	8	10	въ 100, 250 и 500 по 1	—	3	45
—	4	30	въ 500 к. с.—1	—	1	80
—	3	20	въ 30 и 50 к. с. по 1	—	2	70
—	4	50	въ 30 и 50 к. с. по 1	—	4	25
—	—	15	тоже	—	—	15
—	—	10	тоже	—	—	10
—	5	60	тоже	—	5	60
—	—	55	тоже	—	—	55
—	2	50	—	—	—	—
—	6	—	тоже—1	—	3	—
—	—	50	тоже	—	—	50
14,35	—	—	въ 100, 200 и 1000 по 5 шт. 3000—3	7.65	—	-
1,8	—	—	тоже	1,8	—	—
—	1	80	—	—	—	—
0,8	—	—	тоже	0,8	—	—
—	1	20	тоже	—	—	90
—	—	40	тоже	—	—	40
—	1	—	тоже	—	1	-
—	-	40	тоже	—	—	40
—	—	50	тоже	-	—	50
—	—	40	—	—	—	—
—	2	50	тоже	—	2	50
3,0	—	—	1	1,5	—	—
9,5	—	—	—	—	—	—
—	1	20	тоже	—	1	20
—	—	24	тоже	—	—	24

Названіе предметовъ.	Норма Размѣръ и количество
Каучук. пробки къ нимъ съ отверстіемъ	2.
Склянки маленькія (въ 100—120 к. с.) съ каучук. пробкой и со стеклян. палочкой (по Нагорскому)	4.
Мѣхи для нагнетанія воздуха при опредѣленіи углекислоты .	1.
Трубки хлоркальціевыя цилиндрическія съ шаромъ	дл. 15 сант.—4.
» » дугообразныя	дл. 10 сант.—4.
» » » съ притерт. пробками .	дл. 10 сант.—3.

Стоимость оборудованія лабораторіи по нормальной смѣтѣ опредѣляется въ суммѣ и 125 руб. 73 коп.; считая, что 1 марка со всѣми накладными расходами (тамо стоимость *въ рубляхъ* будетъ равна 459 руб. 65 коп. (нормальная смѣта) и 301 руб. раторіи д-мъ С. И. Добросклонскимъ.

льная.			Сокращенная.			
Цѣна.			Размѣръ и количество.	Цѣна.		
Марка.	Руб.	Коп.		Марка.	Руб.	Коп.
—	1	10	тоже	—	1	10
—	—	92	тоже—2	—	—	46
—	2	50	1	—	2	50
—	—	60	2	—	—	30
—	—	60	2	—	—	30
—	1	95	тоже—2	—	1	30

373,85 марки и 235 руб. 31 коп. и по сокращенной смѣтѣ—въ суммѣ 293,5 марокъ женная пошлина, упаковка, пересылка и т. д.) должна обойтись около 60 коп., 33 коп. (сокращенная). Смѣта составлена старш. ассистентомъ Гигіенической лабо-

VIII.

Шрифтъ Снеллена № 1.

Для измѣренія прозрачности воды.

0,1.

Научная санитарная оцѣнка питьевой воды и источ никовъ водоснабженія представляетъ собой одну изъ самыхъ сложныхъ проблемъ санитарной экспертизы.

5 4 1 7 8 3 0 9

1,0.

Научная санитарная оцѣнка питьевой воды и источниковъ водоснабженія представляетъ собой одну изъ самыхъ сложныхъ проблемъ санитарной экспертизы.

5 4 1 7 8 3 0 9

0.1.

Научная санитарная оцѣнка питьевой воды и источниковъ водоснабженія представляетъ собой одну изъ самыхъ сложныхъ проблемъ санитарной экспертизы.

5 4 1 7 8 3 0 9

0,1.

Научная санитарная оцѣнка питьевой воды и источниковъ водоснабженія представляетъ собой одну изъ самыхъ сложныхъ проблемъ санитарной экспертизы.

5 4 1 7 8 3 0 9

VIII.

Шрифтъ Снеллена № 1.

Для измѣренія прозрачности воды.

1,0.

Научная санитарная оцѣнка питьевой воды и источниковъ водоснабженія представляетъ собой одну изъ самыхъ сложныхъ проблемъ санитарной экспертизы.

5 4 1 7 8 3 0 9

1,0.

Научная санитарная оцѣнка питьевой воды и источниковъ водоснабженія представляетъ собой одну изъ самыхъ сложныхъ проблемъ санитарной экспертизы.

5 4 1 7 8 3 0 9

1,0.

Научная санитарная оцѣнка питьевой воды и источниковъ водоснабженія представляетъ собой одну изъ самыхъ сложныхъ проблемъ санитарной экспертизы

5 4 1 7 8 3 0 9

1,0.

Научная санитарная оцѣнка питьевой воды и источниковъ водоснабженія представляетъ собой одну изъ самыхъ сложныхъ проблемъ санитарной экспертизы.

5 4 1 7 8 3 0 9

VIII.

Шрифтъ Снеллена № 1.

Для измѣренія прозрачности воды.

1,0.

Научная санитарная оцѣнка питьевой воды и источниковъ водоснабженія представляетъ собой одну изъ самыхъ сложныхъ проблемъ санитарной экспертизы.

5 4 1 7 8 3 0 9

1,0.

Научная санитарная оцѣнка питьевой воды и источниковъ водоснабженія представляетъ собой одну изъ самыхъ сложныхъ проблемъ санитарной экспертизы.

5 4 1 7 8 3 0 9

1,0.

Научная санитарная оцѣнка питьевой воды и источниковъ водоснабженія представляетъ собой одну изъ самыхъ сложныхъ проблемъ санитарной экспертизы.

5 4 1 7 8 3 0 9

1,0.

Научная санитарная оцѣнка питьевой воды и источниковъ водоснабженія представляетъ собой одну изъ самыхъ сложныхъ проблемъ санитарной экспертизы.

5 4 1 7 8 3 0 9

VIII.

Шрифтъ Снеллена № 1.

Для измѣренія прозрачности воды.

1,0.

Научная санитарная оцѣнка питьевой воды и источниковъ водоснабженія представляетъ собою одну изъ самыхъ сложныхъ проблемъ санитарной экспертизы.

5 4 1 7 8 3 0 9

1,0.

Научная санитарная оцѣнка питьевой воды и источниковъ водоснабженія представляетъ собой одну изъ самыхъ сложныхъ проблемъ санитарной экспертизы.

5 4 1 7 8 3 0 9

1,0.

Научная санитарная оцѣнка питьевой воды и источниковъ водоснабженія представляетъ собою одну изъ самыхъ сложныхъ проблемъ санитарной экспертизы.

5 4 1 7 8 3 0 9

1,0.

Научная санитарная оцѣнка питьевой воды и источниковъ водоснабженія представляетъ собою одну изъ самыхъ сложныхъ проблемъ санитарной экспертизы.

5 4 1 7 8 3 0 9

Указатель цитированныхъ авторовъ.

Предметный указатель.

3—
V